

KfK 5257
Oktober 1993

Tiefenaufgelöste Bestimmung von Schwermetallverbindungen in Schweißrauchpartikeln

M. Lipp
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 5257

Tiefenaufgelöste Bestimmung von
Schwermetallverbindungen in
Schweißrauchpartikeln

Markus Lipp

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Schwermetalle, wie Chrom und Nickel, werden beim Schweißen von Edelstahl in hohem Maße als luftgetragene Partikel emittiert. Verbindungen von Nickel und hexavalentem Chrom sind toxisch und kanzerogen, trivalentes Chrom dagegen ist ungefährlich. Die Tiefenverteilung der Partikelbestandteile spiegelt die Entstehungsmechanismen wieder und bestimmt darüber hinaus die Wirkung der Schadstoffe in den Partikeln. Für die Quantifizierung, Identifizierung und auch Lokalisierung der Schwermetallkomponenten in Schweißrauchpartikeln wurde eine analytische Methode auf der Basis von Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) mit Elektronenstrahlionisation und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ausgearbeitet. Zur Umrechnung zeitaufgelöster Messungen in Tiefenprofile wurden die Tiefenvorschübe verschiedener Schwermetallverbindungen ermittelt. Hieraus wird der Wert für eine schweißrauchtypische Matrix zu $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{s mA}}$ berechnet. Ein für diese Arbeit entwickeltes Computerprogramm erlaubt die schnelle und zuverlässige Signaluordnung von 98 % der Gesamtintensität komplexer SNMS-Spektren. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen aus Signalintensitäten von SNMS-Spektren wurden die Detektionsfaktoren mehrerer Elemente für eine Elektronenenergie von 55 eV bestimmt. Sie unterscheiden sich nur innerhalb einer Zehnerpotenz für die verschiedensten Elemente. Die Nachweisgrenze für Chrom und Nickel beträgt etwa 10 ppm.

Die hier ausgearbeitete chemische Charakterisierung von Chromverbindungen mit SIMS basiert auf den Intensitätsmustern der Sekundärionen CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ . Die 18 untersuchten Chromverbindungen lassen sich damit als oxidische Chrom(III)-Verbindungen, Chrom(VI)-Verbindungen oder Chrom(III)-Salze charakterisieren. Eine sichere Interpretation ist nach Einstellung stationärer Signalverhältnisse ab etwa 7 nm Tiefe möglich. Die Signalmuster von Mischungen verschiedener Chromsalze verhalten sich additiv. Unter Zuhilfenahme der Intensitäten biatomarer Ionen aus Chrom und einem Bindungspartner (Bsp.: KCr^+ bei K_2CrO_4) lassen sich Chromverbindungen, auch in Mischungen, noch in Konzentrationen bis ca. 100 ppm identifizieren. Die Übertragbarkeit dieser Verbindungscharakterisierung auf Manganverbindungen konnte gezeigt werden.

Die Schwermetallkomponenten im Schweißrauch zweier chromhaltiger und einer chromfreien Elektrode wurden charakterisiert. Die Analyse der chromfreien Elektrode diente Kontrollzwecken. Die Korngrößenverteilung des gesammelten Schweißrauches zeigt für alle Elektroden und Schweißspannungen ein Maximum bei 0,35 – 0,81 μm . Der Austausch der Umgebungsluft durch Argon führt zu einer Störung des Partikelwachstums und damit zu einem starken Anstieg der Korngrößen $< 0,35 \mu\text{m}$. Chrom und Nickel sind in den Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ angereichert. Die über die Tiefe gemittelte Konzentration wurde exemplarisch bei ca. 1 μm großen Schweißrauchpartikeln zu ca. 2 Atom% Chrom und 0,4 Atom% Nickel ermittelt. Die Schweißrauchpartikel von allen Elektroden sind von einer kohlenstoffhaltigen Hülle umgeben, in der Eisen gegenüber anderen Schwermetallen abgereichert ist. Chrom im Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC liegt in den äußersten 20 nm vorwiegend als Chrom(III)-Salz und nach einer Übergangsschicht im Kern ab 140 nm nahezu ausschließlich als K_2CrO_4 vor. Bei der Elektrode E 19123 liegt es in den äußersten 10 nm auch vorwiegend als Chrom(III)-Salz und ab 50 nm Tiefe im Kern wiederum als K_2CrO_4 vor. Diese Verbindungsidentifikation wird durch Ergebnisse der Analysen mit Laser-RAMAN Spektroskopie gestützt. Entgegen bisherigen Annahmen zeigen die Ergebnisse, daß das ebenfalls beim Schweißen entstehende Ozon nicht maßgeblich für die Bildung von Chromat im Schweißrauch verantwortlich sein sollte. Die organische Hüllschicht entsteht vermutlich beim Abkühlprozeß durch Kondensation flüchtiger organischer Bestandteile auf den zuerst gebildeten, anorganischen Kern des Partikels.

Depth-resolved Determination of Heavy Metal Components in Welding Fume

Welding of stainless steel causes the emission of fume particles containing large amounts of heavy metals, such as nickel and chromium. All nickel compounds and the hexavalent chromium are toxic and cancerogen, while trivalent chromium is mainly non-hazardous. The depth distribution of the constituents in the particles reflects the mechanism of formation and, moreover, determines the effect of the noxious compounds. Based on Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) an analytical method was developed for quantification, identification and localisation of the heavy metal compounds on and in welding fume particles. The erosion of the sample was performed by sputtering with argon ions. The depth propagation in various heavy metal compounds were measured in order to compute depth-resolved from time-resolved measurements. The mean depth propagation in welding fume particles was determined to be $3 \frac{\text{nm}\cdot\text{cm}^2}{\text{s}\cdot\text{mA}}$. For the reliable and fast signal interpretation a computer program was developed, which allows more than 98% of the total signal intensity to be traced back to their originating species. Detection factors for a number of elements were determined using an electron energy of 55eV to compute the concentration of the elements from the corresponding signal intensities. They vary less than one decade for the most different elements. The detection limits for chromium and nickel was found to be about 10 ppm.

The method for the characterisation of chromium compounds developed in this work uses the intensity pattern of the secondary ions CrO^+ , Cr_2^+ and Cr_2O^+ . 18 different chromium compounds were measured and classified as oxidic chromium(III)-, chromium(VI)-compounds or chromium(III)-salts using this method. The reliable interpretation of the signal intensities requires stationary sputter conditions on the surface of the specimen. For welding fume this has established after erosion of a 7 nm surface layer of the sample. The intensity patterns of different chromium compounds behaves mainly additive. Therefore mixtures of different chromium compounds can be analysed without interference between the different chromium species. The identification of chromium compounds in mixtures down to 100 ppm is achieved considering additionally the signal intensity of diatomic ions generated of chromium and a binding partner. The transferability of this method for manganese compounds was shown.

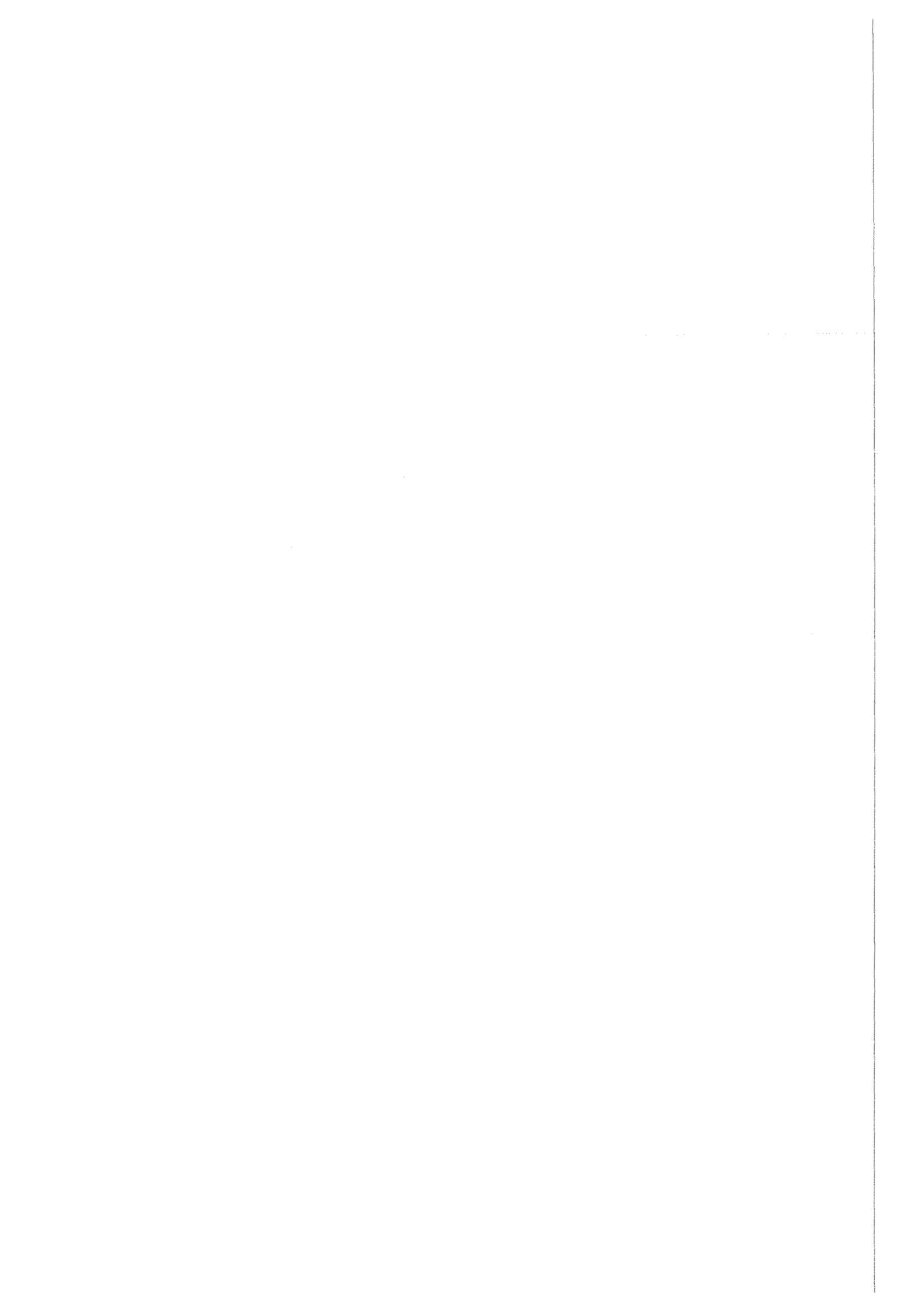
For welding under accurate defined conditions two chromium containing electrodes have been used. The emitted fume was collected by particle size selective deposition in a cascade impactor and afterwards analysed for heavy metal components. Additionally one electrode without chromium was analysed for comparison. The sampled welding fume shows a maximum in particle diameter of 0.35-0.81 μm . Exchanging the surrounding air for argon disturbs the mechanism of particle growth and results in a vast increase of particles with a diameter lower 0.35 μm . The depth-averaged concentration had been determined to be 2% for chromium and 0.4% for nickel in 1 μm particles. Chromium and nickel are enriched in particles < 1 μm . For welding fume particles of all electrodes a carbon containing layer was found in which iron is depleted with respect to other heavy metals. It is assumed that this outer layer is formed by condensation of volatile organic compounds during cooling processes on the previously formed inorganic core of the particles. The welding fume of electrode E 19 9 nC contains chromium as a trivalent chromium salt in the outer 20nm and after a transition phase of 140nm as K_2CrO_4 in the core. Similarly, in the welding fume of electrode E 19123 the outer 10nm contains chromium as trivalent chromium salt and in a depth of more than 50nm as K_2CrO_4 . The identification of compounds was confirmed using Laser-Raman spectroscopy. Contrary to the hitherto assumption the results reveal that ozone, also generated during welding, should not play a significant rule in the formation of chromate in welding fume.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Schweißen als metallurgischer Hochtemperaturprozeß	3
2.1	Grundlagen des Elektroschweißens	3
2.2	Vorgänge im Lichtbogen und Rauchbildung	4
2.3	Eigenschaften von Schweißrauch	5
2.3.1	Morphologie	5
2.3.2	Korngrößenverteilung	6
2.3.3	Chemische Zusammensetzung	6
3	Grundlagen der Analytik	7
3.1	Probennahme von Rauchpartikeln	7
3.2	Überlegungen zur Analytik	8
3.2.1	Auswahl der Sekundärmassenspektrometrie (SNMS, SIMS)	8
3.2.2	Entwicklungsaufgaben	8
3.3	Tiefenaufgelöste Analyse mit Sekundärmassenspektrometrie	10
3.3.1	Einzelpartikelanalyse oder integrale Messung	10
3.3.2	Einfluß der Primärionenstromdichte	10
3.3.3	Mechanismen der Ionenzerstäubung	10
3.3.4	Sputter- oder Zerstäubungsgleichgewicht	12
3.3.5	Tiefenvorschub und Zerstäubungsausbeute	12
3.3.6	Eigenschaften des Erosionsflusses	14
3.3.7	Bildungsmechanismen mehratomiger Sekundärionen	16
3.3.8	Redepositionseffekte	17
3.3.9	Bestimmung der Tiefenvorschübe	17
3.3.10	Elementanalyse mit SNMS	19
3.3.11	Auswahl der verbindungscharakteristischen SIMS-Signale	20
3.3.12	Chemische Speziation mit SIMS in der Literatur	20
3.4	RAMAN-Spektroskopie	21

4	Experimentelles	22
4.1	Modellsubstanzen	22
4.2	Probenpräparation	22
4.3	Planare und partikuläre Standards mit Schichtstruktur	24
4.4	Schweißanlage	24
4.5	Bedingungen der Probennahme	25
4.6	Analysenapparatur	26
4.6.1	Primärionenstrommessung und laterale Homogenität des Beschusses	27
4.6.2	Nachweissystem	27
4.6.3	Rechnersteuerung und Datenbehandlung	30
4.7	Laser-RAMAN Spektroskopie	31
5	Methodisch-analytische Entwicklung	32
5.1	Tiefenvorschub in schweißrauchrelevanten Verbindungen	33
5.1.1	Salzpulver	33
5.1.2	Planare Schichtsysteme	35
5.1.3	Partikuläre Schichtsysteme	35
5.2	Detektionsfaktoren für die Elementquantifizierung mit SNMS	37
5.2.1	Transmission des Massenanalysators	37
5.2.2	Bestimmung der Detektionsfaktoren	37
5.2.3	Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktoren	39
5.2.4	Diskussion	39
5.3	Chemische Speziation mit SIMS	41
5.3.1	Chromcharakterisierung	41
5.3.2	Abhängigkeit der Signale von Analysenbedingungen	41
5.3.3	Modellmischungen Cr(III)—Cr(VI)	50
5.3.4	Erkennung des Bindungspartners	52
5.4	Nachweisgrenzen für SIMS und SNMS	56
5.5	Manganspeziation	56
5.6	Signalidentifikation bei komplexen SNMS- und SIMS- Spektren	57
6	Anwendungen	60
6.1	Schweißrauch von Elektrode E 19 9 nC R23	61
6.1.1	Variation der Schweißspannung	62
6.1.2	Variation der Atmosphäre	64

6.2	Schweißrauch von Elektrode E 19123 Nb 23	66
6.2.1	Variation der Schweißspannung	66
6.2.2	Variation der Atmosphäre	68
6.3	Schweißrauch von Elektrode E 5122 RR6	70
6.3.1	Variation der Schweißspannung	71
6.3.2	Variation der Atmosphäre	71
6.4	Analysen mit Laser-RAMAN-Spektroskopie	73
7	Diskussion	76
7.1	Tiefenvorschub	76
7.2	Elementquantifizierung mit SNMS	76
7.3	Verbindungsanalyse mit SIMS	77
7.4	Schweißrauchanalyse	77
8	Zusammenfassung	81
A	Atomare Ionisationsquerschnitte	90
B	Algorithmus zur Interpretation komplexer Massenspektren	91

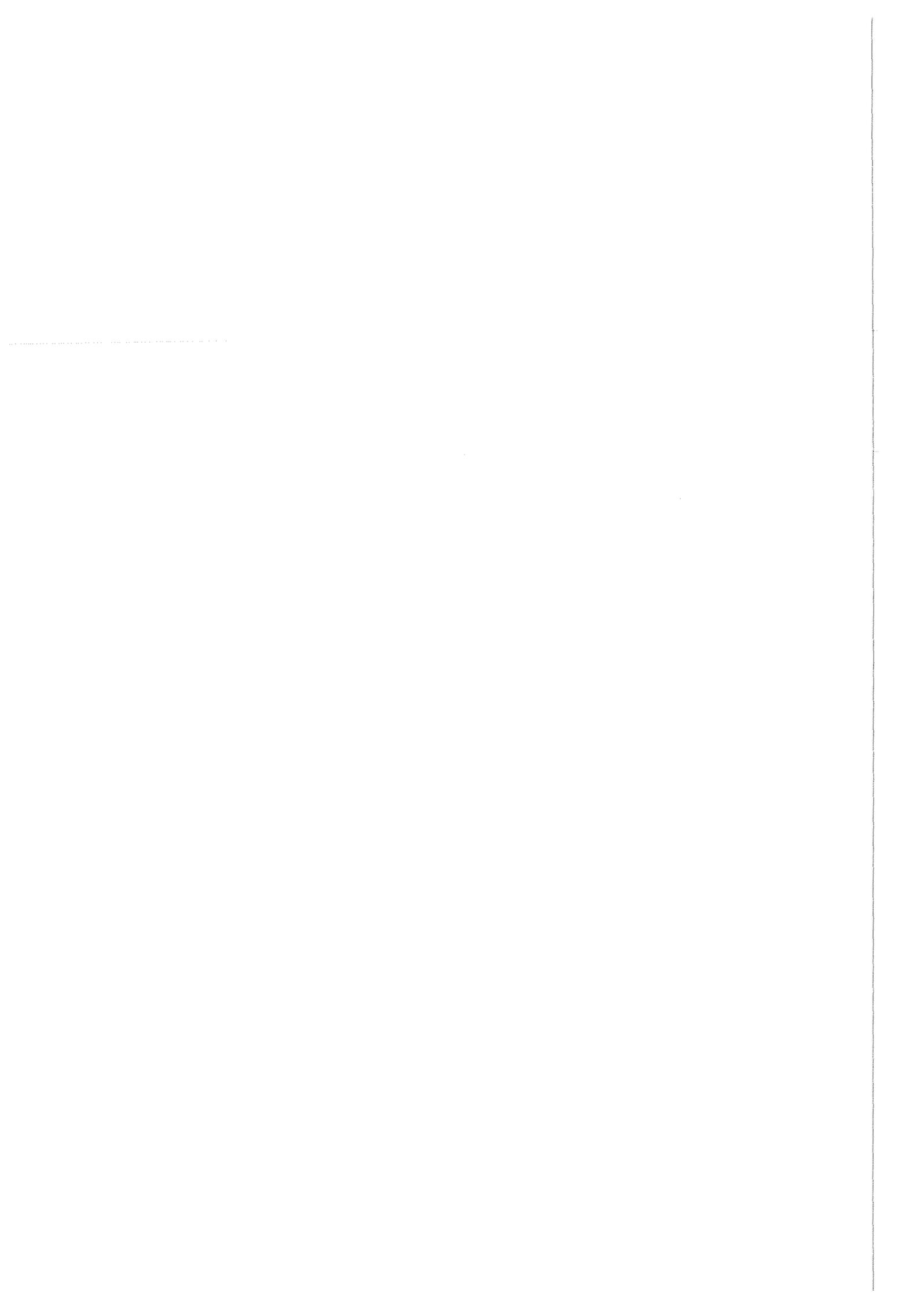


Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Schweißprozeß	4
3.1	Schematische Darstellung der Sekundärmassenspektrometrie	9
3.2	Der Zerstäubungsprozeß	11
3.3	Arten der Zerstäubung	11
3.4	Winkel- und Energieabhängigkeit der Sputterausbeute	15
3.5	Energieverteilung von Atomen und Clustern	15
3.6	Emissionsmechanismen von Clustern	16
4.1	Schematische Darstellung der verwendeten Schweißkammer	25
4.2	Schematische Darstellung des Kaskadenimpaktors	26
4.3	Schematische Darstellung der Analysenapparatur	28
4.4	Schematische Darstellung der Ionenoptik	29
5.1	SNMS-Spektrum von K_2CrO_4	32
5.2	SIMS-Spektrum von K_2CrO_4	33
5.3	Bestimmung des Tiefenvorschubs einer Chromphosphatschicht mit 101 nm Schichtdicke	36
5.4	Massenabhängigkeit der Quadrupoltransmission	38
5.5	Zusammenhang von Detektionsfaktoren und atomaren Ionisationsquerschnitten	40
5.6	Charakterisierung von Chrom mit SIMS-Clustersignalen	42
5.7	Einstellung des Sputtergleichgewichtes bei Chromverbindungen	43
5.8	Energieabhängigkeit von Clustersignalen bei SIMS	44
5.9	Energieabhängigkeit des Verhältnisses von Clusterionen zu atomaren Ionen	45
5.10	Einfluß der Primärionenmasse auf die chemische Speziation	45
5.11	SIMS-Charakterisierung von Chrom bei engem Winkel zwischen Beschuß- und Detektionsrichtung	46
5.12	Korrelation der Stöchiometrie und des normierten CrO^+ -Signals	48

5.13	Intensität der Chromcluster in Abhängigkeit von der Gitterstabilität	50
5.14	Chromspeziation bei einer Mischung von $MnCr_2O_4$ und $BaCrO_4$	51
5.15	Chromspeziation bei einer Mischung von Cr_2O_3 und $Cr_2(SO_4)_3$	51
5.16	Verbindungsspeziation anhand von Mischclustern	52
5.17	Mischcluster bei Modellmischungen	53
5.18	Beeinflussung der Mischcluster durch Verdünnen der Probe	54
5.19	Energieabhängigkeit der normierten Intensitäten des Mischclusters	55
5.20	Speziation von Manganverbindungen	56
5.21	Einstellung des Zerstäubungsgleichgewichtes bei Manganverbindungen	57
6.1	Übersichtsspektrum einer Schweißrauchprobe	61
6.2	Korngrößenverteilung des Schweißrauchs der Elektrode E 19 9 verschweißt unter Normalatmosphäre	62
6.3	Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 U=50 V verschweißt unter Normalatmosphäre	63
6.4	Verbindungsanalyse mit SIMS für Chrom in Schweißrauch der Elektrode E 19 9 U=50 V verschweißt unter Normalatmosphäre	63
6.5	Korngrößenverteilung des Schweißrauchs der Elektrode E 19 9 verschweißt unter Argonatmosphäre	64
6.6	Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	65
6.7	Verbindungsanalyse mit SIMS für Chrom in Schweißrauch der Elektrode E 19 9 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	65
6.8	Korngrößenverteilung des Schweißrauchs der Elektrode E 19123 verschweißt unter Normalatmosphäre	66
6.9	Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 19123 U=60 V verschweißt unter Normalatmosphäre	67
6.10	Verbindungsanalyse mit SIMS für Chrom in Schweißrauch der Elektrode E 19123 U=40 V verschweißt unter Normalatmosphäre	68
6.11	Korngrößenverteilung des Schweißrauchs der Elektrode E 19123 verschweißt unter Argonatmosphäre	69
6.12	Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 19123 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	69
6.13	Verbindungsanalyse mit SIMS für Chrom in Schweißrauch der Elektrode E 19123 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	70
6.14	Korngrößenverteilung des Schweißrauchs der Elektrode E 5122 verschweißt unter Normalatmosphäre	71
6.15	Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 5122 U=40 V verschweißt unter Normalatmosphäre	72

6.16 Korngrößenverteilung des Schweißbrauchs der Elektrode E 5122 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	72
6.17 Elementanalyse mit SNMS für Schweißrauch der Elektrode E 5122 U=60 V verschweißt unter Argonatmosphäre	73
6.18 Laser-RAMAN-Spektren von BaCrO ₄ und Na ₂ CrO ₄	74
6.19 Laser-RAMAN-Spektren von K ₂ CrO ₄ und Schweißrauch	75
B.1 Fließdiagramm der Auswertung von SNMS-Spektren	93



Tabellenverzeichnis

2.1	Richtanalysen von Stabelektroden	3
3.1	Zerstäubungsraten für Oxide und Salze	14
4.1	Verwendete Standardsubstanzen	23
4.2	Standardproben mit Schichtstruktur und partikuläre Standards	24
4.3	Verwendete Schweißelektroden	25
5.1	Signalintensitäten von Kupfer-Pulverproben auf Indium	34
5.2	Sputterausbeuten für Chrom bei K_2CrO_4	34
5.3	Tiefenvorschübe für planare Schichten	36
5.4	Tiefenvorschübe bei partikulären Schichtsystemen	36
5.5	Relative Elementdetektionsfaktoren auf Chrom bezogen	38
5.6	Relative Sauerstoffdetektionsfaktoren auf Chrom bezogen	39
5.7	Heterogene Gemische für Verbindungsspeziation mit Mischclustern	53
6.1	Tiefengemittelte Elementzusammensetzung einer Schweißrauchprobe	61
7.1	Vergleich der Schichtstruktur im Schweißrauch der Elektroden E 19 9 und E 19123	79
7.2	Vergleich der Schichtstruktur im Schweißrauch für E 19123 verschweißt unter Normal- und Argonatmosphäre	80
A.1	Atomare Ionisationsquerschnitte nach LOTZ für eine Elektronenenergie von 55 eV auf Chrom normiert	90

Kapitel 1

Einleitung

Schwermetalle, insbesondere Chrom und Nickel, bilden eine Klasse von Elementen mit häufig hohem physiologischen Risikopotential, die in Form luftgetragener Mikropartikel erheblich zur Gesamtbelastung der Umwelt mit Schadstoffen beiträgt. Die Toxizität und Karzinogenität von Chrom wird durch dessen Oxidationszustand bestimmt. Chrom(VI)-Verbindungen sind toxische, stark krebserregende Substanzen, wohingegen kein nennenswertes Gefährdungspotential von Chrom(III)-Verbindungen ausgeht [1]. Nach einer Studie für fünf amerikanische Städte waren 17% aller Krebsfälle auf anthropogenes, partikuläres Chrom(VI) zurückzuführen [2]. Darüber hinaus entscheidet neben der Oxidationsstufe auch die Löslichkeit und damit das Kation der Chromate und Dichromate über die Toxizität und Karzinogenität von Chromaten [3, 4, 5]. Eine Verbindungsspeziation und -identifikation der Inhaltsstoffe von Schweißrauch war bislang nur unzureichend durchführbar [6].

Besonders an Arbeitsplätzen, an denen chromhaltige Materialien bei hohen Temperaturen verarbeitet werden, entstehen große, physiologisch bedenkliche Mengen von lungengängigen, chromhaltigen Rauchpartikeln [7, 8]. Hierbei stehen Arbeitsplätze der Schweißtechnik im Vordergrund, da in industrialisierten Ländern bis zu 3% der Gesamtarbeitskraft [9] in schweißtechnische Arbeitsvorgänge eingebunden sind. Über die Hälfte aller Schweißarbeiten [10, 11] werden mit Elektro- oder Lichtbogenschweißverfahren ausgeführt. Unter den Schweißverfahren zeichnet sich das Lichtbogenschweißen durch seine einfache Anwendung aus, die jedoch mit einer besonders hohen Rauchentwicklung verbunden ist [7, 12, 13, 14, 15, 16]. Bei der Verarbeitung von hochlegierten Stählen werden Schwermetalle mit hohem physiologischen Gefährdungspotential wie Chrom [16, 17], Nickel [13, 14, 18] und Barium [19, 20] emittiert. Eine Reihe anderer Metalle, die ein geringeres Gefährdungspotential aufweisen, wie Mangan [21] und Aluminium [22], sind in meist höherer Konzentration im Schweißrauch zu finden. Passive Schutzmaßnahmen, wie das Absaugen von Schweißrauch, sind in vielen Fällen nicht möglich [23] oder werden selten benutzt [24]. Hierdurch wird bei den Arbeitsplätzen in 48% aller Fälle der zulässige Schwellenwert, die technische Richtkonzentration (TRK-Wert), überschritten [25].

Die Entstehungsmechanismen des Schweißrauches verursachen eine Schichtstruktur der Teilchen [26] und eine Anreicherung der toxischen Substanzen in kleinen lungengängigen Teilchen [8, 27]. Zur vollständigen Charakterisierung der Schweißrauchpartikel ist da-

mit der Einsatz oberflächenanalytischer Nachweisverfahren sowie eine gröbenseparierende Sammelmethode notwendig. Somit war eine Analysenmethode zu entwickeln, die Aussagen über Art, Menge sowie Tiefenverteilung der vorliegenden Schwermetallverbindungen ermöglicht. Die vorliegende Arbeit zeigt wie dynamische Sekundärmassenspektrometrie zur Lösung der analytischen Fragestellung eingesetzt werden kann. Der exemplarische Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei der tiefenaufgelösten Bestimmung von Chrom und Nickel. Hierbei ist für Chrom eine chemische Speziation auf der Basis von Sekundärionen ausgearbeitet und angewandt worden.

Kapitel 2

Schweißen als metallurgischer Hochtemperaturprozeß

2.1 Grundlagen des Elektroschweißens

Das Elektroschweißen wird als Verbindungsschweißen zum Verbinden von Werkstücken und als Auftragsschweißen zum Aufbringen von Material eingesetzt. Ein Schema des Schweißprozesses gibt Abbildung 2.1 wieder. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes bildet sich ein Lichtbogen zwischen Schweißgut und Elektrodenspitze aus. Durch die hohen Temperaturen von ca. 4000 K im Lichtbogen schmilzt Elektrodenmaterial ab, wird im elektrischen Feld auf das Schweißgut beschleunigt und dort deponiert. Verdampfendes Elektrodenmaterial kondensiert außerhalb des Lichtbogens und bildet Schweißrauch. Auf dem Schweißgut entsteht ein kleiner See an aufgebrachtem Elektrodenmaterial, der beim Erstarren die Naht abdeckt und die Werkstücke miteinander verbindet bzw. die gewünschte Deposition von Material darstellt [28]. Hohe Haltbarkeit der Schweißnaht erfordert die Stabilität des Lichtbogens und die Vermeidung von An- oder Abreicherung einzelner Legierungsbestandteile.

Der Kerndraht der Elektrode ist beim Lichtbogenschweißen mit einer Hülle aus Oxiden, Carbonaten und Fluoriden [19, 30] umgeben. Diese hat die Aufgabe die Atmosphäre um

Saurer Typ	Rutiltyp	Basischer Typ
Magnetit Fe_3O_4 50%	Rutil TiO_2 45%	Flußspat CaF_2 45%
Quarz SiO_2 20%	Magnetit Fe_3O_4 10%	Quarz SiO_2 10%
Kalkspat CaCO_3 10%	Quarz SiO_2 20%	Kalkspat CaCO_3 40%
Fe-Mn 15%	Kalkspat CaCO_3 10%	Fe-Mn 5%
Wasserglas	Fe-Mn 15%	Wasserglas
	Wasserglas	

Tabelle 2.1: Richtanalysen von Stabelektroden (aus [31])

den Lichtbogen zu kontrollieren und somit den Lichtbogen zu stabilisieren. Ferner wird

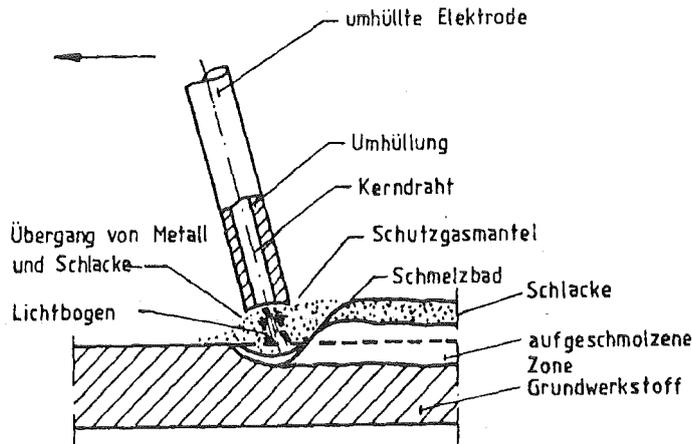


Abbildung 2.1: Der Schweißprozeß (aus [29])

die Bildung einer leicht abzulösenden Schlacke angestrebt. Gemäß der Hauptzusammensetzung ihres Hüllmaterials können die gebräuchlichsten Elektroden in saure, Rutil- und kalkbasierte Elektroden unterschieden werden. Tabelle 2.1 gibt eine Gegenüberstellung der Hauptbestandteile der Umhüllung von Stabelektroden des sauren, Rutil- und des basischen Typs wieder [31]. Industriell werden überwiegend Elektroden des Rutiltyps eingesetzt [28, 31], daher wurden in der vorliegenden Arbeit nur diese Elektroden untersucht.

2.2 Vorgänge im Lichtbogen und Rauchbildung

Der Materialübergang innerhalb des Lichtbogens erfolgt vorwiegend durch Tröpfchen [32]. Sie werden an der Elektrodenspitze, dem Ort der höchsten Temperatur im Lichtbogen [12], gebildet. Die Tröpfchen lösen sich je nach Schweißbedingungen in verschiedener Größe und durch unterschiedliche Mechanismen ab [33] und werden auf dem Schweißgut deponiert.

Rauch entsteht durch Kondensation verdampften oder als Tröpfchen emittierten, nicht auf dem Schweißgut niedergeschlagenen Elektrodenmaterials. Einschlüsse im Kerndraht der Elektrode können kleine Explosionen des Kerndrahtes verursachen. Dabei entstehen Tröpfchen die meist außerhalb des Gasmantels, der sich durch die Zersetzung der Elektrodenschleife bildet, verbrennen oder verdampfen. Die nachfolgende Kondensation der Reaktionsprodukte (überwiegend Metalloxide) trägt erheblich zur Bildung von Schweißrauch bei [34]. Die Metalloxide besitzen meist einen höheren Dampfdruck als die entsprechenden Metalle und bilden somit mehr Rauch. Die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt also stark die Bildung von Schweißrauch wegen der, durch Oxidation verstärkten Verdampfung und der nachfolgenden Kondensation der Reaktionsprodukte [12]. Durch diesen Verdampfungsmechanismus werden beim Verschweißen chromhaltiger Elektroden die sechswertigen und damit kanzerogenen Chromate und Dichromate in großen Mengen emittiert. Es wer-

den also quantitativ bedenkliche Mengen an Schwermetallen emittiert und darüber hinaus auch noch in physiologisch gefährlicher Form. Sukzessive Kondensations- und Reaktionsprozesse lassen heterogene Partikel im Schweißrauch erwarten, die eine Tiefenstruktur aufweisen.

Die Zersetzung des Hüllmaterials setzt zwar zusätzlich große Mengen an z.T. giftigen Gasen wie CO_2 , O_3 , Stickoxiden und Methan [15, 35] frei, die Emission partikulären Materials weist aber ein höheres Gefährdungspotential auf [32].

2.3 Eigenschaften von Schweißrauch

Chemische und physikalische Eigenschaften des Schweißrauches werden von der Zusammensetzung der Elektrode bestimmt [17]. Die Menge des sich bildenden Rauches ist proportional zur eingesetzten Energie und beträgt einige Gewichts-% der aufgebrachten Materialmenge [15]. Die je eingesetzter Energie entstehende Rauchmenge bewegt sich zwischen $0,8 \frac{\text{mg}}{\text{kJ}}$ für Rutilelektroden und $1,7 \frac{\text{mg}}{\text{kJ}}$ für kalkbasiische Elektroden [15]. Zahlreiche Arbeiten geben die Abhängigkeit der Emissionsrate von Schweißverfahren, Elektrodentyp, Spannung, Strom und Schweißgeschwindigkeit u.a. wieder [7, 8, 13, 14, 15, 16, 36, 37, 38]. Die Elektrodenhülle zersetzt sich während des Abbrandes der Elektrode zu Gasen und partikulärem Material. Bis zu 15% der Elektrodenhülle werden als Rauch oder Aerosol gesammelt [23].

2.3.1 Morphologie

Schweißrauch besteht aus globulären Teilchen, die überwiegend zu größeren Aggregaten agglomerieren [7, 9, 39, 40]. Die physiologische Wirkung einer Substanz wird entscheidend durch die Dauer und Art des Kontaktes mit dem Organismus bestimmt. Werden Stoffe im Nasen-, Rachen- oder Bronchialraum abgeschieden, so werden sie entweder herausgefiltriert oder die Ciliarbewegung der Flimmerhaare transportiert die Stoffe aus dem Körper. Lungengängige Teilchen werden hingegen erst im alveolären Raum abgeschieden. Im allgemeinen sind dies alle Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser von $\lesssim 1 \mu\text{m}$ [37]. Diese Teilchen werden vom Körper inkorporiert und über die Blutbahn und Niere ausgeschieden. Sie erfahren somit eine intensive und lange Wechselwirkung mit Körperflüssigkeiten.

Schweißrauchpartikel können Änderungen in ihrer Morphologie allein durch Brown'sche Molekularbewegung [41], aber auch durch Feuchtigkeit erfahren. Durch Feuchtigkeitsaufnahme im Atemtrakt können sie quellen. Diese Volumenzunahme verringert ihre Inkorporation. Filamentartige Strukturen kollabieren jedoch auch zu globulären Teilchen und erfahren dann durch den verkleinerten aerodynamischen Durchmesser eine verbesserte Respiration [42]. Beide Prozesse führen zu anderen physiologischen Wirkungen im Vergleich zum originären Material. Die Wechselwirkung der Partikel mit der Luftfeuchtigkeit wird durch die Hydrophilie der chemischen Verbindungen auf der Partikeloberfläche bestimmt. Auch aus diesem Grund ist eine detaillierte Charakterisierung der Partikel durch eine tiefenaufgelöste chemische Speziation wichtig.

2.3.2 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung ist bimodal, mit einem Maximum bei $0,2 - 0,5 \mu m$ und einem zweiten bei ca. $5 \mu m$. Das Minimum liegt bei $1 - 2 \mu m$ [8, 37, 43]. Die zwei diskreten Maxima entstehen durch unterschiedliche Bildungsmechanismen des Schweißrauches. Die Aerosolteilchen $< 1 \mu m$ werden durch einen Nukleations- und Akkumulationsmechanismus gebildet. Hierbei kondensiert Metalldampf zu sehr kleinen Tröpfchen, die sich sofort zu größeren Agglomeraten (Durchmesser $\approx 0,2 \mu m$) zusammenballen. Aerosolteilchen mit ungefähr $5 \mu m$ Durchmesser werden durch mechanische Prozesse, wie Tröpfchenbildung beim Platzen von Blasen, verursacht. Der Einsatz einer größenselektiven Probennahme erlaubt eine Vortrennung dieser beiden, auch chemisch unterschiedlichen Partikel. So sind in Verbindung mit der chemischen Speziation der Elemente in den einzelnen Korngrößenfraktionen auch Aussagen über die Bildungsmechanismen der Verbindungen möglich.

2.3.3 Chemische Zusammensetzung

Beim Verschweißen von Rutil-umhüllten Stabelektroden entsteht Schweißrauch, der im wesentlichen die Elemente O, Ca, K, Fe, Cr, Si, Mn und Ni enthält. In zahlreichen Arbeiten wurde der Einfluß der angelegten Spannung, des benötigten Stromes und die Auswirkung des Einsatzes verschiedener Elektroden auf die Elementzusammensetzung des Schweißrauches beim Lichtbogenschweißen untersucht [7, 11, 13, 14, 16, 17, 39, 40]. An Verbindungen wurden bislang Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, K_2CO_3 , K_2CrO_4 , Fe_3O_4 und $FeCr_2O_4$ [11, 21, 36, 44, 45, 46] identifiziert. Über die Tiefenverteilung der Elemente oder ihrer Verbindungen sind keine Informationen bekannt. Die Notwendigkeit der gleichzeitigen Bestimmung der Verteilung einer Spezies und deren möglichst exakte chemische Spezifikation ist durch das meist gleichzeitige Vorliegen des weitgehend ungefährlichen Cr(III) und des kanzerogenen und toxischen Cr(VI) gegeben. Der Einsatz chemisch spezifizierender und gleichzeitig tiefenauflösender Analytik soll Aussagen über die Entstehungsmechanismen und die Wechselwirkung mit der Umwelt eines Aerosols ermöglichen.

Kapitel 3

Grundlagen der Analytik

Im folgenden sollen die Auswahlkriterien und Prinzipien der verwendeten Probennahmetechnik und Analysenmethode näher erläutert werden.

3.1 Probennahme von Rauchpartikeln

Die zwei verschiedenen Entstehungsmechanismen für Schweißrauchpartikel, s. Kapitel 2.3, erzeugen Teilchen unterschiedlicher Größe. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung kann somit den Anteil der unterschiedlichen Bildungsmechanismen zur Rauchentwicklung aufzeigen. Durch die verschiedenen Prozesse haben die einzelnen Korngrößenfraktionen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Darüber hinaus wird die Interpretation der Analyseergebnisse durch die Vortrennung in relativ kleine Fraktionen wesentlich erleichtert.

Durch den Einsatz eines Kaskadenimpaktors wurde der Schweißrauch in einzelnen Korngrößenfraktionen gesammelt. Das Prinzip eines solchen Impaktors ist in Abbildung 4.2, Seite 26 dargestellt. Er ist aus einer Reihe aufeinanderfolgender Impaktorstufen aufgebaut. Der mit Partikeln beladene Luftstrom wird durch eine Düse beschleunigt, hinter der sich in geringem Abstand eine Prallplatte befindet. Der Gasstrom umströmt die Prallplatte, die Partikel folgen ihm jedoch nicht trägheitslos. Sie werden in Abhängigkeit ihrer Trägheit auf den Prallplatten der einzelnen Stufen deponiert. Der für die Abscheidung charakteristische Trägheitsparameter ϕ_p (die STOKES-Zahl) ist proportional dem Quadrat des Teilchendurchmessers und direkt proportional zu der Dichte der Teilchen [47]:

$$\phi_p \sim \frac{d_p^2 \cdot \rho_p \cdot U_g}{18 \cdot \eta_g \cdot W_g} \quad (3.1)$$

d_p : Partikeldurchmesser

ρ_p : Dichte der Partikel

U_g : Geschwindigkeit des Gases

η_g : Zähigkeit des Gases

W_g : Weite der Düsen

Die Geschwindigkeit des Gasstroms auf einer Stufe wird durch die Größe der Düse und dem Abstand zwischen Düse und Prallplatte festgelegt. Die Abtrennung der ganz kleinen Partikel in den letzten Impaktorstufen erfolgt bei Unterdruck. Die Düsengröße ist auf diesen Stufen so klein, daß die Teilchen auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt werden. Die beim Aufprall freiwerdende Energie ist dadurch so hoch, daß die Morphologie der abgeschiedenen Partikel verändert werden kann.

3.2 Überlegungen zur Analytik

3.2.1 Auswahl der Sekundärmassenspektrometrie (SNMS, SIMS)

Naßchemische Verfahren erlauben keine orts aufgelöste Verbindungscharakterisierung. Dies kann nur durch Analyse der Oberfläche in Kombination mit einem materialabtragenden Prozeß erreicht werden. Ein kontrollierbarer Abtrag auf atomarer Ebene wird durch den Ionenbeschuß der Probe gewährleistet. Die hierdurch erreichbare Tiefenauflösung beträgt wenige Atomlagen und ist prinzipiell nur durch die mittlere freie Weglänge der Atome im Festkörper begrenzt.

Unter den oberflächenanalytischen Methoden sind elektronenspektrometrische Verfahren wie ESCA mit einer Nachweisgrenze von ca. 1 % [48] zu unempfindlich für die Schwermetallcharakterisierung. Mehr noch, diese Verfahren analysieren nur die Zusammensetzung der Probenoberfläche. Durch den Ionenbeschuß werden jedoch hexavalente Chromverbindungen in der Probenoberfläche zu trivalenten reduziert [11, 49] und die Charakterisierung dadurch sehr erschwert. Desweiteren scheint eine Charakterisierung von Verbindungen im unteren Konzentrationsbereich auch durch Überlagerungen [50, 51] nicht möglich zu sein.

Massenspektrometrische Methoden, in Verbindung mit Ionenbeschuß der Probe, analysieren die von der Probe emittierten Teilchen, die Sekundärteilchen. Die Analyse der neutralen Sekundärteilchen bezeichnet man als SekundärNeutralteilchenMassenspektrometrie (SNMS). Vor ihrer massenspektrometrischen Analyse müssen diese Teilchen nachionisiert werden. Die Intensitätsverhältnisse der Neutralteilchen können über den sogenannten Detektionsfaktor direkt in Konzentrationsverhältnisse umgerechnet werden. Dies erlaubt eine tiefenaufgelöste Elementanalyse der Probe, bietet jedoch keine Möglichkeit der Verbindungscharakterisierung. Jene wird allerdings durch die Analyse der ionischen Sekundärteilchen, der SekundärIonenMassenspektrometrie (SIMS) gewährleistet. Der Fluß der zerstäubten Ionen beinhaltet einen erheblichen Teil mehratomiger Teilchen, sogenannter Cluster. Aus Art und Intensität dieser molekularen Gebilde kann auf Verbindungsinformationen zurückgeschlossen werden. Der Begriff Sekundärmassenspektrometrie wird als Oberbegriff für beide Methoden benutzt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben.

3.2.2 Entwicklungsaufgaben

Das Verhalten chrom- und nickelhaltiger Salze unter Ionenbeschuß von so hoher Dichte, daß substantieller Probenabtrag erfolgt, ist nur wenig bekannt. Daher waren zunächst

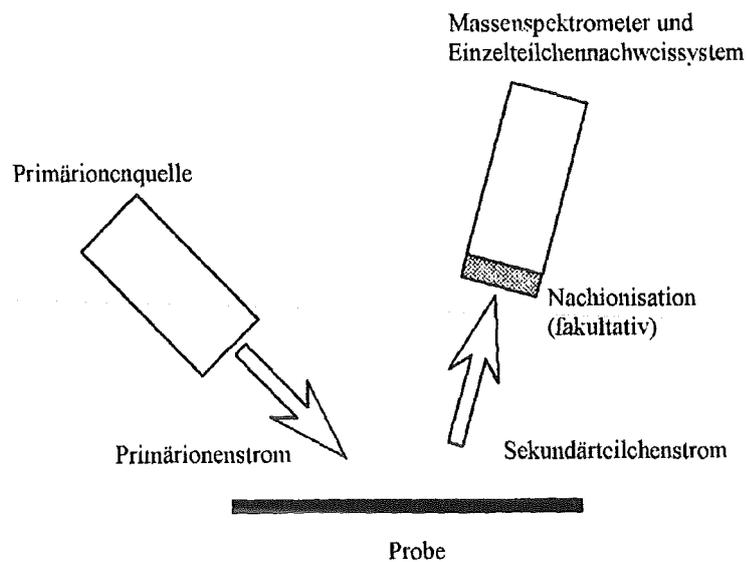


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Sekundärmasenspektrometrie

einige grundsätzliche Fragen zu bearbeiten:

- für SNMS
 - Wie groß sind die Detektionsfaktoren für Chrom, Nickel und Matrixelemente?
 - Wie groß ist die Matrixabhängigkeit bei der Elementquantifizierung?
- für SIMS
 - Welche Sekundärionen lassen sich unter Analysenbedingungen detektieren und welche können zur Unterscheidung einzelner Verbindungen herangezogen werden?
 - Nach welcher Zerstäubungszeit ist ein stationärer Zustand und damit zeitlich stabile Signalverhältnisse erreicht?
 - Sind die Signale auch in Mischungen aussagekräftig?
- für beide
 - Wie groß ist der Tiefenvorschub?
 - Wie groß ist die Verbindungsabhängigkeit des Tiefenvorschubes?
 - Welche Tiefenauflösung kann erzielt werden?

3.3 Tiefenaufgelöste Analyse mit Sekundärmassenspektrometrie

3.3.1 Einzelpartikelanalyse oder integrale Messung

Für die Analyse partikulären Materials sind zwei Wege möglich: die integrale Messung vieler Partikel oder die Messung von Einzelpartikeln. Die Messung von Einzelpartikeln läßt aufgrund des geringen Probenvolumens nur eine Bestimmung der Haupt- und evtl. der Nebenbestandteile zu. Die toxikologisch bedenklichen Stoffe kommen in Schweißrauch jedoch nur als Nebenbestandteile und meist sogar nur in Spuren vor. Die Bestimmung der Spurenbestandteile ist daher aus Gründen der Empfindlichkeit nur bei der simultanen Messung vieler gleichförmiger Partikel möglich. Das Verhalten partikulären Probenmaterials bei der simultanen, integralen Bestimmung der Schichtstruktur der Probe wurde an Standardproben untersucht, welche eine enge Größenverteilung und einen wohldefinierten schichtförmigen Wechsel in ihrer chemischen Zusammensetzung aufwiesen.

3.3.2 Einfluß der Primärionenstromdichte

In Abhängigkeit der Größe des auf die Probe treffenden Primärionenflusses werden zwei Beschuß-Modi unterschieden, die statische und die dynamische Arbeitsweise.

Statische Beschußbedingungen: zur ausschließlichen Analyse der obersten Atomlage. Die geringe Flußdichte an Primärionen schädigt die Probenoberfläche wenig (<1 %) [52], jedes Primärion trifft auf eine noch unbeeinflusste Oberfläche. Von der Probe wird ein großer Anteil hochmolekularer Cluster emittiert.

Dynamische Beschußbedingungen: zur tiefenaufgelösten Analyse der Probe. Die Flußdichte der Primärionen wird so eingestellt, daß substantieller Probenabtrag einsetzt. Nach der Ausbildung stationärer Verhältnisse im Zerstäubungsgleichgewicht trifft kein Primärion auf unbeeinflusste Probenoberfläche. Atome und Cluster aus wenigen Atomen überwiegen im Erosionsfluß.

Die tiefenaufgelöste chemische Speziation ist daher auf die Auswertung der kleinen Cluster angewiesen.

3.3.3 Mechanismen der Ionenzerstäubung

Wird eine Probe mit Ionen genügend hoher Energie beschossen, so werden durch Stoßprozesse Sekundärteilchen emittiert. Die Art der Stoßprozesse wird durch die Energie der Primärteilchen und dem Quotienten der Massen von Primärteilchen und Probenatomen bestimmt. Sekundärteilchen lösen sich dann von der Oberfläche ab, wenn ein durch Stoßprozesse dieser Art übertragener Impuls in Richtung der Oberflächennormale größer

als die Oberflächenbindungsenergie ist. Als Sekundärteilchen werden Ionen, Neutralteilchen, Elektronen und Photonen emittiert. Der Zerstäubungsmechanismus, der ionenstoßinduzierte Materialabtrag, auch Sputterprozeß genannt, ist schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt. Zur Erzeugung der Primärionen wurden im vorliegenden Fall Argon und Xenon verwendet.

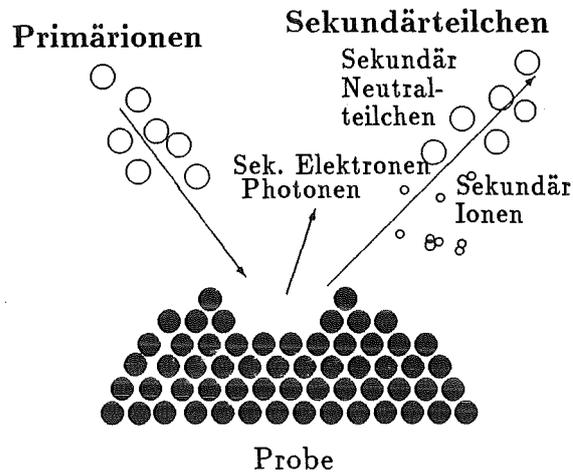


Abbildung 3.2: Der Zerstäubungsprozeß

Je nach Energie und Masse der verwendeten Primärteilchen können nach SIGMUND [53] zwei Stoßbereiche (s. Abb. 3.3) klassifiziert werden:

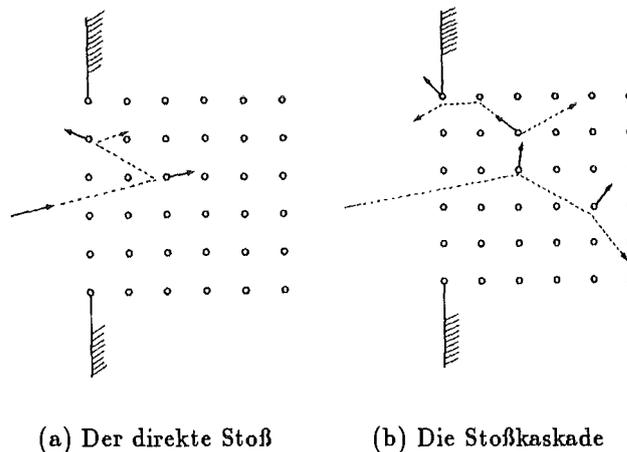


Abbildung 3.3: Die Stoßbereiche (aus [53])

Direkter Stoß ("single-knockon regime") In einem Primärenergiebereich zwischen wenigen eV und etwa 1 keV, die Energiegrenze variiert jedoch mit dem Massenverhältnis

von Projektil und Probenatomen, besitzen nur die direkt gestoßenen Teilchen eine zur Ablösung von der Probenoberfläche ausreichend hohe Energie. Das Target wird meist nur in einem flachen Bereich an der Oberfläche geschädigt.

Lineare Kaskade ("linear-cascade regime") In einem Primärenergiebereich zwischen wenigen keV und 1 MeV, bei kleinen bis mittleren Primärteilchenmassen, findet eine Anregung des Festkörpers über sogenannte Stoßkaskaden statt. Hierbei ist die bei dem Stoß zwischen Primärteilchen und Targetatom übertragene Energie so groß, daß das deplazierte Probenatom seinerseits durch Stoßvorgänge Teilchen von ihrem ursprünglichen Gitterplatz verdrängen kann. Von der Probe abgelöste Teilchen wurden überwiegend durch Sekundärstöße angeregt. Entlang des Projektilweges und den Wegen der zuerst mobilisierten Probenatome werden eine große Anzahl an Atomen im Festkörper aus ihrer Ruhelage gestoßen. Das unmittelbar unter der Oberfläche liegende Probenvolumen ist also stärker geschädigt.

Bei den gewählten experimentellen Bedingungen wird die Probe überwiegend unter Ausbildung einer Kaskade zerstäubt.

3.3.4 Sputter- oder Zerstäubungsgleichgewicht

Die durch den Beschuß verursachten chemischen und morphologischen Veränderungen der Probenoberfläche führen zur Ausbildung der sogenannten "veränderten Schicht" ("altered layer" [54]). Ihre Zusammensetzung entspricht bei mehrkomponentigen Systemen meist nicht der einer unbeeinflussten Probenoberfläche. Häufig werden die leichteren Komponenten bevorzugt zerstäubt, so daß die schwereren Komponenten des Systems in der Oberfläche angereichert werden. Der stationäre Zustand, das sogenannte Sputtergleichgewicht, stellt sich nach dem Abtrag einer Schicht ein, die etwa doppelt so dick wie die Eindringtiefe ist. Unter stationären Verhältnissen entspricht die Gesamtzusammensetzung des Erosionsflusses aus Gründen der Massenerhaltung der Zusammensetzung der Proben-schicht, die sich unterhalb der "veränderten" Schicht befindet; d.h. die Zusammensetzung des abgetragenen Materials entspricht der Probenzusammensetzung.

3.3.5 Tiefenvorschub und Zerstäubungsausbeute

Der Tiefenvorschub \dot{z} dient zur Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenachse. Er kann mit Gleichung 3.2 aus der Zerstäubungsausbeute Y berechnet werden. Hierbei unterscheidet man

Gesamtzerstäubungsausbeute Y_{tot} Sie entspricht der Zahl der insgesamt je Primärteilchen von der Probe emittierten Atome. Hierbei wird weder die Masse noch die Ladung der Sekundärteilchen berücksichtigt.

Partielle Sputterausbeute Y_X In einem Multikomponentensystem entspricht sie der Zahl der je Primärteilchen zerstäubten Atome eines Elementes X. Es gilt $Y_{tot} = \sum_i Y_i$ oder $Y_{tot} \cdot c_i = Y_i$ mit $\sum_i c_i = 1$

Aus der Sputterausbeute läßt sich der Tiefenvorschub für eine bestimmte Verbindung in nm/s errechnen. Es gilt hierfür:

$$\dot{z} = \frac{Y_{tot}/\nu \cdot i_P \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot e \cdot \zeta_F} \quad (3.2)$$

\dot{z}	Tiefenvorschub [nm/s]
Y_{tot}	Gesamtsputterausbeute des Analyten [Atome/Projektil]
ν	Anzahl der Atome einer stöchiometrischen Einheit
i_P	Primärionenstrom [A/cm^2]
M	Molgewicht [g/Mol]
ρ	Dichte [g/cm^3]
N_A	Avogadrokonstante [$6,023 \cdot 10^{23} Mol^{-1}$]
e	Elementarladung [$1,602 \cdot 10^{-19} As$]
ζ_F	Formfaktor, s. Text

Der Formfaktor ζ_F beschreibt das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche und ihrer Projektion auf eine Fläche senkrecht zur Beschußrichtung. Setzt sich die Oberfläche aus lauter Halbkugeln zusammen, so folgt aus einfachen geometrischen Überlegungen für den Formfaktor ein Wert von 2. Bei einer statistischen Anordnung einer großen Anzahl Pulverkörner wird angenommen, daß sich die Zunahme der Probenoberfläche nach dem einfach zu berechnenden Halbkugelmodell erklärt. Es wird daher ein Formfaktor von 2 eingesetzt.

Auch der Tiefenvorschub zeigt eine gewisse Matrixabhängigkeit. Sie manifestiert sich in Gleichung 3.2 in zwei Variablen, zum einen in der materialabhängigen Sputterausbeute Y , zum anderen in dem Quotient aus Molgewicht M und Dichte ρ . Ein Überblick über die in der Literatur angegebenen Zerstäubungsraten für Oxide mit planarer Oberfläche wird in Tabelle 3.1 gegeben. Die Zerstäubungsraten für planare Systeme können nicht ohne Korrektur auf pulverförmige Proben übertragen werden, da sie aufgrund der komplexen Morphologie der Pulverprobe eine Funktion der Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute sind [62, 63]. Mit einem Formfaktor von zwei liegen die Werte für planare und Pulver-Proben jedoch innerhalb einer Größenordnung. Die Literaturwerte werden daher zur Plausibilitätsprüfung herangezogen.

Neben der Morphologie bestimmen die Art, der Inzidenzwinkel und die Energie der Primärionen die Sputterausbeute einer Probe. Einen Überblick gibt Abbildung 3.4. Die Sputterausbeute von Silizium steigt mit der Masse des benutzten Projektils und mit seiner Energie bis zu einem Maximalwert. Überschreitet die Primärenergie einen Wert von 10–100 keV so sinkt sie jedoch wieder.

Bis zu einem Inzidenzwinkel von 60° nimmt die Sputterausbeute mit dem Winkel zu. Danach folgt ein steiler Abfall, da die Primärteilchen an der Oberfläche reflektiert werden.

Da weder für Pulverstandards noch für alle Hauptkomponenten Literaturdaten verfügbar waren, wurden Tiefenvorschübe für mehrere exemplarische Verbindungen bei einem Inzidenzwinkel von 60° gemessen.

Substanz	Beschußbedingungen	Zerstäubungsraten $\frac{nm\ cm^2}{s\ mA}$	Zitat
Fe ₃ O ₄	Ar 4,5 keV	1,43	[55]
Fe ₃ O ₄ , NiO	Ar 3 keV	33,3	[56]
Fe ₃ O ₄	Ar 5 keV	1,99	[57]*
Fe ₃ O ₄	Ar 4 keV	2,37	[58]
Cr ₂ O ₃	Ar 3 keV	11,7	[56]
Cr ₂ O ₃	Ar 4 keV	1,68	[58]
MgF ₂	Ar 7 keV	5	[59]
TiO ₂	Ar 5 keV	1.9	[60]
Edelstahl	Ar 4 keV	2,62	[58]
oxidiertes Edelstahl	Ar 4 keV	2,23	[58]
Oxidschicht v. Edelstahl	Ar 4,5 keV	1,43	[55]
FeCr-Oxidschicht	Ar 5 keV	1,99	[57]*

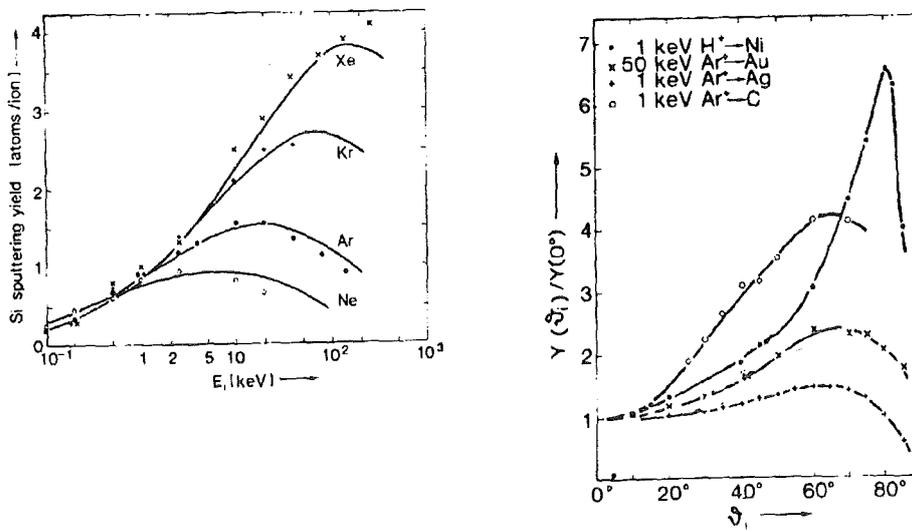
Tabelle 3.1: Zerstäubungsraten für Oxide und Salze. Alle Proben lagen als planare Systeme vor. Die mit * markierten Werte wurden unter Verwendung von Ergebnissen von SEAH [61] abgeleitet.

3.3.6 Eigenschaften des Erosionsflusses

Zum überwiegenden Teil (> 95 %) besteht der Erosionsfluß aus neutralen Atomen. Dies konnte sowohl für Legierungen [65] als auch für Salze [66, 67], wenn auch bei anderen Beschußenergien gezeigt werden. Diese Dominanz ist die Basis der Matrixunabhängigkeit einer Elementquantifizierung mit SNMS, s. Kapitel 3.3.10. Der Anteil der emittierten und für die Detektion nachionisierten, neutralen Cluster ist für die chemische Speziation der Probe vor allem für die Neben- und Spurenbestandteile zu klein [68].

Sekundärionen werden bei ihrer Emission im Festkörper und damit in der Matrix ionisiert. Die Menge der ionischen Sekundärteilchen ist daher durch seine chemische Umgebung, seiner Matrix, bestimmt. Darüber hinaus bilden sich ionische Cluster, mehratomige geladene Atomverbände, nur aus Atomen, die wenige Atomabstände entfernt sind. Daher wird die Matrix durch die Auswertung der Signale der Sekundärclusterionen bestimmt. Neben den atomaren Ionen werden einfach geladene Clusterionen, im Vergleich zu den neutralen Clustern, häufig emittiert. Bei den in dieser Arbeit untersuchten sauerstoffhaltigen Schwermetallverbindungen bestehen die Cluster in erster Linie aus Metallatomen und Sauerstoff wie MeO⁺, Me₂O⁺ und MeO₂⁺. Es treten aber auch homonukleare Cluster auf wie Me₂⁺ und Me₃⁺. Die Emissionswahrscheinlichkeit eines Clusters sinkt im allgemeinen jedoch mit steigender Zahl seiner Atome. Bei fast allen bisher untersuchten Metallverbindungen ist unter dynamischen Beschußbedingungen die Emissionwahrscheinlichkeit der oxidischen Clusterionen immer kleiner als die des atomaren Metallions [69, 70].

Atomare und mehratomige Sekundärionen unterscheiden sich in ihrer Energie- und Winkelverteilung signifikant. Abbildung 3.5 zeigt diese Winkel- und Energieverteilung am Beispiel von Silizium. Die Energieverteilung der Atome besitzt ein Maximum bei weni-



(a) Energieabhängigkeit der Sputterausbeute für verschiedene Edelgase

(b) Einfluß des Winkels zwischen Primärlion und Target

Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Sputterausbeute von Einfallswinkel und Energie der Primärteilchen (aus [64])

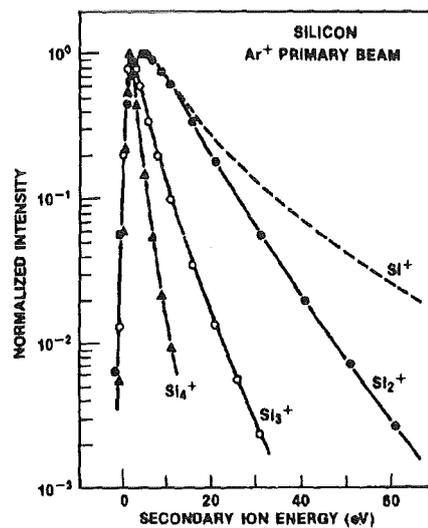


Abbildung 3.5: Energieverteilung von Atomen und Clustern (aus [71])

gen eV sowie einem erheblichen Anteil an höherenergetischen Atomen. Cluster besitzen ein Maximum bei wenigen eV und keinen höherenergetischen Anteil der emittierten Spezies. Die Energieverteilung der Cluster wird mit Zunahme der Atome je Cluster schärfer [72, 71]. Das Fehlen hochenergetischer Cluster erklärt sich aus den Clusterbildungsmechanismen, s. Abschnitt 3.3.7. Ein Cluster dissoziiert, wenn es durch einen Stoß mehr Energie übertragen bekommt, als seiner Bindungsenergie entspricht.

3.3.7 Bildungsmechanismen mehratomiger Sekundärionen

Im wesentlichen können unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zwei Mechanismen zur Bildung von Clustern führen, s. Abbildung 3.6.

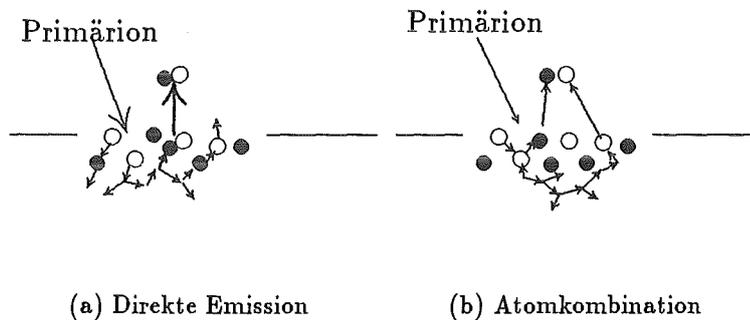


Abbildung 3.6: Emissionsmechanismen von Clustern

Direkte Emission: Die Bildung des Clusters durch Fragmentierung originärer Festkörperstrukturen [73, 74] unter Ionenbeschuss wird als direkte Emission bezeichnet. Sie erklärt die Bildung von Clustern mit Atomen hoher Massendifferenz und großen Bindungsenergien wie bei den meisten Oxiden [75]. Zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie muß hierbei allerdings eine relativ hohe kinetische Energie (ca. 10 eV [76]) auf den Schwerpunkt des Clusters übertragen werden, ohne daß es zu einem Bruch der Bindungen innerhalb des Clusters kommt. Cluster mit kleinerer Bindungsenergie als diese ≈ 10 eV dissoziieren bei einem solchen Stoß. Direkt emittierte Cluster zeigen unmittelbar die atomaren Nachbarschaften an.

Atomkombination: Werden nahe beieinander liegende Atome gleichzeitig in dieselbe Richtung emittiert kombinieren sie in oder dicht über der Oberfläche zu einem Cluster. Diese Atomkombination erklärt die Bildung schwach gebundener Cluster von Atomen ähnlicher oder gleicher Masse (Dimere). Eine Atomkombination kann nur dann stattfinden, wenn durch den Ionenbeschuss im Festkörper eine Stoßkaskade induziert wird, d.h. mehrere Atome simultan bewegt werden. Wegen der kurzen Lebensdauer der Stoßkaskaden von ca. 10^{-12} s, kann ein Cluster nur von einer einzigen Stoßkaskade innerhalb ihres Einflussesbereichs von etwa 100 Oberflächenatomen (Ar^+ , 1 keV) gebildet werden [76, 77, 78, 79].

Unter stationären Bedingungen, d.h. im Sputtergleichgewicht und unter Mittelung über viele Kaskaden gilt für die partiellen Zerstäubungsausbeuten der einzelnen Cluster [73]:

$$\begin{aligned}
 Y_{A_2} &\sim Y_A^2 \\
 Y_{AB} &\sim Y_A \cdot Y_B \\
 \text{Für die partielle Sputterausbeute gilt } Y_A &= Y_{tot} \cdot c_A \\
 Y_{AB} &\sim c_A \cdot c_B \cdot Y_{tot}^2
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Mit c_A und c_B als Atomkonzentrationen im Volumen, Y_{tot} die Gesamt-Sputterausbeute und $\sum_i c_i = 1$.

Die Verbindungsspezifität der Cluster hängt nicht vom Emissionsmechanismus ab. Bei der direkten Emission werden nur präformierte Cluster emittiert, die eine hohe Verbindungsspezifität besitzen. Bei der Atomkombination können Cluster nicht nur aus nächsten Nachbarn, sondern auch aus zwei bis drei Atomabständen entfernten Atomen gebildet werden. Innerhalb der Einflußzone findet eine atomare Durchmischung der Probe statt, wobei das durchmischte Volumen durch die mittlere freie Weglänge der Atome im Festkörper (wenige nm [54]) begrenzt ist. Daher repräsentieren diese Cluster ebenfalls die unmittelbare Umgebung, die Matrix, ihrer Atome. Eine Verbindungsspeziation ist somit ebenfalls möglich.

3.3.8 Redepositionseffekte

Die Sekundärteilchen werden mit einer Kosinusverteilung in alle Raumrichtungen emittiert. Daher wird durch direktes Besputtern benachbarter und sich gegenüber stehender Flächen einer zerklüfteten Probenoberfläche Material wieder auf die Probe deponiert, dies jedoch an anderer Stelle. Dieser Vorgang wird als Redeposition bezeichnet. Auch das Zurückfallen von Ionen infolge Coulomb'scher Kräfte auf die, aus experimentellen Gründen elektrisch vorgespannte, Probe verursacht eine Redeposition von Probenmaterial. Durch diese Mechanismen treten atomare Nachbarschaften auf, die in der originären Probe nicht vorhanden waren. Die sich ausbildende stationäre Konzentration kann jedoch nur klein sein, da der redeponierte Massenstrom aufgrund der Winkeldispersion wesentlich kleiner als der Massenstrom des Abtrags ist. Der tatsächliche Einfluß von Redeposition wurde anhand von Verdünnungsreihen bei der chemischen Speziation der Chromverbindungen überprüft.

3.3.9 Bestimmung der Tiefenvorschübe

Tiefenvorschübe bestimmen für das individuelle Probensystem die je Zeiteinheit abgetragene Probenschicht. Zur besseren Übertragbarkeit werden sie im folgenden auf eine Primärstromdichte von 1 mA/cm^2 normiert. Der Tiefenvorschub wird auf zwei Arten

ermittelt. Zum einen durch die Bestimmung über Proben mit Schichtstrukturen bekannter Dicke, zum anderen indirekt über die Messung von Pulverproben. Die Bestimmung über Proben mit Schichtstrukturen bekannter Dicke ist unkompliziert. Durch Messung des Primärstroms und Bestimmung der zum Erreichen der Grenzschicht nötigen Sputterzeit ist die Angabe der Zerstäubungsrate direkt möglich. Die Kenntnis atomarer Dichten der zu untersuchenden Probe ermöglicht die Berechnung der Zerstäubungsausbeute.

Bei der Messung von Pulverproben zur Bestimmung der Zerstäubungsrate werden die Zählraten der SNMS-Spektren der Pulverprobe mit denen einer Pulverprobe mit bekannter Zerstäubungsrate, hier Kupfer, unter sonst identischen Verhältnissen verglichen. Nach Gleichung 3.7 gilt:

$$Y_X = \frac{I(X)}{I(Cu)} \cdot Y(Cu) \cdot \frac{I_p(Cu) \cdot g_{Cu} \cdot \beta_{Cu} \cdot \alpha_{Cu}}{I_p(X) \cdot \nu_X \cdot g_X \cdot \beta_X \cdot \alpha_X} \quad (3.4)$$

$I(X), I(Cu)$	atomares SNMS-Signal des Elementes X, Cu
Y_{Cu}	Sputterausbeute für Kupfer
Y_X	partielle Sputterausbeute für X einer Verbindung AX
ν_X	Anzahl der Atome X je stöchiometrischer Einheit AX

Die Transmission wird als Folge der Quadrupoltransmission und der Massenabhängigkeit der Verweildauer im Elektronenstrahl von der Masse des zu analysierenden Teilchens beeinflusst (s. Kapitel 5.2.1, S. 37). Bei vergleichbaren Massen kann der Transmissionsfaktor für die Kupferprobe und des zu bestimmenden Elementes in erster Näherung als identisch angesehen werden. Der Anteil der neutral emittierten Teilchen im gesamten Materialfluß wird für beide Proben gleich 1 gesetzt, d.h. die Dominanz neutraler Atome im Erosionsfluß wird für beide Proben vorausgesetzt. Die Gleichung vereinfacht sich damit zu:

$$Y_X = \frac{I(X) \cdot Y(Cu) \cdot I_p(Cu) \cdot \alpha_{Cu}}{I(Cu) \cdot I_p(X) \cdot \nu_X \cdot \alpha_X} \quad (3.5)$$

Das Pulver wird in Indiumfolie gepreßt analysiert. Damit teilt sich der Primärstrom, der auf die beschußexponierte Fläche auftrifft, im Fall der Pulverprobe auf die unbelegte Folie und die Pulveroberfläche auf. Der Anteil Θ des Primärstroms, der auf das Pulver auftrifft, kann durch den Vergleich des Indium-Signals $I(In)$ einer bedeckten Indiumfolie mit dem einer reinen Folie $I(In)^0$ bestimmt werden.

$$\Theta = \frac{I(In)^0 - I(In)}{I(In)^0}$$

Da nur der Bedeckungsgrad der beiden Pulverproben variiert und alle sonstigen Bedingungen konstant gehalten werden, gilt:

$$I_p(X) = \Theta_X \cdot I_p^0 \quad \text{und} \quad I_p(Cu) = \Theta_{Cu} \cdot I_p^0$$

Gleichung 3.5 vereinfacht sich damit weiter zu:

$$Y_X = \frac{I(X)}{I(Cu)} Y_{Cu} \frac{\Theta_{Cu} \cdot \alpha_{Cu}}{\nu_X \cdot \Theta_X \cdot \alpha_X} \quad (3.6)$$

Y_X	Sputterausbeute für Element X in Verbindung AX
$I(X), I(Cu)$	Zählrate der Elemente X und Cu
Θ_{Cu}, Θ_X	Primärstromanteil
α_{Cu}, α_X	Ionisationswahrscheinlichkeiten
ν_x	Anzahl der Atome X je stöchiometrischer Einheit

Da nur wenig Detektionsfaktoren für das Elektronenstrahl-SNMS bekannt sind, werden alternativ die hierzu proportionalen Ionisationswahrscheinlichkeiten α benutzt. Sie sind eine Funktion der von LOTZ [80, 81, 82] für die Elektronenstoßionisation aller Elemente berechneten Ionisationsquerschnitte. Unter der Berücksichtigung der Massenabhängigkeit der Transmission des Spektrometers und der Verweildauer im Elektronenstrahl (s. Kapitel 5.2.1), können die LOTZ'schen Ionisierungsquerschnitte als Maß für die Ionisierungswahrscheinlichkeit eingesetzt werden. Details über die Berechnung der Ionisationsquerschnitte können dem Anhang A entnommen werden.

3.3.10 Elementanalyse mit SNMS

Im Sputtergleichgewicht besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität der emittierten Atome eines Elementes i und seiner Konzentration im Festkörper [83]:

$$I(X) = Y_{tot} \cdot c_X \cdot I_p \cdot \beta_X \cdot g_X \cdot \alpha_X \quad (3.7)$$

$I(X)$	atomares SNMS-Signal des Elementes X
Y_{tot}	Gesamtputterausbeute der Probe [Atome je Primärion]
c_X	Konzentration, als Atomanteil des Elementes X
I_p	Primärionenstrom
β_X	Anteil der neutralen Atome am gesamten Erosionsfluß von X
g_X	Gesamttransmissionsfaktor für X
α_X	Nachionisierungswahrscheinlichkeit für X

Gleichung 3.7 gilt jedoch nur unter den stationären Bedingungen des Zerstäubungsgleichgewichtes, bei dem der Erosionsfluß die Zusammensetzung der Probe widerspiegelt (s. Kapitel 3.3.4). Das Produkt der elementspezifischen Konstanten α_X , β_X und g_X wird zu einer Konstanten, dem elementspezifischen Detektionsfaktor $D^0(X)$, zusammengefaßt.

Für die Verhältnisse der Intensitäten zweier Elemente einer Probe gilt nach Gleichung 3.7:

$$\frac{I_X}{I_Y} = \frac{c_X D^0(X)}{c_Y D^0(Y)} := D_Y(X) \frac{c_X}{c_Y} \quad (3.8)$$

mit $D_Y(X)$, dem relativen Detektionsfaktor des Elementes X bezüglich des Elementes Y. Gleichung 3.8 läßt sich auch schreiben zu:

$$\frac{c_X}{c_Y} = \frac{I_X}{I_Y} \frac{1}{D_Y(X)}$$

Damit können, bei bekanntem Detektionsfaktor, die relativen Konzentrationsverhältnisse direkt aus den Intensitätsverhältnissen bestimmt werden. Für die relativen Detektionsfaktoren gilt ferner:

$$D_Y(X)D_Z(Y) = D_Z(X) \quad (3.9)$$

Gleichung 3.8 zeigt, daß die Intensitätsverhältnisse zweier Elemente direkt proportional zu ihren Konzentrationsverhältnissen sind. Somit können bei bekannten relativen Detektionsfaktoren direkt Intensitätsverhältnisse in Konzentrationsverhältnisse umgerechnet werden, vorausgesetzt, daß kein Matrixeffekt auftritt, d.h. der Detektionsfaktor verbindungsunabhängig und somit allgemein anwendbar ist. Die Bestimmung des relativen Detektionsfaktors ist aus dem Verhältnis der mit der Konzentration gewichteten Intensitäten bei Proben bekannter Zusammensetzung möglich. Messungen der Detektionsfaktoren an Metallen und Legierungen [65] und Salzen [67] zeigten eine geringe Matrixempfindlichkeit, diese Untersuchungen gelten jedoch einschränkend nur für Plasma-SNMS und bei niedrigeren Beschußbedingungen. Das Verhalten von Salzen unter dem Beschuß mit 5 keV Argonionen und Nachweis mit Elektronenstrahl-SNMS wurde in dieser Arbeit untersucht.

3.3.11 Auswahl der verbindungscharakteristischen SIMS-Signale

Eine Analyse der SIMS-Spektren von Chromstandardverbindungen ließ erkennen, daß kein von der Probe emittiertes Signal allein zur tiefenaufgelösten chemischen Speziation von Chrom ausreicht.

Um zu beurteilen, ob die chemische Speziation von Chrom unter simultaner Auswertung mehrerer Signale möglich ist, wurden chemometrische Verfahren auf die Signale der Spektren aller Standardsubstanzen angewandt. Das verwendete Verfahren PLS (Partial Least Square) arbeitet auf der Basis einer Mustererkennung. Hierbei wird eine Auswahl von Signalen gesucht, die eine chemische Speziation des Chroms ermöglicht. Der multivariate Ansatz bildet aus allen angebotenen Variablen (Signalintensitäten) die latenten Variablen aus, deren Anzahl meist sehr deutlich unter der der Originalvariablen liegt [84]. Die Stärke der Chemometrie liegt in dieser Variablenreduktion, welche die Darstellung der Zusammenhänge stark vereinfacht. Das verwendete Verfahren zeichnet sich durch eine große Unabhängigkeit in der Verteilungsfunktion der Variablen und durch die Unempfindlichkeit gegenüber Ausreißern aus [85]. Es arbeitet auf der Basis einer Eigenwertberechnung von Matrizes wie alle Verfahren, die mit der Faktorenanalyse verwandt sind.

3.3.12 Chemische Speziation mit SIMS in der Literatur

Unter den Bedingungen des statischen Beschusses, d.h. ohne Tiefenvorschub, wurden schon früh Untersuchungen zur Chromspeziation gemacht [86, 87, 88, 89, 90]. Die Analyse positiver und negativer Sekundärionen ermöglicht eine chemische Speziation der obersten Monolage frisch oxidierten Metalloberflächen. Allen Arbeiten gemein ist die ausschließliche Untersuchung frisch hergestellter und planarer Oxidoberflächen (nur Cr_2O_3 , CrO_2

und CrO). PLOG [90] schlug ein Valenzmodell zur Berechnung der partiellen Sputterausbeuten von MeO_n^- -Clustern vor. Er entwickelte hierfür eine empirische Gleichung und konnte zeigen, daß die partiellen Sputterausbeuten der verschiedenen Cluster auf einer verbindungsspezifischen Gaußkurve liegen. Die Signalverläufe der Sekundärteilchen aus der Oberfläche frisch oxidierten Chroms, konnten von WERNER [86, 88, 89] durch eine Superposition der Signalverläufe von reinem CrO , Cr_2O_3 und CrO_2 erklärt werden.

Das Verhalten von Chrom(VI)-Verbindungen sowie Chrom(III)salzen wurde in keiner der Arbeiten untersucht.

3.4 RAMAN-Spektroskopie

Zur Verifikation der chemischen Speziation des sechswertigen Chroms wurde die RAMAN-Spektroskopie eingesetzt. Die Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt und das Spektrum des gestreuten Lichtes analysiert. Die RAYLEIGH-Streuung streut das Licht ohne seine Energie zu ändern. Im Gegensatz dazu findet bei der RAMAN-Streuung eine Wechselwirkung zwischen gestreutem Licht und Molekeln in der Probe statt, bei welcher die Energie des gestreuten Lichtes verändert wird. Bei der RAMAN-STOKES-Streuung wird das Molekel durch den Übergang in einen angeregten Schwingungszustand versetzt. Das gestreute Licht ist daher in den langwelligen Bereich verschoben. Ein Übergang ist dann RAMAN-aktiv, wenn dabei eine Änderung der Polarisierbarkeit des Molekels erfolgt. Die Intensität der RAMAN-Streuung ist proportional dem Streukoeffizienten, einer substanz- und übergangsspezifischen Größe sowie proportional zur Anregungsintensität und zur vierten Potenz der Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Kristalline Chromate besitzen im Frequenzbereich von $860\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ einen sehr stark absorbierenden symmetrischen Schwingungsübergang, ein schwächerer asymmetrischer liegt bei $915\text{-}870\text{ cm}^{-1}$. Kristalline Dichromate besitzen stark absorbierende symmetrische Schwingungsübergänge im Bereich von $910\text{-}840\text{ cm}^{-1}$, $570\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ und 365 cm^{-1} , einen stark absorbierenden asymmetrischen Schwingungsübergang im Bereich von $965\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ und einen schwach absorbierenden im Bereich von $795\text{-}765\text{ cm}^{-1}$. Die Spektren von anorganischen Feststoffen emittieren ein charakteristisches Bandenmuster über das eine Identifikation des Chroms möglich ist [91]. Ein Vergleich der in der Literatur zugänglichen Spektren [92, 93] sowie eigenen Messungen für verschiedene Chromverbindungen zeigt, daß auch das Gegenion die Struktur des Bandenmusters der Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 300 cm^{-1} so deutlich beeinflußt, daß eine eindeutige substanzspezifische Identifikation möglich ist.

Die Dicke der Wechselwirkungsschicht mit Licht in einem opaken Festkörper entspricht mindestens der halben Wellenlänge des Lichts. Im vorliegenden Fall beträgt diese Schicht mehrere hundert Nanometer, so daß eine tiefenaufgelöste chemische Speziation mit der RAMAN-Spektroskopie nicht möglich ist. Für transparente Proben ist die Wechselwirkungsschicht sogar um Größenordnungen dicker.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Modellsubstanzen

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Chromverbindungen wurden unter dem Gesichtspunkt einer möglichst vielfältigen chemischen Umgebung des Chromatoms ausgewählt. Die Substanzen wurden, soweit sie nicht als Pulver (Korndurchmesser $<100 \mu\text{m}$) vorlagen, mit einem Mörser pulverisiert.

4.2 Probenpräparation

Alle Standardsubstanzen wurden zur Annäherung der Eigenschaften an Schweißrauchproben, in Pulverform gemessen. Dazu wurden die Pulver in Indiumfolie eingepreßt und die Folie auf dem Probenträger mit Tantal- oder Niobblenden fixiert. Die beschußexponierte Probenfläche betrug etwa $0,3 \text{ cm}^2$. Indiumfolie besitzt Eigenschaften, die sie sehr geeignet für diese Art der Präparation machen:

1. Die Folie ist sehr rein erhältlich
2. Die Folie ist sehr weich, so daß die Pulverkörner eingepreßt und damit fixiert werden können
3. Indium ist ein elektrischer Leiter; eine Aufladung der Probe durch und während der Analyse kann so minimiert werden
4. Indium besteht nur aus 2 Isotopen, somit tritt wenig Interferenz mit Probensignalen auf.

Zur Vermeidung von Kontaminationen wurde die pulverbelegte Indiumfolie mit einem zweiten Folienstück abgedeckt und beide mit einem Pistill zusammengepreßt. Vor der Analyse wurden die Stücke wieder getrennt und das homogener belegte zur Analyse verwendet.

Verbindung	Reinheit	Hersteller
Chrom(VI)-Verbindungen		
CrO ₃	p.a.	Merck
Na ₂ CrO ₄ wasserfrei	>99,5%	Merck
Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2 H ₂ O	p.a.	Merck
K ₂ CrO ₄	p.a.	Merck
K ₂ Cr ₂ O ₇	p.a.	Merck
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	p.a.	Merck
Ag ₂ CrO ₄	>99%	Merck
PbCrO ₄		Merck
BaCrO ₄	>98%	Fluka
Pyridinium-chloro- chromat	>99%	Merck
C ₅ H ₆ N ⁺ -CrO ₃ Cl ⁻		
Chrom(III)-Verbindungen		
KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	p.a.	Merck
Cr- acetylacetonat	99%	Riedel-de Haën
C ₁₅ H ₂₁ CrO ₆		
Cr(III)-acetat entwässert		Riedel-de Haën
Cr ₂ (SO ₄) ₃ basisch	rein	Riedel-de Haën
Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	p.a.	Riedel-de Haën
Cr-phosphat, Fabutit 762	Lösung	Budenheim
Cr ₂ O ₃	>99%	Fluka
NiCr ₂ O ₄	>99%	Johnson Matthey
MnCr ₂ O ₄	>99%	Johnson Matthey
Manganverbindungen		
MnCO ₃	p.a.	Riedel-de Haën
MnO ₂	90-95%	Merck
KMnO ₄	p.a.	Merck
Andere		
KCl	p.a.	Merck
Na ₂ SO ₄	p.a.	Merck
Indium-Folie 0,2mm	99,999%	Goodfellow

Tabelle 4.1: Verwendete Standardsubstanzen

4.3 Planare und partikuläre Standards mit Schichtstruktur

Die zur Bestimmung der Tiefenvorschübe eingesetzten Standards mit bekannter Schichtstruktur waren industriell gefertigt. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die untersuchten Standardproben.

Als planare Standards wurden mit Chromphosphat beschichtete Aluminiumbleche verwendet. Zur Verbesserung der Hafteigenschaften einer aufzubringenden Lackschicht und als Korrosionsschutz werden diese Bleche in einem "no-rinse"-Verfahren, d.h. ohne Wasch- und Spülprozesse, mit einer Grünchromatschicht (Chromphosphat) überzogen [94, 95]. Diese planaren Schichtstrukturen waren in drei verschiedenen Schichtdicken verfügbar. Die Aluminiumbleche konnten auf ein apparativ geeignetes Maß von ca. 1cm^2 geschnitten

Standard	Hersteller
Chromphosphat auf Aluminiumblech	Alusuisse
TiO ₂ auf Glimmerplättchen, Iridin®200	Merck
Fe ₃ O ₄ auf Glimmerplättchen, Iridin®4843	Merck

Tabelle 4.2: Standardproben mit Schichtstruktur und partikuläre Standards

und ohne weitere Vorbehandlung gemessen werden.

Die industriell erhältlichen partikulären Standards stammen aus der Pigmentproduktion. Sie wurden wie die Pulverstandards präpariert.

4.4 Schweißanlage

In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Aerosol- und Filtertechnik (LAF1) des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde eine Kammer zur Simulation von Elektroschweißprozessen aufgebaut, die reproduzierbare Schweißbedingungen und die Kontrolle atmosphärischer Bedingungen zuläßt.

Die Reproduzierbarkeit der Schweißrauchzusammensetzung hängt stark von der Reproduzierbarkeit der Leistungsabgabe der Spannungsversorgung ab [36]. Diese wurde mit einem wahlweise strom-, spannungs- oder leistungsstabilisierten Hochleistungsnetzteil ($P_{max} = 10\text{ kW}$) realisiert. Abbildung 4.1 zeigt ein Schema der Schweißkammer. Ihr Volumen beträgt ca. 0.5m^3 . Die zur Erzeugung von Schweißrauchproben verwendeten Stabelektroden sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Sie besitzen eine unterschiedliche Zusammensetzung und dienen unterschiedlichen Einsatzzwecken. Die Elektroden E 19 9 nC R23 und E 19123 Nb werden nach DIN 8556 für das Verschweißen hochlegierter Stähle empfohlen, wohingegen die Elektrode E 5122 RR6 für das Schweißen niedrig- oder unlegierter Baustähle (DIN 1913) konzipiert ist.

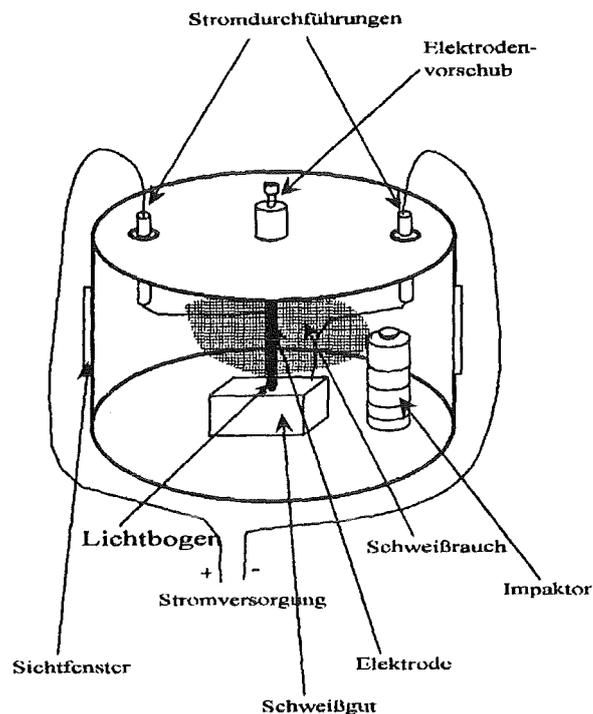


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Schweißkammer

Name	Hülle	Kerndraht	Hersteller
Thermanit JEW E 19 9 nC R23	Rutil	Edelstahl	Thyssen, Edelstahlwerke
Thermanit AW E 19123 Nb R23	Rutil	Edelstahl	Thyssen, Edelstahlwerke
Fincord E 5122 RR6	Rutil	unleg. Stahl	Oerlikon

Tabelle 4.3: Verwendete Schweißelektroden

4.5 Bedingungen der Probennahme

Der zum Sammeln der Aerosolpartikel verwendete kommerziell erhältliche **BERNER**-Impaktor (Fa. GIV, Breuberg), ein Kaskadenimpaktor, ist mit rotierenden (ca. 3 UPM) Prallplatten ausgestattet und liefert flächendeckende Partikeldeponate [96]. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung dieses Kaskadenimpaktors. Die Prallplatten wurden zur Aufnahme von acht Indiumplättchen (Durchmesser jeweils 12 mm) modifiziert. Hierzu wurden in die Prallplatten Vertiefungen von 0,2 mm Tiefe gefräst und die Plättchen mit einer darüberliegenden Maske fixiert. Wegen dieser zusätzlichen Maske mußte der Abstand zwischen zwei Stufen durch Distanzringe geringfügig vergrößert werden. Der Kaskadenimpaktor besitzt mit 150 l/min einen sehr hohen Durchsatz für das sehr dichte Aerosol in der Schweißkammer. Zwischen dem Einschalten der Pumpe für den Kaskadenimpaktor

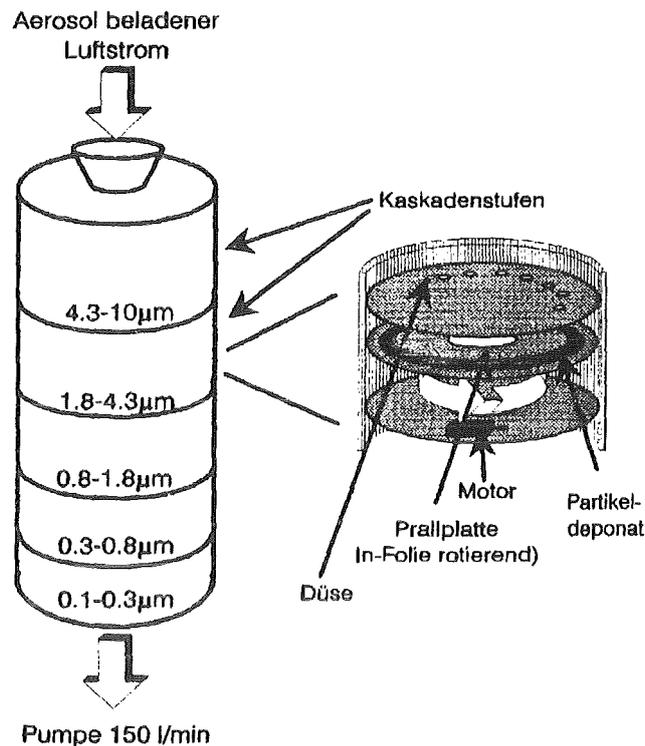


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Kaskadenimpaktors

und dem Ende des Schweißens lag eine Wartezeit von ca. 30 s. In dieser Zeit verdünnte sich das Schweißrauch-aerosol infolge thermischer Strömungen mit Umgebungsluft. Trotzdem betrug die Sammelzeit zur hinreichend homogenen und genügend breiten Belegung der Prallplatten, und somit der optimalen Nutzung der Akzeptanzfläche des Spektrometers, nur wenige Sekunden.

Beim Verschweißen der Elektroden in Argonatmosphäre wurde die gesamte Schweißkammer mit Argon (Messer-Griesheim Argon 5.5) geflutet. Um eine Rückdiffusion von Luft speziell während der Wartezeit zu vermeiden, strömte Argon bis zum Ende der Sammelzeit mit einer konstanten Geschwindigkeit von 3 l/s in die Kammer.

Die Belegung der einzelnen Impaktorstufen wurde durch Wägung der Platten vor und nach dem Sammeln bestimmt.

4.6 Analysenapparatur

Die Kombinationsanalysenanlage vom Typ *MAX* der Firma LEYBOLD, Köln, ist eine Ultrahochvakuum-Anlage mit Transfer- und Analysenkammer sowie den zugehörigen Analysenkomponenten. Sie wird von Turbomolekularpumpen gepumpt und rechnergesteuert betrieben. Ein Teil der Messungen wurde auch in dem Ionen-Neutralteilchen-Analysator *INA-3* derselben Firma durchgeführt. Die Ausstattung für die SIMS-Analyse ist bei beiden

Geräten, bis auf die geometrische Anordnung von Analysator und Ionenkanone und dem Abstand der Probe vom Analysator, vergleichbar. Auf die Unterschiede wird im konkreten Fall verwiesen. (Eine Beschreibung des Plasma-SNMS bei dem INA-3 kann z.B. [63, 67] entnommen werden.) Der Winkel zwischen Analysator und Ionenkanone unterscheidet sich bei beiden Anlagen eklatant (*INA-3*: 30° , *MAX*-Anlage: 110°). Darüber hinaus befindet sich die Probe in der *MAX*-Anlage unmittelbar (wenige cm) vor dem Analysator, bei dem *INA-3* beträgt der Abstand ca. 12 cm. Eine schematische Darstellung der *MAX*-Anlage und der geometrischen Anordnung der analytischen Komponenten ist in Abbildung 4.3 gegeben. Die Anlage bietet zusätzlich die Möglichkeit, andere oberflächenanalytische Methoden (XPS, AES, ISS) einzusetzen, die hier aber nicht benutzt und daher nicht näher besprochen werden.

Die Transferkammer erlaubt bis zu sieben Proben in einer Kassette simultan im Vakuum zu halten. Durch die separate Kammer ist ein Wechsel der Kassette ohne Belüftung der Analysenkammer möglich. Das integrierte Transfersystem ermöglicht durch einen Transferstab einen automatischen Wechsel der Proben. In der Analysenkammer nimmt ein Manipulator die Probe auf. Mit seinen fünf Bewegungsfreiheitsgraden (3 Translations- und 2 Rotationsachsen) ermöglicht er die freie Positionierung der Probe für optimale Analysenbedingungen. Er besitzt die nötigen Vorrichtungen zum Anlegen eines Targetpotentials und zum Heizen oder Kühlen der Probe.

Beide Kammern verfügen über Ionisationsmanometer zur Druckkontrolle. Der erreichte Basisdruck nach 8-stündigem Ausheizen der Anlage bei 150°C betrug $< 10^{-9}$ mbar.

Die eingesetzte Ionenkanone arbeitet nach dem Extraktor-Prinzip [54]. Mit verschiedenen Edelgasen werden Primärionen im Energiebereich von 1–5 keV und einer Stromdichte, bei einem nicht-fokussierten Strahl, von $20\text{--}100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für 5 keV erzeugt. Bei 1 keV steht jedoch nur eine sehr geringe Stromdichte zur Verfügung, und damit zeigen die Spektren bei diesen Bedingungen nur kleine Signalintensitäten mit schlechtem Signal-zu-Rauschverhältnis.

4.6.1 Primärionenstrommessung und laterale Homogenität des Beschusses

Der Primärionenstrom wurde mit einem Faraday-Becher [97] gemessen. Eine optimale Tiefenauflösung kann nur bei lateral homogener Primärionenstromdichte und damit lateral gleichem Abtrag erzielt werden. Die erreichbare Tiefenauflösung liegt für planare Systeme im Bereich von 10 nm.

4.6.2 Nachweissystem[98]

Das Nachweissystem für Sekundärpartikel besitzt zwei unterschiedliche Arbeitsmodi, den Nachweis der sekundären Neutralteilchen sowie den der sekundären Ionen. Ein Überblick über das Nachweissystem gibt Abb. 4.4. Im einzelnen besteht das System aus Eintrittsblende, Ionisator, Energiefilter, Quadrupol und Detektor. Im folgenden werden die Teile des Nachweissystems und ihre Funktion bei beiden Arbeitsmodi besprochen. Die Probe

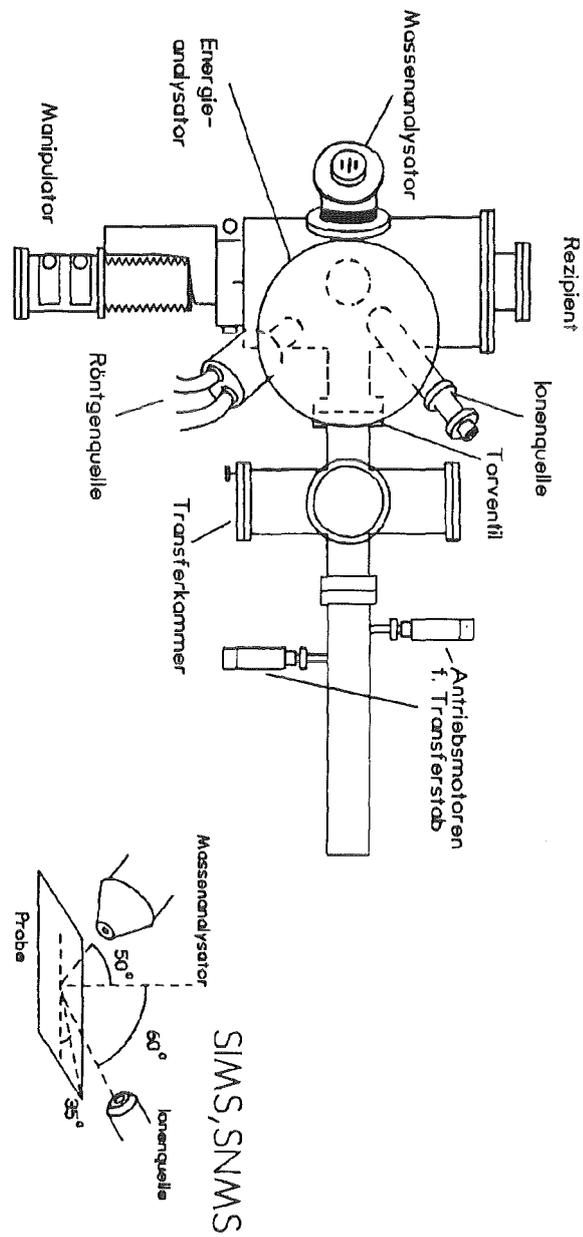


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Analysenapparatur in Aufsicht (aus [97])

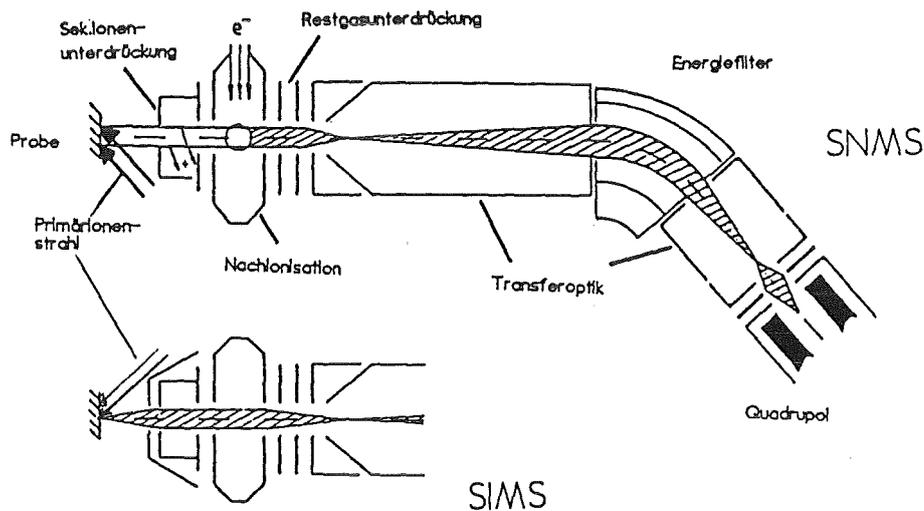


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Ionenoptik

war im SNMS-Betrieb mit -100 V und im SIMS-Betrieb zum Nachweis positiver Ionen mit $+24\text{ V}$ vorgespannt.

4.6.2.1 Eintrittsblende

Für die Analyse der Sekundärionen wird die Eintrittslinse mit dem nachgeschalteten Ionisationssystem als Immersionslinse verwendet. Mit ihr werden die Sekundärionen in das Energiefilter abgebildet. Bei der Analyse der Sekundärneutralteilchen wird die geteilte Eintrittslinse als elektrostatischer Kondensator verwendet. Seine Aufgabe ist es, die ebenfalls von der Probe emittierten positiven Sekundärionen so abzulenken, daß sie nicht in das Nachweissystem eintreten können.

4.6.2.2 Ionisation neutraler Sekundärteilchen

Im SNMS-Betrieb sollen möglichst viele der in das Ionisatorvolumen tretenden Neutralteilchen nachionisiert und in den Massenanalysator transportiert werden. Ferner muß der Signalbeitrag des ebenfalls ionisierten Restgases minimiert werden, und es soll kein strukturloser, nicht massenaufgelöster Untergrund entstehen. Letzterer wird verursacht durch: direkt an der Probe reflektierte und in das Spektrometer gelangende hochenergetische Primärionen, metastabile Neutralteilchen und deren Zerfallsprodukte sowie Sekundärteilchen, die durch direkten Rückstoß zerstäubt wurden. Zur probennahen Nachionisation der Sekundärneutralteilchen wird ein Elektronenstrahl quer zu ihrer Flugrichtung von einem Rheniumfilament emittiert. Durch den erdfreien Aufbau des Ionisators kann die Energie der ionisierenden Elektronen zwischen 10 und 100 eV variiert werden. Ein Linsensystem extrahiert die nachionisierten Neutralteilchen aus dem Formationsraum und führt sie dem Energiefilter zu. SNMS-Spektren wurden in dieser Arbeit bei Elektronenenergien von 55 eV und einem Emissionsstrom von 5 mA zur Nachionisation aufgenommen.

4.6.2.3 Energieselektion

Das Energiefiltersystem muß folgende Aufgaben erfüllen:

1. Abbildung der Ionen in das Massenfilter
2. Herausfiltern aller ungeladenen Teilchen aus Zerstäubungs- und Ionisationsvorgängen
3. Energieselektive Aussonderung von gestreuten Primärionen, hochenergetischen Sekundärionen, durch direkten Rückstoß gesputterten Teilchen sowie der thermischen Teilchen aus dem Ionisator im SNMS-Betrieb

Das Energiefilter simuliert ein 50° Segment eines Kugelkondensators und hat zur Vermeidung von Streueffekten keine reale Außenelektrode. Der in den Energieanalysator gelangende Ionenfluß besteht aus zerstäubten und nachionisierten Neutralteilchen, negativen Sekundärionen und ionisierten Restgasmolekülen. Die negativen Sekundärionen werden durch die Polung des 50° Kugelkondensatorsegmentes, die niederenergetischen Restgasmoleküle durch ein Bremsfeld ausgeblendet.

Die Energie emittierter Sekundärteilchen hängt direkt von ihrem Entstehungspotential ab. Werden Nichtleiter, wie Oxide und Salze, mit elektrisch geladenen Primärteilchen beschossen, so führt dies meist zur Aufladung der Probe. Diese verschiebt die Energieverteilung der ionischen Sekundärpartikel dann zu höheren Energien. Durch das Energiefilter wird jedoch nur ein Ausschnitt der Energieverteilung zur Detektion der Sekundärteilchen herangezogen. Diese Energiediskriminierung wirkt sich auf die Detektion von ionischen Clustern und einatomigen Ionen unterschiedlich aus. Die Normierung der Intensitäten der Clusterionen erfolgt daher zur Vermeidung von Artefakten nur mit Intensitäten anderer Clusterionen. Ein Beispiel für die unterschiedliche Energieverteilung ist in Abbildung 3.5 auf Seite 15 wiedergegeben.

4.6.2.4 Massentrennung und Detektor

Zur Massenanalyse der Ionen wird ein Quadrupolmassenfilter benutzt [54]. Es trennt Massen zwischen 1 und 1024 mit einer Auflösung von 1.

Durch ein Transferlinsensystem werden die das Massenfilter verlassenden Ionen zu einem Sekundärelektronenvervielfacher gelenkt. Dieser wurde im sogenannten Zählbetrieb benutzt. Hierbei wird nur die Zahl der auftreffenden Ionen in Form von Spannungsimpulsen ausgewertet. Infolge der Totzeit des Systems liegt die maximale Zählrate bei etwa $5 \cdot 10^7$ cps. Das vom Detektor verursachte Rauschen beträgt ca. 1 cps.

4.6.3 Rechnersteuerung und Datenbehandlung

Die Steuerung aller Geräte und die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit dem Programm *DS-100* (Rev. 6.0) von LEYBOLD-HERAEUS, das Bestandteil der MAX-Anlage

ist. Das Programm ist auf einem Computer der Serie HP 1000 von HEWLETT-PACKARD (HP) unter dem Betriebssystem *RTE-A* installiert. Die Steuerung der Geräte erfolgt über den *IEEE-488-Bus* in der Version von HP, den *HPIB-Bus*.

Die Software erlaubt wahlweise die Aufzeichnung von Massenspektren oder Zeitprofilen, der quasi-simultanen Aufzeichnung der Intensitäten bis zu 16 verschiedener Signale über der Zeit.

Verwendete Weiterverarbeitungsschritte für Massenspektren sind[99]:

- Berechnung der Intensität für ein bestimmtes Element oder Cluster erfolgt als Summe über die Zählrate aller Isotope durch Anpassen des natürlichen Isotopenmusters. Bis zu 64 Elemente können hierbei simultan bestimmt werden. Dazu wird ein lineares Gleichungssystem unter Maximierung der zu berechnenden Gesamtsumme gelöst. Die berechneten Intensitäten der Isotope werden hierbei weder negativ noch größer als die gemessenen. Die so bestimmten Elementintensitäten können unter Angabe relativer Detektionsfaktoren in Atom- oder Massenprozent umgerechnet werden.
- Export der Daten zur weiteren Auswertung von dem *DS-100*-spezifischen Aufzeichnungsformat in das *DIF*-Format (Data Interchange Format). Dieses Datenformat wird von vielen Programmen unterstützt.

Verwendete Weiterverarbeitungsschritte für aufgenommene Zeitprofile sind:

- Isotopenkorrektur der aufgenommenen Masse für ein bestimmtes Element, Dekonvolution bei überlagerten Isotopenmustern
- Glättung von Daten
- Untergrundsubtraktion durch Bestimmung eines konstanten Untergrundes
- Umrechnung der Intensitäten mit Empfindlichkeitsfaktoren in relative Konzentrationen
- Normierung der Intensitäten oder den hieraus berechneten Größen
- Konversion der Sputterzeit in eine Tiefe
- Export der Daten zur weiteren Auswertung von dem programmspezifischem Aufzeichnungsformat in das *DIF*-Format

4.7 Laser-RAMAN Spektroskopie

Alle Untersuchungen mit Laser-RAMAN Spektroskopie wurden mit einem *U1000* Spektrometer von JOBIN-YVON und einem Argon-Laser von SPECTRA PHYSICS mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm bei einer Laserleistung von 500 mW durchgeführt. Der Winkel zwischen Anregungslaser und Detektor betrug 90°, die Schweißrauchproben auf Indiumfolie waren in einem Winkel von 30° zu dem Anregungslaser angeordnet.

Kapitel 5

Methodisch-analytische Entwicklung

Die auf dem *INA-3* gewonnenen Daten sind im folgenden besonders gekennzeichnet, alle anderen Daten wurden auf der *MAX*-Anlage erhalten.

In Abbildung 5.1 und 5.2 ist das SNMS- sowie das SIMS-Spektrum von K_2CrO_4 wiedergegeben. Einige allgemeine Eigenschaften von SIMS- und SNMS-Spektren werden hieran erläutert. Die Signale der Elemente dominieren bei beiden Spektren. Bei Pulverproben

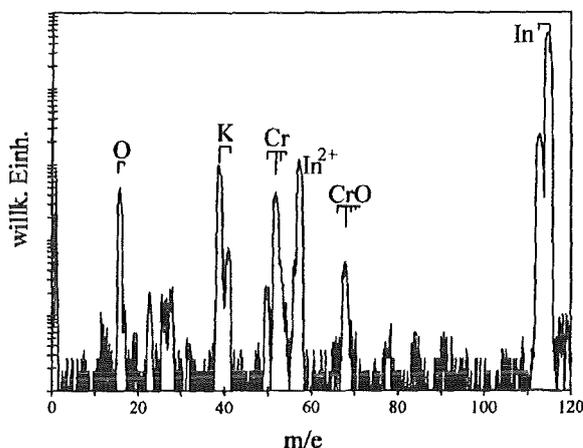
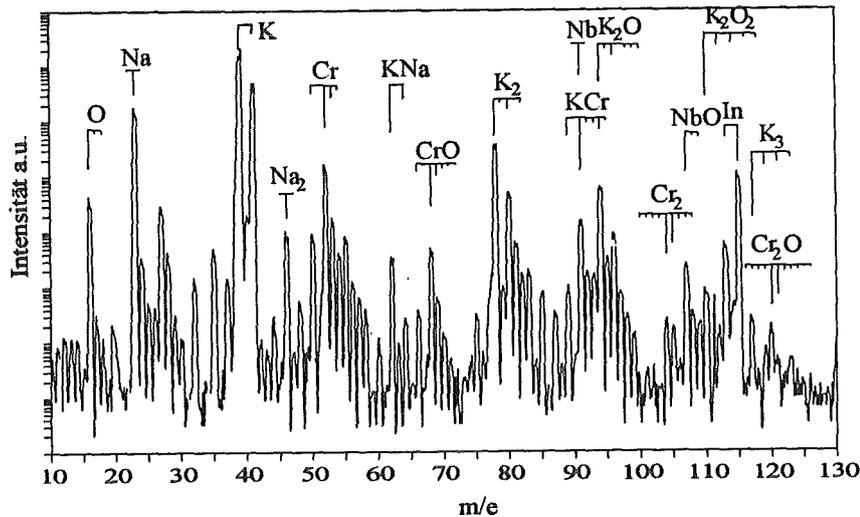


Abbildung 5.1: SNMS-Spektrum von K_2CrO_4

erscheint infolge der unvollständigen Bedeckung auch das atomare Signal des Trägermaterials Indium. Darüber hinaus sind im SNMS-Spektrum nur noch wenige kleine Clustersignale zu beobachten. Im SIMS-Spektrum hingegen können über die Elementsignale hinaus eine Vielzahl von Clustersignalen nachgewiesen werden. Bei Vielstoffgemischen muß wegen der resultierenden Signalvielfalt die tiefaufgelöste Elementzusammensetzung zur eindeutigen Identifikation der Cluster bekannt sein.

Abbildung 5.2: SIMS-Spektrum von K_2CrO_4

5.1 Tiefenvorschub in schweißbrauchrelevanten Verbindungen

5.1.1 Salzpulver

Zur Bestimmung des Tiefenvorschubs an K_2CrO_4 -Pulver wurden die Zählraten der Messungen von K_2CrO_4 - mit Kupferpulver verglichen. Bei identischen Meßbedingungen kann die unbekannte Sputterausbeute von K_2CrO_4 aus dem Vergleich mit der bekannten Sputterausbeute für Kupfer nach Gleichung 3.6, S.18, mit $\nu_{Cr} = \nu_X = 1$ für den stöchiometrischen Anteil an Chrom, abgeleitet werden:

$$Y_{Cr} = \frac{I(Cr)}{I(Cu)} \cdot Y_{Cu} \frac{\Theta_{Cu} \cdot \alpha_{Cu}}{\Theta_{K_2CrO_4} \cdot \alpha_{Cr}}$$

Y_{Cr}	partielle Sputterausbeute für Chrom in K_2CrO_4
Y_{Cu}	Sputterausbeute für Cu
$I(Cr), I(Cu)$	Zählraten der Elemente
$\Theta_{Cu}, \Theta_{K_2CrO_4}$	Primärstromanteil
α_{Cu}	Ionisationsquerschnitt von Kupfer $3,6 \cdot 10^{-16}$
α_{Cr}	Ionisationsquerschnitt von Chrom $5,8 \cdot 10^{-16}$

Die Sputterausbeute für planare Kupferproben [100] wurde mit einem Faktor 2 auf die höhere Ausbeute partikulärer Systeme [62] korrigiert, s.a. Kapitel 3.3.5, S. 12. In Tabelle 5.1 und 5.2 sind die Meßwerte der Messungen von Kupfer- und K_2CrO_4 -Pulver aufgeführt. Die Indium-Zählrate bei unbelegter Trägerfolie wurde zu 177600 cps bestimmt. Die partielle Sputterausbeute Y_{Cr} läßt sich in die totale Sputterausbeute $Y_{K_2CrO_4}$ umrechnen. Nach Kapitel 3.3.5 gilt: $Y_{K_2CrO_4} = 7 \cdot Y_{Cr}$, und die Sputterausbeute für K_2CrO_4 ergibt sich zu $Y_{K_2CrO_4} = 10,4$. Damit liegt sie, aufgrund ihrer Energieabhängigkeit, erwartungsgemäß deutlich über der Sputterausbeute von 4,9, wie sie für K_2CrO_4 in [63] für

Indium $I(In)$	Kupfer $I(Cu)$	Primärstromanteil $\Theta_{Cu} = \frac{I(In)^0 - I(In)}{I(In)^0}$	$F(Cu) = \frac{\Theta_{Cu}}{I(Cu)} \cdot \alpha_{Cu} \cdot Y_{Cu}$
88780	3204	0,50	$1,80 \cdot 10^{-19}$
42560	3481	0,76	$2,51 \cdot 10^{-19}$
55040	2994	0,69	$2,66 \cdot 10^{-19}$
51110	5226	0,71	$1,57 \cdot 10^{-19}$
159100	962	0,10	$1,25 \cdot 10^{-19}$
81920	3230	0,54	$1,92 \cdot 10^{-19}$
Mittelwert: $\bar{F}(Cu) = 1,95 \cdot 10^{-19}$ Variationskoeff.: 25%			

Tabelle 5.1: Signalintensitäten von Kupfer-Pulverproben auf Indium

Indium $I(In)$	Chrom $I(Cr)$	Primärstromanteil $\Theta_{Cr} = \frac{I(In)^0 - I(In)}{I(In)^0}$	$Y_{Cr} = \bar{F}(Cu) \cdot \frac{I(Cr)}{\Theta_{Cr} \cdot \alpha_{Cr}}$
150700	934	0,15	2,07
124800	1319	0,30	1,49
133000	1119	0,25	1,50
99700	1706	0,44	1,31
77860	2636	0,44	1,58
136000	976	0,23	1,40
146200	584	0,18	1,11
Mittelwert: $1,49 \pm 31\%$			

Tabelle 5.2: Berechnung der Sputterausbeute Y_{Cr} , anhand von Signalintensitäten der K_2CrO_4 -Pulverproben auf Indium.

eine Beschußspannung von nur 400 eV bei senkrechtem Inzidenzwinkel gefunden wurde. Nach Gleichung 3.2, S. 13 gilt für die Berechnung des Tiefenvorschubs \dot{z} aus der Zerstäubungsausbeute Y_{Cr} :

$$\dot{z} = \frac{Y_{Cr} \cdot 10^4 \cdot M(K_2CrO_4)}{\rho(K_2CrO_4) \cdot N_A \cdot e \cdot \zeta_F}$$

Y_{Cr}	partielle Sputterausbeute für Chrom in K_2CrO_4
$M(K_2CrO_4)$	Molgewicht [195 g/Mol]
$\rho(K_2CrO_4)$	Dichte [2,74 g/cm ³]
N_A	Avogadrokonstante [6,023 · 10 ²³ Mol ⁻¹]
e	Elementarladung [1,602 · 10 ⁻¹⁹ As]
ζ_F	Formfaktor 2 (s. Kapitel 3.3.5, S. 12)

Der Faktor 10⁴ ergibt sich aus der Einheitenkonversion
 \dot{z} ist normiert auf einen Primärstrom von 1 mA/cm²

Es ergibt sich hieraus der Tiefenvorschub für K_2CrO_4 zu $5,5 \frac{nm \cdot cm^2}{s \cdot mA}$. Der Fehler der Ausgangsgrößen liegt bei 50 % für die Literaturangaben der Sputterausbeute von Kupfer und bei 40 % für die Ionisationsquerschnitte [80, 81]. Mit den in Tabelle 5.1 und 5.2 angegebenen Reproduktionsfehlern ergibt sich für den Tiefenvorschub eine Unsicherheit von 80 %. Die Tiefenvorschübe in Schwermetalloxiden liegen aber mit $1,4 - 5 \frac{nm \cdot cm^2}{s \cdot mA}$ (vgl. Tabelle 3.1, S. 14) in der gleichen Größenordnung wie der hier gefundene.

5.1.2 Planare Schichtsysteme

Die Fa. ALU-SUISSE, Lonza stellte drei verschiedene mit Chromphosphat beschichtete Aluminiumbleche zur Verfügung. Die Menge aufgetragenen Materials je m^2 war bekannt und wurde über einen Konversionsfaktor von $2.013 \frac{nm}{mg/m^2}$ [101] in die Dicke der Schicht umgerechnet. Zur Bestimmung des Tiefenvorschubes wurden die Proben mit SNMS vermessen. Der Tiefenvorschub errechnet sich aus dem Quotient der Dicke der Schicht und der Zerstäubungszeit der Schicht. Die Grenze zwischen Aluminiumträger und Chromphosphat wurde bei einem Anstieg des Aluminiumträgersignals zu 50 % des Maximalwertes definiert. Als Beispiel ist das Tiefenprofil einer Chromphosphatprobe in Abbildung 5.3 gezeigt.

Eine 30 nm SiO_2 -Schicht auf einer Siliziumscheibe aus der Halbleiterproduktion wurde in analoger Weise zur Bestimmung des Tiefenvorschubs von SiO_2 vermessen. Die erreichbare Tiefenauflösung (Schichtdicke in der das Signal von 16 % auf 84 % des Maximalwertes steigt) wurde an der Messung des Siliziumwafers zu 10 nm ermittelt. Die bestimmten Tiefenvorschübe sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

5.1.3 Partikuläre Schichtsysteme

Iriodine® sind Farbpigmente mit schichtförmigem Aufbau. Auf dem Trägermaterial Glimmer ist eine farbgebende Schicht aufgebracht. Die Farbe entsteht größtenteils durch Interferenz des an der Oberfläche der Partikel mit dem an der Grenzfläche zum Trägermaterial reflektierten Lichtes. Die Schichtdicke sowie die Eigenfarbe des aufgetragenen Oxides bestimmen die Wellenlänge des reflektierten Lichtes. Die Zusammensetzung und die Dicke der Schicht ist bekannt [102]. Die für verschiedene Substanzen mit SNMS gemessenen Tiefenvorschübe sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Die hier erreichbare Tiefenauflösung wurde an Iriodin® Red Brown bestimmt, sie beträgt 50 nm.

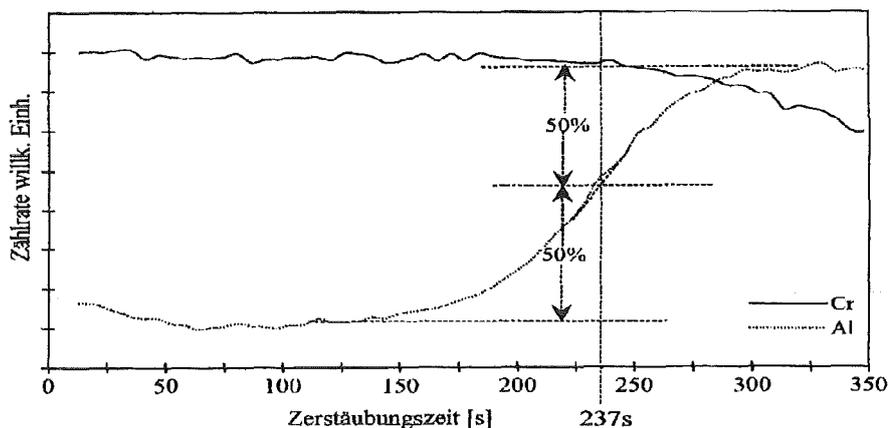


Abbildung 5.3: Bestimmung des Tiefenvorschubs einer Chromphosphatschicht mit 101 nm Schichtdicke

Bezeichnung	Belegung $\left[\frac{mg}{m^2}\right]$	bekannte Schichtdicke $[nm]$	Primärstrom $[mA/cm^2]$	gemessene Sputterzeit $[s]$	Tiefenvorschub $\left[\frac{nm \cdot cm^2}{s \cdot mA}\right]$
AlMg05Mn05	15	30,2	0,182	78	2,1
	50	101	0,182	237	2,5
	150	302	0,313	472	2,0
SiO ₂ auf Si		70	0,022	189	6,8

Tabelle 5.3: Tiefenvorschübe für planare Schichten

Bezeichnung	Partikel	bekannte Schichtdicke $[nm]$	Primärstrom $[mA/cm^2]$	gemessene Sputterzeit $[s]$	Tiefenvorschub $\left[\frac{nm \cdot cm^2}{s \cdot mA}\right]$
Iridin® Feinblau	TiO ₂ auf Glimmer	120	0,022	2556	2
Iridin® Red Brown	Fe ₂ O ₃ auf Glimmer	90	0,022	1290	3

Tabelle 5.4: Tiefenvorschübe bei partikulären Schichtsystemen

In der nachfolgenden Diskussion mit Literaturwerten (s. Tabelle 3.1 S. 14) sind Werte von MCINTYRE ET.AL. [56] nicht mitgerechnet, da sie sich so stark von den Werten der anderen Autoren unterscheiden, daß eine gemeinsame Diskussion nicht möglich ist.

Vergleicht man den für Fe_2O_3 auf Glimmer erhaltenen Tiefenvorschub von $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{s mA}}$ mit einem Mittelwert der Literaturwerte für Fe_3O_4 (s. Tabelle 3.1, S. 14) von $1,93 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{s mA}}$, so liegt der Wert für Fe_2O_3 auf Iridin® um den Faktor 1,6 zu hoch. Der Tiefenvorschub für Fe_2O_3 sollte jedoch wegen der ähnlichen Dichte der Festkörper nur ca. 10 % von der des Fe_3O_4 abweichen [55]. Aufgrund des höheren mittleren Inzidenzwinkels und der Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsraten wird für partikuläres Material ein höherer Wert erwartet als für planare Proben [62, 63]. Ist die Probe stark zerklüftet, kann jedoch durch Redeposition (s. Abschnitt 3.3.8) eine Überkompensation auftreten. Die hier gemessenen Tiefenvorschübe sind aber größer als die planarer Systeme, der Unterschied ist jedoch kleiner als der theoretische von Faktor 2, vgl. Gleichung 3.2, S. 13.

Da Schweißrauch zu großen Teilen aus Eisenoxid besteht, wurde die gemessene Zerstäubungsrate von $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{s mA}}$ zur Konversion der Zeitachse angewandt. Dieser Wert stellt einen ungefähren Mittelwert der gemessenen und in der Literatur verfügbaren Tiefenvorschübe von Schweißrauchkomponenten dar.

5.2 Detektionsfaktoren für die Elementquantifizierung mit SNMS

5.2.1 Transmission des Massenanalysators

Zum Vergleich experimentell erhaltener Detektionsfaktoren mit berechneten Größen wie Ionisierungsquerschnitten muß die Transmission des Spektrometers bekannt sein und berücksichtigt werden. Sie setzt sich im wesentlichen aus der des Quadrupols und der der Nachionisierungseinheit zusammen. Die Transmission ist unter den gewählten Betriebspunkten annähernd proportional zu $\Delta m/m$ [54], wobei m die Masse der Teilchen und Δm die Signalbreite bei 50 % der maximalen Signalthöhe ist. Abbildung 5.4 gibt exemplarisch die Massenabhängigkeit der Quadrupoltransmission einiger SIMS-Spektren wieder. Die gefundene Quadrupoltransmission nimmt mit der Masse der Teilchen ab, die Auswertung des doppellogarithmischen Diagramms ergibt etwa eine Steigung von -1 . Damit folgt die Transmission einer Massenabhängigkeit mit $1/m$. Die Transmission der Nachionisierungseinheit ist proportional zur Aufenthaltsdauer der Teilchen im Elektronenstrahl. Da diese, bei gleicher kinetischen Energie der Teilchen, umgekehrt proportional der Geschwindigkeit ist, gilt für die Massenabhängigkeit der Transmission der Nachionisierungseinheit eine Proportionalität von \sqrt{m} . Die Gesamttransmission bei der Detektion setzt sich multiplikativ aus den einzelnen Abhängigkeiten zusammen und ist damit proportional zu $1/\sqrt{m}$.

5.2.2 Bestimmung der Detektionsfaktoren

Für quantitative Konzentrationsangaben müssen die gemessenen Intensitäten mit ihren Detektionsfaktoren in Konzentrationen umgerechnet werden. Aus Reinstsubstanzen kann

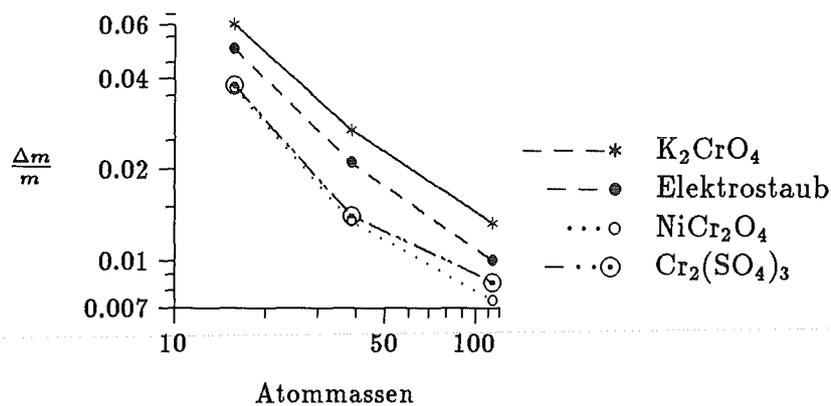


Abbildung 5.4: Massenabhängigkeit der Quadrupoltransmission; die Verbindungslinien sind zur besseren Orientierung eingetragen. (Mit Elektrostaub ist eine Staubprobe aus dem Elektrofilter eines Kraftwerkes bezeichnet.)

der Detektionsfaktor bestimmt werden. Es gilt, nach Gleichung 3.8 in Abschnitt 3.3.10, S.19,

$$\frac{I_X \nu_{Cr}}{I_{Cr} \nu_X} = D_{Cr}(X)$$

mit ν_{Cr} und ν_X der Stöchiometrie von Chrom bzw. X und $D_{Cr}(X)$, dem relativen Detektionsfaktor des Elementes X bezüglich Chrom. Der relative Detektionsfaktor ist eine Funktion der elementspezifischen Ionisationswahrscheinlichkeiten, des matrixspezifischen (substanzspezifischen) Anteils atomarer Sekundärteilchen im elektronischen Grundzustand im Erosionsfluß und gerätespezifischer Parameter wie Transmission.

Für verschiedene Elemente wurde aus Messungen der Reinstsubstanzen und der oben angegebenen Umrechnung aus dem Intensitätsverhältnis die auf Chrom bezogenen Detektionsfaktoren bestimmt und in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die aus Standardmessun-

Detektionsfaktor	Substanzen	Mittelwert	korrigiert
$D_{Cr}(Ni)$	0,62 0,61 0,67 ($NiCr_2O_4$)	0,63	0,67
$D_{Cr}(K)$	1,2 1,3 K_2CrO_4 ; 1,57 ($KCr(SO_4)_2$)	1,36	1,17
$D_{Cr}(S)$	0,26 0,2 ($Cr_2(SO_4)_3$); 0,22 ($KCr(SO_4)_2$)	0,23	0,18
$D_{Cr}(Mn)$	1,2 1,08 ($MnCr_2O_4$)	1,14	1,17
$D_{Cr}(Ba)$	1,46 1,72 ($BaCrO_4$)	1,59	2,5

Tabelle 5.5: Auf Chrom bezogene relative Detektionsfaktoren; die korrigierten Werte berücksichtigen die Massenabhängigkeit der Transmission des Nachweissystems mit $1/\sqrt{m}$

gen bestimmten Detektionsfaktoren zeigen keinen großen Matrixeffekt und haben eine

gute Reproduzierbarkeit. Die auf Chrom bezogenen Detektionsfaktoren erlauben somit eine sichere Umrechnung der Intensitäten in Konzentrationen. Die untersuchten Elemente decken einen sehr weiten Bereich der Variation des ersten Ionisierungspotentials aller Elemente ab. Daher wird erwartet, daß die Detektionsfaktoren für Elektronenstrahl-SNMS für alle Elemente innerhalb einer Dekade liegen.

5.2.3 Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktoren

Um eine Aussage über die Matrixabhängigkeit machen zu können, wurden verschiedene Chromsubstanzen gemessen und der auf Chrom bezogene relative Detektionsfaktor bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt. Ein Matrixeffekt für verschie-

Substanz	rel. Detektionsfaktor $D_{Cr}(O)$
K_2CrO_4	0.2, 0.32, 0.21, 0.22
$BaCrO_4$	0.3, 0.16
$Cr_2(SO_4)_3$	0.15, 0.33
Cr_2O_3	0.39, 0.2, 0.23, 0.34, 0.31
Mittelwert: 0,26, Variationskoeffizient: 30%	
Mittelwert korrigiert: 0,14	

Tabelle 5.6: Detektionsfaktoren für Sauerstoff in verschiedenen Chromverbindungen relativ zu Chrom. Der korrigierte Mittelwert berücksichtigt die massenabhängige Transmission des Nachweissystems mit $1/\sqrt{m}$

dene Verbindungsklassen läßt sich nicht herausarbeiten. Der Reproduktionsfehler beträgt 30 %. Der Matrixeffekt muß somit deutlich kleiner als der Reproduktionsfehler sein. Dieser hohe Reproduktionsfehler wird durch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Intensität des Sauerstoffsignals verursacht. Durch die Eigenheiten des Nachweissystems wurde für Sauerstoff ein sehr hohes Untergrundsignal detektiert, das zeitweise driftete. Das eigentliche Nutzsignal überlagert das Untergrundsignal und beträgt unter 20 % der Gesamtintensität. Für Tabelle 5.6 wurde am Ende einer Messung das Untergrundsignal bestimmt und vom Gesamtsignal subtrahiert.

5.2.4 Diskussion

Der Matrixeffekt kann aus den Abweichungen der experimentell bestimmten Detektionsfaktoren von den berechneten atomaren Ionisationsquerschnitten [80, 81] abgeschätzt werden. Im Falle von Barium und Schwefel wurden hingegen experimentell bestimmte Werte für die atomaren Ionisationsquerschnitte [82] den berechneten vorgezogen. Bei diesen Elementen sind große Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten zu beobachten [82]. Folgen die Detektionsfaktoren dem Trend der *atomaren* Ionisationsquerschnitte, wird die Grundvoraussetzung der Quantifizierung

von SNMS-Signalen erfüllt, nämlich die überwiegende Emission atomarer Teilchen unter Ionenbeschuß (s. Abschnitt 3.3.10). Abbildung 5.5 zeigt die auf Chrom normierten Detektionsfaktoren im Vergleich zu den ebenfalls auf Chrom normierten atomaren Ionisationsquerschnitten. Die abgebildeten Detektionsfaktoren sind um die Massenabhängigkeit der Transmission korrigiert. Mit Ausnahme von Schwefel liegen sie im Mittel um 10 % zu tief

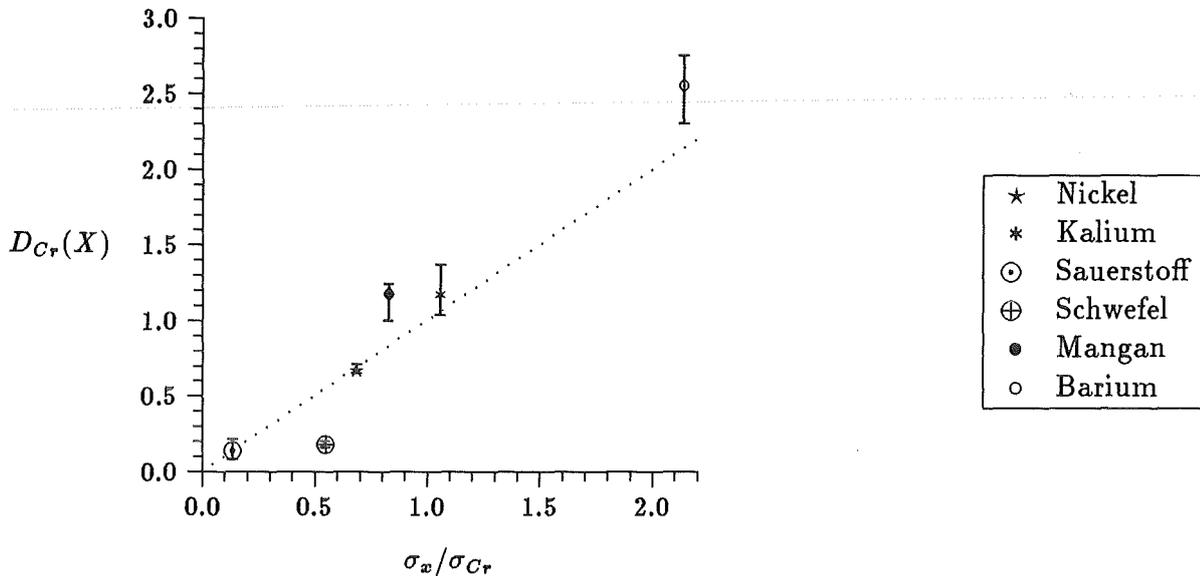


Abbildung 5.5: Auf Chrom normierte relative Detektionsfaktoren (korrigiert mit der massenabhängigen Transmission des Nachweissystems, s. Text) in Abhängigkeit der entsprechenden Verhältnisse der atomaren Ionisationsquerschnitte σ (s. Text); als Vertrauensgrenzen sind die jeweils kleinsten und größten Werte eingetragen. Die punktierte Linie hat die Steigung 1.

gegenüber dem Verhältnis der Ionisationsquerschnitte. Da diese selbst eine Unsicherheit von 40 % [80, 81] aufweisen, besteht im Rahmen dieser Unsicherheit gute Übereinstimmung. Der Detektionsfaktor von Schwefel beträgt nur 33 % des theoretischen Verhältnisses. Es wird erwartet, daß ein Teil des Schwefels thermisch und/oder als Molekel emittiert wird und sich so dem Nachweis entzieht. Obwohl nur eine relativ kleine Anzahl von Detektionsfaktoren bestimmt wurde, sollten die Ergebnisse auf andere Elemente übertragbar sein, da die untersuchten Elemente einen weiten Bereich des ersten Ionisierungspotentials aller Elemente abdecken.

Der lineare Zusammenhang zwischen gemessenen Detektionsfaktoren und den aus atomaren Ionisationsquerschnitten berechneten Detektionsfaktoren weist nach, daß das Probenmaterial überwiegend als Atom die Probe verläßt. Eine Elementquantifizierung mit Elektronenstrahl-SNMS ist folglich möglich, ohne daß die Detektionsfaktoren große Matrixeffekte enthalten sollten (s. Abschnitt 3.3.10, S. 19). Diese gute Übereinstimmung der Detektionsfaktoren erlaubt es auch Detektionsfaktoren aus dem Verhältnis der Ionisationsquerschnitte nach LOTZ zu berechnen. Damit lassen sich alle Signale aus SNMS-Spektren von Schweißrauchmessungen quantifizieren.

5.3 Chemische Speziation mit SIMS

5.3.1 Chromcharakterisierung

Grundlagen der Auswahl und Normierung für die Chromspeziation geeigneter Signale sind schon in Kapitel 3.3.11, S. 20 beschrieben. Die chemometrische Auswertung führte zu einem 2-Faktorenmodell, mit dem die Speziation der Chromverbindung durchführbar erschien. Eine Analyse der Auswertung ergab, daß den signifikanten Faktoren das Signalverhältnis $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+} + I_{\text{CrO}^+}}$ bzw. $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+} + I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}$ zugrunde liegt. Aus Gründen besserer Darstellung wird im folgenden nicht mehr auf das zur Auswahl der Signale benutzte chemometrische Modell zurückgegriffen, sondern die Daten in der anschaulichen Form dieser normierten Intensitäten dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Signalverhältnisse im Sputtergleichgewicht wurde an Cr_2O_3 zu 8% und an $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zu 5%, jeweils bei 5 Proben, bestimmt.

5.3.1.1 Messungen an Reinstsubstanzen

Zur Speziation der Chromverbindungen wurde eine große Zahl an Chromstandards untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.6 zusammengefaßt. Hierin sind die Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}}$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}}$ unter stationären Bedingungen abgebildet. Zur besseren Übersicht sind punktierte Linien in das Diagramm eingearbeitet, welche die Gruppen verdeutlichen. Es lassen sich klar drei Gruppen bilden:

1. *Chrom(VI)-Verbindungen*: Chromate, Dichromate und Chrom(VI)-Oxid
2. *überwiegend oxidische Chrom(III)-Verbindungen*: diese Gruppe wird von Spinellverbindungen, dem Chrom(III)-oxid und dem Chrom-acetylacetonat gebildet
3. *nicht-oxidische Chrom(III)-Verbindungen*: Chrom(III)-Salze außer CrPO_4 und Chrom-acetylacetonat

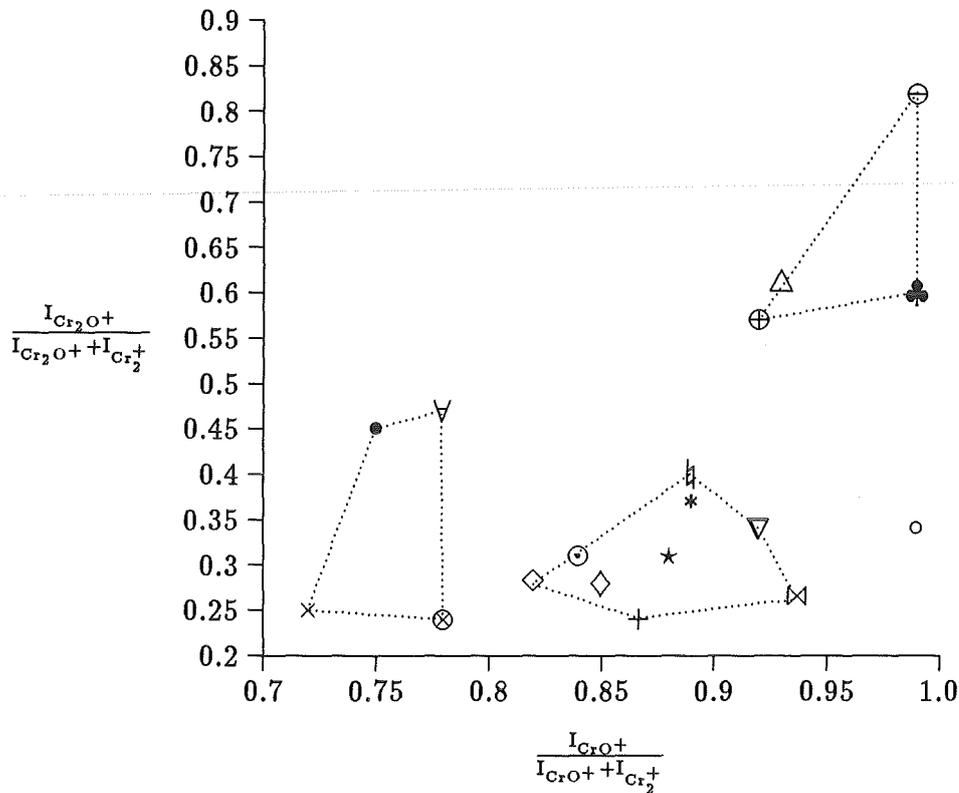
Chromphosphat läßt sich als einzige Verbindung nicht hinreichend einordnen.

5.3.2 Abhängigkeit der Signale von Analysenbedingungen

Zur Beurteilung der Anwendbarkeit der chemischen Speziation von Chrom wurde der Einfluß der experimentellen Parameter auf die verwendeten Signalverhältnisse untersucht. Die Untersuchungen umfaßten Einstellvorgänge des Sputtergleichgewichtes sowie den Einfluß von Primärenergie und Masse des Primärteilchens auf das Speziationsvermögen.

5.3.2.1 Einstellung des Sputtergleichgewichtes

Bis zum Einstellen stationärer Verhältnisse im Sputtergleichgewicht werden Änderungen in der Signalhöhe auch durch beschußinduzierte Vorgänge in der Probe verursacht. Dies



oxidische Chrom(III)-Verb.	Chrom(VI)-Verbindungen
● Cr_2O_3	* $PbCrO_4$
⊗ $MnCr_2O_4$	* Pyridinium – chloro – chromat
× $NiCr_2O_4$	⊙ $K_2Cr_2O_7$
nichtox. Chrom(III)-Verb	◇ $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$
♣ $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	◇ CrO_3
⊖ $Cr_2(SO_4)_3$	⊠ Ag_2CrO_4
∇ Chrom-acetylacetonat	∇ $BaCrO_4$
△ Chrom-acetat	+ Na_2CrO_4
⊕ $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	‡ K_2CrO_4
○ $CrPO_4$	

Abbildung 5.6: Speziation der Chromverbindungen anhand der Signalintensitätsverhältnisse $\frac{I_{CrO^+}}{I_{CrO^+} + I_{Cr_2^+}}$ und $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+} + I_{Cr_2^+}}$

erschwert oder verhindert die chemische Speziation der Probe. Abbildung 5.7 zeigt das Signal des normierten CrO^+ -Clusters für verschiedene Verbindungen beim Beschuß mit Argonionen einer Energie von 5 keV und einem Strom von ca. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ am Beispiel des Signalverhältnisses $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+} + I_{\text{CrO}^+}}$.

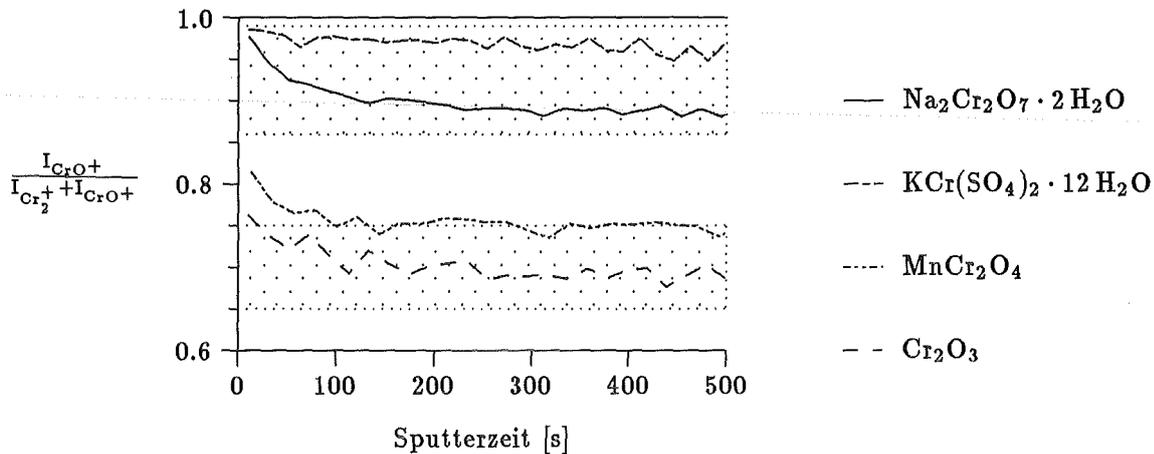


Abbildung 5.7: Zeitliches Verhalten des Signales $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+} + I_{\text{CrO}^+}}$; unterlegt sind die Bereiche für die verschiedenen Gruppen der Chromverbindungen

Nach einer Zeit von 100 s nach Beschußbeginn haben sich stationäre Verhältnisse eingestellt, d.h. das sogenannte Sputtergleichgewicht hat sich ausgebildet. Mit einem Tiefenvorschub von $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{mA}}$ (s. Kapitel 5.1.3) entspricht das einer Tiefe von etwa 6-7 nm. Eine tiefenaufgelöste, sichere chemische Speziation mit diesen Intensitätsverhältnissen erfolgt im Sputtergleichgewicht ab ca. 7 nm.

5.3.2.2 Primärenergie

Die Übertragbarkeit der Speziation auf veränderte Primärionenenergien können aus der Abhängigkeit des Signalverhältnisses $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+} + I_{\text{CrO}^+}}$ von der Primärionenenergie gewonnen werden. Exemplarisch ist diese Abhängigkeit für Chrom(III)-Verbindungen in Abbildung 5.8 gezeigt. Bei Beschuß mit Primärteilchenenergien oberhalb von 2 keV zeigt das Intensitätsverhältnis keine Abhängigkeit von der Primärionenenergie. Unterhalb von 2 keV zeigen sich Abhängigkeiten. Diese Werte enthalten jedoch einen großen statistischen Fehler, da die Primärionenstromdichte bei der verwendeten Ionenkanone im unteren Energiebereich drastisch sinkt. Zusätzlich können Aussagen über den Bildungsmechanismus der Cluster (s. Abschnitt 3.3.6, S.14) aus der Energieabhängigkeit des Quotienten aus Signalen der Cluster und Signalen atomarer Ionen gewonnen werden. Die Zerstäubungsrate selbst steigt mit der Energie. Für Atome gilt ein einfacher linearer Zusammenhang (s. Gleichung 3.3, S.17). Bei Atomkombination ist die Intensität von Clustersignalen proportional zu dem Quadrat der Zerstäubungsrate. Die Bildungswahrscheinlichkeit für atomare Ionen ist zwar stark matrixabhängig, bei gleichbleibender Matrix (identische Probe)

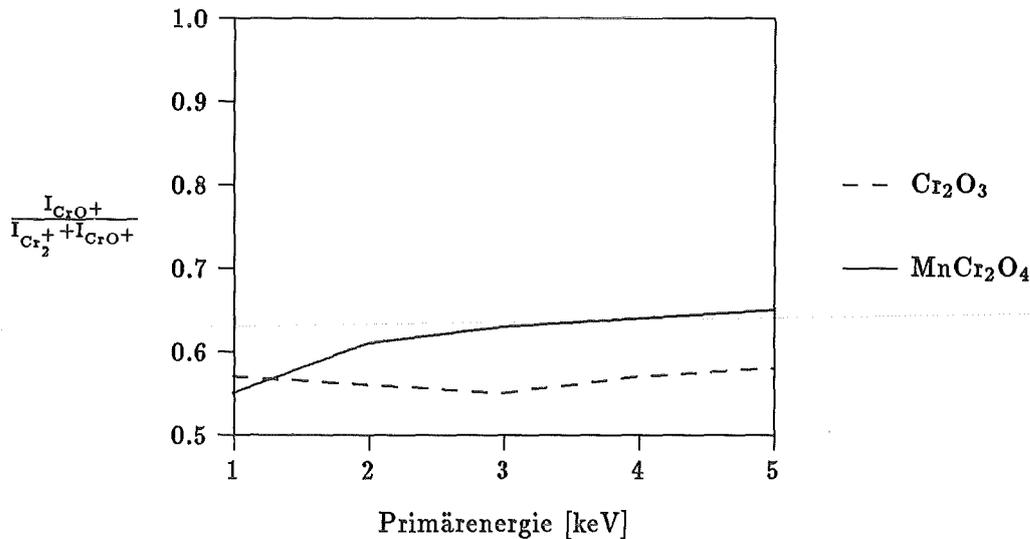


Abbildung 5.8: Energieabhängigkeit von $\frac{I_{CrO^+}}{I_{Cr_2^+} + I_{CrO^+}}$ für Cr(III)-Verbindungen (gemessen mit INA-3)

müssen atomare Ionen jedoch die gleiche Abhängigkeit zeigen. Verläuft die Clusterbildung über Atomkombination, wird folglich eine Energieabhängigkeit der auf Signale atomarer Ionen normierten Clustersignale erwartet. Die Energieabhängigkeit der auf die Atome normierten Signale von CrO^+ , Cr_2^+ , Mn_2^+ und MnO^+ sind in Abbildung 5.9 wiedergegeben. Die auf die Signale atomarer Spezies normierten Clustersignale zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Primärionenenergie. Daher sollte ein Großteil der Cluster bei Chrom(III)-Verbindungen durch Atomkombination gebildet werden.

5.3.2.3 Projektillmasse

Zur Untersuchung des Einflusses der Projektillmasse des Primärteilchens wurde das Intensitätsverhältnis $I_{CrO^+} / (I_{CrO^+} + I_{Cr_2^+})$ im Zerstäubungsgleichgewicht für eine Reihe von Standardsubstanzen unter Xenonbeschuss mit einer Primärenergie von 5 keV bestimmt.

Die Projektillmasse bestimmt im Zusammenhang mit der Energie der Projektile die Dicke der durch den Beschuss veränderten Einflußzone in der Probe. Bei vergleichbarer Energie können die langsameren und größeren Xenonatome nicht so tief in die Probe eindringen wie Argonatome. Die Energiedissipation findet näher an der Oberfläche statt und schädigt somit die Probe nicht so tief [97]. Die Schädigung an der Probenoberfläche ist jedoch wesentlich höher als bei Argon vergleichbarer Energie. Abbildung 5.10 zeigt einen Vergleich der normierten Clusterintensitäten am Beispiel des CrO^+ -Clusters für den Beschuss mit Xenon und Argon bei 5 keV. Das Verhalten für die normierte Intensität des Cr_2O^+ -Clusters ist analog zu der von CrO^+ . Aus Gründen des unmittelbaren Vergleiches ist in Abbildung 5.10 nur die Intensität des normierten CrO^+ -Clusters aufgetragen. Eine wesentlich kleinere Abhängigkeit des normierten CrO^+ -Signals von der Chromverbindung

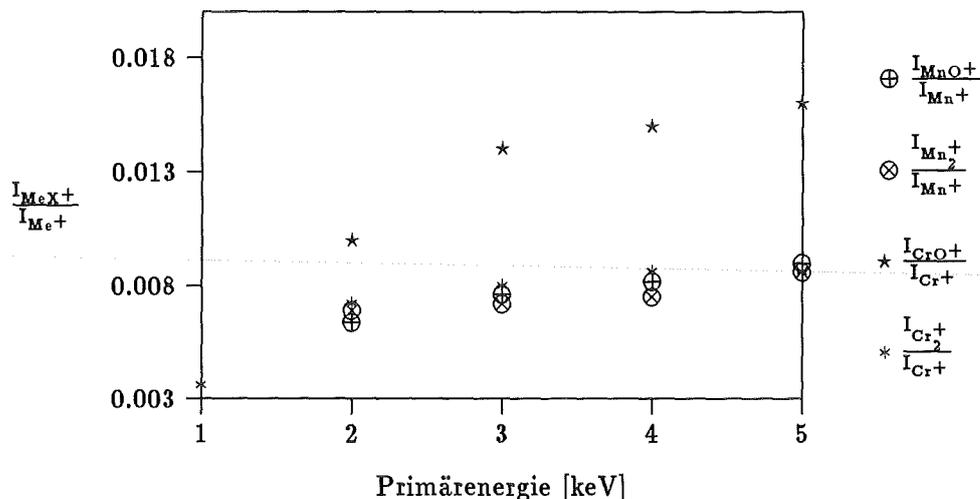


Abbildung 5.9: Energieabhängigkeit der Verhältnisse $\frac{I_{CrO^+}}{I_{Cr^+}}$, $\frac{I_{Cr_2^+}}{I_{Cr^+}}$, $\frac{I_{MnO^+}}{I_{Mn^+}}$ und $\frac{I_{Mn_2^+}}{I_{Mn^+}}$ bei $MnCr_2O_4$ (gemessen auf INA-3)

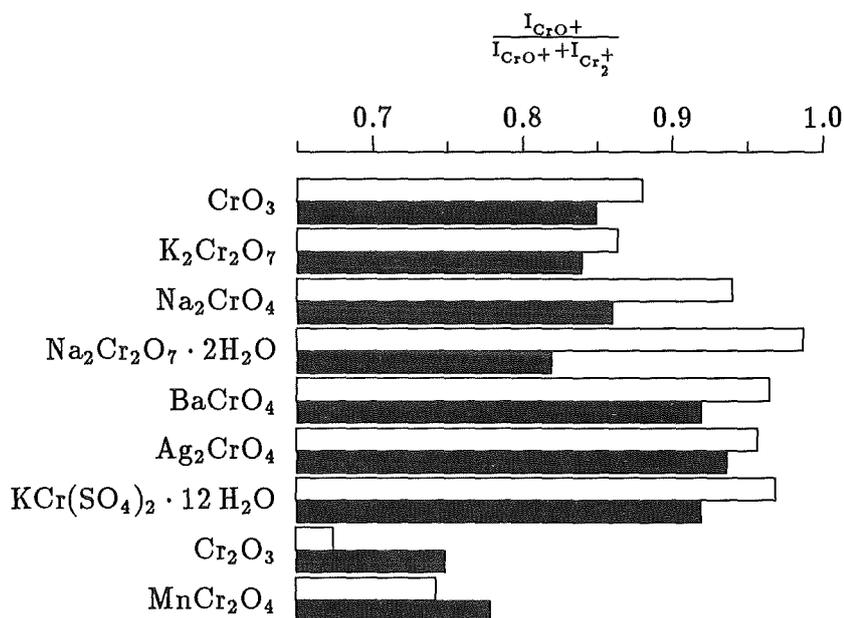


Abbildung 5.10: Einfluß der Primärmasse auf die chemische Speziation am Beispiel von $\frac{I_{CrO^+}}{I_{Cr_2^+}+I_{CrO^+}}$, schwarz Xe 5 keV, weiß Ar 5 keV im Sputtergleichgewicht

ist bei Beschuß mit Xenon mit einer Energie von 5 keV zu beobachten. Der Einsatz des schwereren und größeren Xenonions ist für die Speziation der Chromverbindungen bei einer Energie von 5 keV nicht sinnvoll.

5.3.2.4 Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung von Anregungsquelle und Detektor

Zur Untersuchung des Einflusses von gerätespezifischen Eigenschaften wurden die Standardchromverbindungen auch an der *INA-3* gemessen. Sie unterscheidet sich im wesentlichen von der *MAX*-Anlage durch einen größeren Abstand zwischen Detektor und Probe sowie einem kleineren Winkel zwischen Analysator und Anregungsquelle (*INA-3*: 30° , *MAX*-Anlage: 110°). In Abbildung 5.11 sind die Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+}+I_{Cr_2^+}}$ und $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+}+I_{Cr_2^+}}$ für verschiedene Chromverbindungen bei einem Winkel von 30° zwischen den Längsachsen des Spektrometereintritts und der Ionenkanone aufgetragen. Eine Unterschei-

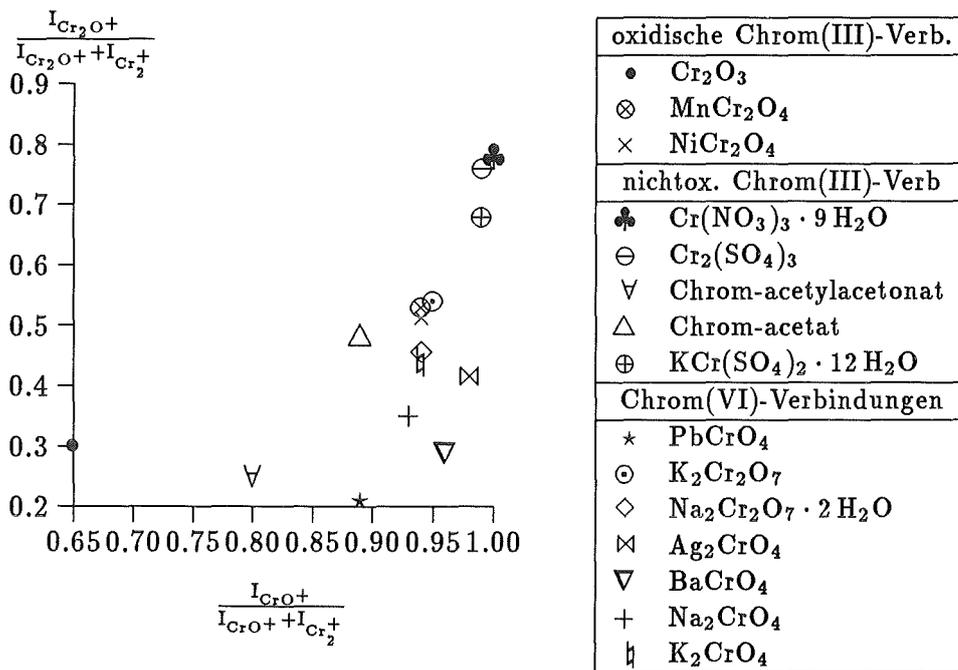


Abbildung 5.11: Signalintensitätsverhältnisse $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+}+I_{Cr_2^+}}$ und $\frac{I_{CrO^+}}{I_{CrO^+}+I_{Cr_2^+}}$ verschiedener Chromverbindungen bei einem Winkel von 30° zwischen den Längsachsen der Anregung und der Eintrittsachse des Massenspektrometers

dung der Chrom(III)-Salze von anderen Chrom-Verbindungen ist nach Abbildung 5.11

möglich. Oxidische Chrom(III)-Verbindungen lassen sich jedoch nicht von Chrom(VI)-Verbindungen trennen. Eine Speziation der Verbindungen wie in Abbildung 5.6, S. 42 ist bei dieser Geometrie nicht möglich. Durch temporären Umbau der *MAX*-Anlage wurde eine mit dem *INA-3* vergleichbare Geometrie geschaffen. Da die Messungen der Chromverbindungen dann vergleichbare Werte zu denen an dem *INA-3* ergaben, ist der Effekt tatsächlich auf die Anordnung zurückzuführen.

Eine Erklärung kann durch zwei Effekte gegeben werden:

1. *Eine verbindungsabhängige Energieverteilung der emittierten Cluster.* Bei den SIMS Messungen an der *MAX*-Anlage ist die Probe mit +24 V vorgespannt. Durch den geringen Abstand von ca. 3 cm zwischen Probe und geerdetem Detektor bildet sich ein elektrisches Feld aus. Bei der Standardgeometrie der *MAX*-Anlage ist die Probenormale jedoch um ca. 30° gegen die Eintrittsachse des Massenspektrometers gekippt. Dadurch werden die elektrischen Feldlinien gekrümmt. Von der Probe emittierte Cluster mit höherer Energie folgen wegen der auftretenden Zentrifugalkraft nicht streng dem elektrischen Feld und gelangen somit nicht in den Detektor. Bei dem *INA-3* und der *MAX*-Anlage mit veränderter Geometrie steht die Probe senkrecht zum Analysator, und es findet keine Energiediskriminierung der Cluster vor dem Detektor statt.
2. *Eine verbindungsabhängige Winkelabhängigkeit der Sputterraten für die Chromcluster.* Im Fall der Standardgeometrie der *MAX*-Anlage beträgt der Winkel zwischen Anregungsquelle und Detektor 110°. Da hierdurch nur der kleine Anteil der, bezüglich der Anregungsquelle, stark zur Seite emittierten Cluster nachgewiesen werden kann, können kleine absolute Änderungen in der Winkelverteilung große relative Änderungen der Intensität bewirken. Hierdurch können die Intensitätsverhältnisse deutlich verändert werden. Bei dem *INA-3* und der geänderten Geometrie der *MAX*-Anlage beträgt der Winkel zwischen Anregungsquelle und Detektion ca. 30°, dabei ist der Detektor senkrecht zur Probe in der optimalen Position für den Nachweis des Hauptteils der gesputterten Teilchen.

Am wahrscheinlichsten erscheint eine Kombination beider Effekte. Die genaue Untersuchung dieser Effekte muß jedoch anderen Arbeiten vorbehalten bleiben.

5.3.2.5 Diskussion

Die Aufspaltung der Chromverbindungen in drei Gruppen sollte mit chemischen Eigenschaften korreliert werden können.

5.3.2.5.1 Stöchiometrie als Ursache der Aufspaltung Als Arbeitshypothese kann angenommen werden, daß der Ionenbeschuß die ursprüngliche Struktur der Probenoberfläche völlig auflöst und die Atome rein statistisch zueinander anordnet. Bei reiner Atomkombination ist die Intensität des Clustersignals proportional zum Produkt der

Konzentrationen der Elemente, die an der Clusterbildung beteiligt sind und es gilt (s. Abschnitt 3.3.7, S.16):

$$\frac{I(\text{CrO}^+)}{I(\text{Cr}_2^+)} \sim \frac{[\text{Cr}] \cdot [\text{O}]}{[\text{Cr}] \cdot [\text{Cr}]} = \frac{[\text{O}]}{[\text{Cr}]}$$

Daher sollte im Sputtergleichgewicht die Intensität des Signalverhältnisses $\text{CrO}^+/\text{Cr}_2^+$ dem Verhältnis der Atomkonzentration von Sauerstoff und Chrom entsprechen. Die Zahl der stöchiometrischen Sauerstoffatome wurde unter Ausschluß des Kristallwassers berechnet. Für die Substanzen $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde gravimetrisch der vollständige Verlust des Kristallwassers im Ultrahochvakuum beobachtet. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gibt unter diesen Bedingungen sein Kristallwasser nicht ab. Es ist aber anzunehmen, daß es unter der Erwärmung des Ionenbeschusses die Probe verläßt. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen steht es somit für die Clusterbildung nicht zur Verfügung. Abbildung 5.12 gibt die deutliche Korrelation zwischen der Stöchiome-

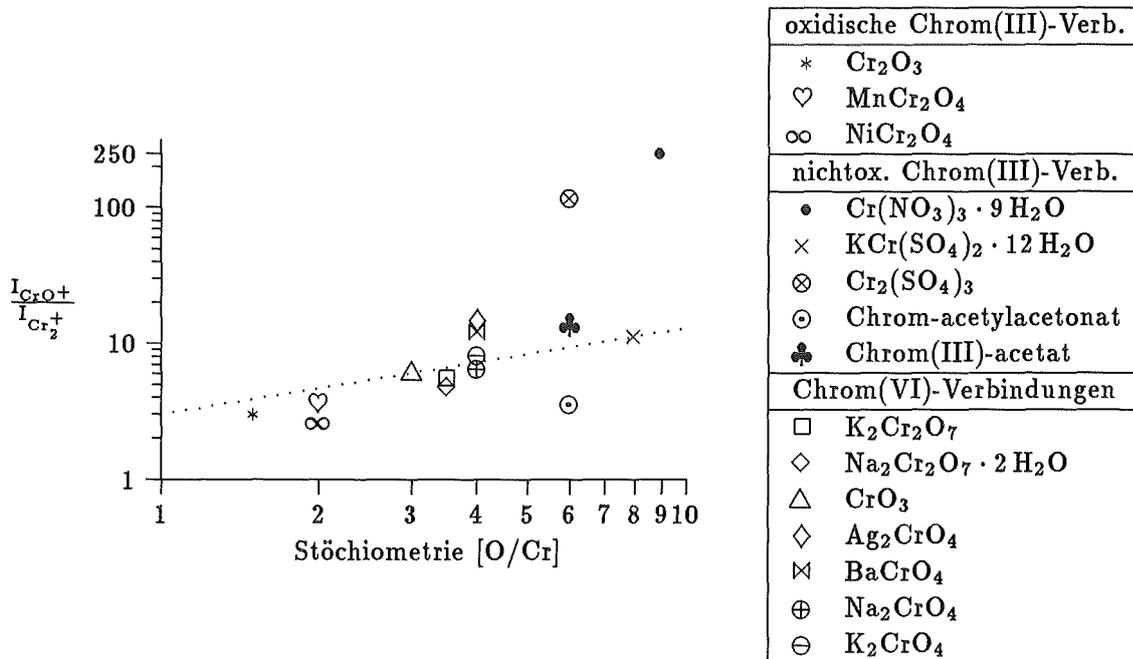


Abbildung 5.12: Korrelation von Stöchiometrie und des normierten CrO^+ -Signals $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+}}$.

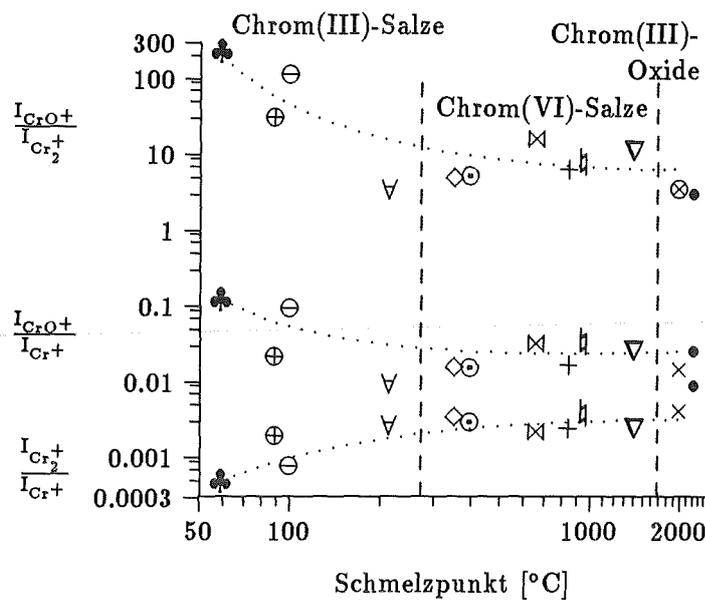
Die punktierte Linie hat die Steigung 1 und ist nur zur besseren Orientierung eingetragen.

trie und dem Intensitätsverhältnis $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}_2^+}$ wieder. Mit der Zahl der stöchiometrischen Sauerstoffatome wird bei vielen Chromverbindungen eine Zunahme der sauerstoffhaltigen Chromcluster beobachtet. Es scheint somit ein Teil der emittierten Cluster durch Atomkombination gebildet zu werden. Die direkte Bestimmung der Stöchiometrie durch die Clusteranalyse ist jedoch nur im groben Maße möglich. Die Abweichung ist für diese Schlußfolgerung zu hoch.

5.3.2.5.2 Koordination im Festkörper als Ursache der Aufspaltung Sollte eine direkte Fragmentierung des Feststoffes für die Clusterbildung verantwortlich sein,

so sollte ein Zusammenhang mit der Sauerstoffkoordination des Chroms im Festkörper beobachtbar sein. Die Sauerstoffkoordination des Chroms im Festkörper ist tetraedrisch für alle Chrom(VI)-Verbindungen [103] und oktaedrisch für alle Chrom(III)-Verbindungen [103, 105, 106, 107]. Der Vergleich mit Abbildung 5.12 zeigt, daß die Sauerstoffkoordination des Chroms allein nicht das Verhalten der Chromverbindungen erklären kann.

5.3.2.5.3 Oberflächenbindungsenergie als Ursache der Aufspaltung Jüngere Arbeiten [108] zeigen, daß Cluster zu einem geringeren Anteil direkt emittiert werden, wenn die Oberflächenmoleküle stark an das darunterliegende Substrat gebunden sind. Um diesen Einfluß bei Chromverbindungen zu untersuchen, wurde in Abbildung 5.13 das Intensitätsverhältnis der Chromcluster $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}_2^+}$ sowie die Intensitätsverhältnisse $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}^+}$ und $I_{\text{Cr}_2^+}/I_{\text{Cr}^+}$ in Abhängigkeit des Schmelzpunktes der Verbindung aufgetragen. Ersteres sollte unmittelbar das Verhältnis der direkt emittierten und der durch Atomkombination gebildeten Cluster widerspiegeln, die letzten beiden Verhältnisse die Abhängigkeit der Clusterbildung von der Oberflächenkonzentration von Chrom (im Falle von Cr_2^+ erfolgt die Bildung proportional dem Quadrat der Chromkonzentration bei CrO^+ einfach proportional der Konzentration). Der in der Literatur leicht zugängliche Schmelzpunkt für verschiedene Chromverbindungen wurde als Maß für die thermodynamische Stabilität der Verbindung eingesetzt. Werte für die Oberflächenbindungsenergie oder Gitterenergie sind für die Chromverbindungen nicht vollständig verfügbar. Es wird davon ausgegangen, daß niedrig schmelzende Substanzen ein thermodynamisch instabileres Gitter haben als hoch schmelzende Substanzen. Die Spannweite der Schmelzpunkte von den untersuchten Chromverbindungen erstreckt sich über nahezu zwei Dekaden und reicht von 60°C für $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ bis 2266°C für Cr_2O_3 [109, 103]. Die Intensitätsverhältnisse von $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}_2^+}$ und $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}^+}$ sinken mit steigendem Schmelzpunkt, wohingegen das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Cr}_2^+}/I_{\text{Cr}^+}$ mit zunehmendem Schmelzpunkt steigt. Der Anstieg der sauerstoffhaltigen Cluster mit sinkender Gitterstabilität (niedrigerem Schmelzpunkt) kann mit der schwächeren Bindungsenergie zwischen Oberflächenmolekel und Substrat erklärt werden. Bei kleiner Bindungsenergie ist die zur Ablösung der Cluster benötigte Energie klein. Dadurch dissoziieren weniger Cluster nach ihrer Ablösung und werden somit nachgewiesen. Das Intensitätsverhältnis $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}^+}$ gibt diesen Verlauf qualitativ gut wieder. Das Intensitätsverhältnis $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}_2^+}$ steigt jedoch auch durch die relative Abnahme des Cr_2^+ Clusters. Die Kurve für $I_{\text{Cr}_2^+}/I_{\text{Cr}^+}$ zeigt, daß bei sinkender Gitterstabilität (niedrigerem Schmelzpunkt) das Dimer im Vergleich zum atomaren Chromsignal in geringerem Maße emittiert wird. Infolge der komplexen Zusammensetzung dieser Verbindungen, wie $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, im Vergleich zu den oxidischen Verbindungen, sinkt die Anzahl der Chromatome je Flächeneinheit. Damit sinkt die Bildungswahrscheinlichkeit der Dimere nach Abschnitt 3.3.7, S. 16 mit dem Quadrat der Oberflächenkonzentration von Chrom. Der Unterschied im Verhalten der salzartigen und den oxidischen dreiwertigen Chromverbindungen kann durch eine Abnahme der durch Atomkombination gebildeten Cluster und eine Zunahme der direkt emittierten Cluster bei den salzartigen Chromverbindungen erklärt werden.



oxidische Chrom(III)-Verb.	Chrom(VI)-Verbindungen
• Cr_2O_3	⊙ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
⊗ MnCr_2O_4	◇ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
nichtox. Chrom(III)-Verb	⊗ Ag_2CrO_4
♣ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	▽ BaCrO_4
⊖ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	+ Na_2CrO_4
▽ Chrom-acetylacetonat	‡ K_2CrO_4
△ Chrom-acetat	
⊕ $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	

Abbildung 5.13: Intensität der Signale der Chromcluster $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}_2^+}$, $I_{\text{CrO}^+}/I_{\text{Cr}^+}$ und $I_{\text{Cr}_2^+}/I_{\text{Cr}^+}$ in Abhängigkeit des Schmelzpunktes als Maß der Gitterstabilität der Verbindung; zur besseren Orientierung wurden punktierte Linien eingezeichnet

5.3.2.5.4 Fazit Die Bildung der Chromcluster erfolgt weder allein durch Atomkombination noch ausschließlich durch direkte Emission. Beide Mechanismen tragen wahrscheinlich, in einem für jede Verbindung unterschiedlichen Maß, zur Bildung der Cluster bei.

5.3.3 Modellmischungen Cr(III)—Cr(VI)

Als Modell für Systeme bei denen neben Chrom(VI) auch noch Chrom(III) vorliegt, wurden Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht.

Abbildung 5.14 gibt exemplarisch die Änderung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}}$ bei Mischungen von Chrom(VI) und oxidischen Chrom(III)-Verbindungen für Mischungen von MnCr_2O_4 und BaCrO_4 wieder.

Abbildung 5.15 gibt die Veränderung der Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{CrO^+}}{I_{CrO^+}+I_{Cr_2^+}}$ und $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+}+I_{Cr_2^+}}$ für Mischungen von oxidischen Chrom(III)-Verbindungen und nicht-oxidischen, salzartigen Chrom(III)-Verbindungen, am Beispiel Chrom(III)-oxid : Chromsulfat wieder.

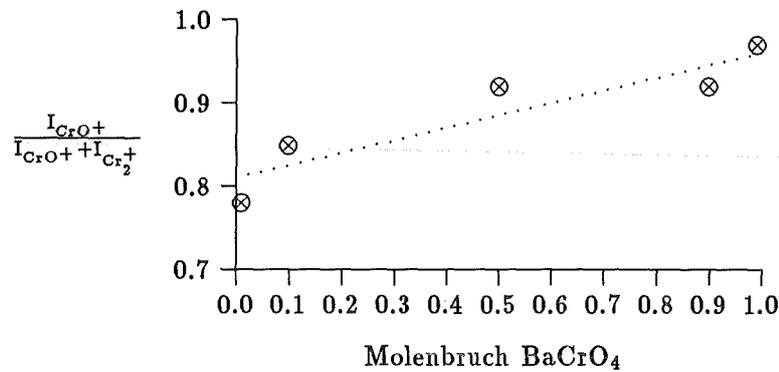


Abbildung 5.14: Chromspeziation bei einer Mischung von $MnCr_2O_4$ und $BaCrO_4$; exemplarisch gezeigt an dem Intensitätsverhältnis $\frac{I_{CrO^+}}{I_{CrO^+}+I_{Cr_2^+}}$; punktiert ist die Regressionsgerade eingezeichnet

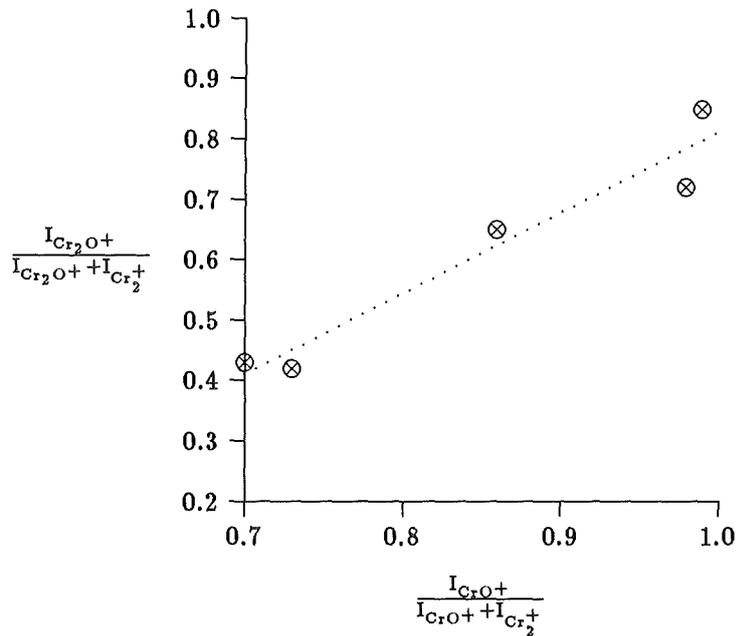


Abbildung 5.15: Chromspeziation bei einer Mischung von Cr_2O_3 und $Cr_2(SO_4)_3$ anhand der Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{CrO^+}}{I_{CrO^+}+I_{Cr_2^+}}$ und $\frac{I_{Cr_2O^+}}{I_{Cr_2O^+}+I_{Cr_2^+}}$; Mischungsverhältnisse: 0,1:9,9; 1:9; 5:5; 9:1; 9,9:0,1; punktiert ist die Regressionsgerade eingezeichnet

Bei beiden Systemen korreliert die Veränderung der Signalintensitäten mit der Variation

der Zusammensetzung einer Mischung verschiedener Chromspezies. Die Signalintensitäten einer Mischung lassen sich durch eine Linearkombination der Werte von den Ausgangssubstanzen beschreiben. Also ist das Zerstäubungsverhalten der Substanzen weitgehend unabhängig voneinander und damit die Voraussetzung der chemischen Speziation in Mischungen verschiedener Chromspezies gegeben.

5.3.4 Erkennung des Bindungspartners

Die vollständige Identifizierung von Chromverbindungen ist mit Signalen von Clustern möglich, die sich aus Bestandteilen des Anions und des Kations zusammensetzen (Bsp.: für K_2CrO_4 ist das beobachtete Cluster KCr^+). Die Normierung der Clusterintensität erfolgt auf das Chromdimer.

5.3.4.1 Messungen an Reinstsubstanzen

In Abbildung 5.16 werden die auf das Chromdimer normierten Intensitäten der Mischcluster mit Chrom für eine Reihe von Standardsubstanzen gezeigt. Bei allen Substanzen ist das Signal deutlich zu beobachten. Die kleinsten Intensitäten werden bei Ag_2CrO_4 , $NiCr_2O_4$ und Chromacetylacetonat beobachtet. Mit schwarzem Balken sind in das Dia-

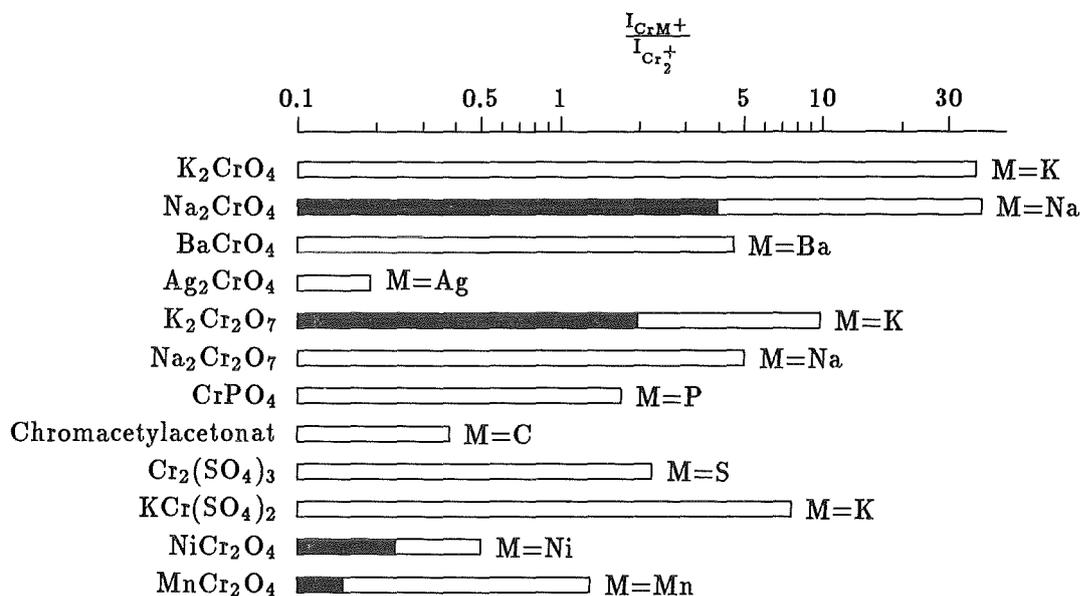


Abbildung 5.16: Normierte Intensitäten der gemischten Cluster $I_{CrM^+}/I_{Cr_2^+}$, mit M für ein verbindungsspezifisch gebundenes Atom; schwarz sind die Werte für heterogene Gemische eingetragen, s. Tabelle 5.7

gramm die Werte für Mischungen eingetragen, in denen das Mischcluster nicht Bestandteil der Verbindung ist. Tabelle 5.7 stellt diese Mischungen zusammen. Das Signal die-

1:1 Mischung für	Substanz
NaCl, K ₂ CrO ₄	Na ₂ CrO ₄
KCl, Na ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇
NiO, Cr ₂ O ₃	NiCr ₂ O ₄
MnO ₂ , Cr ₂ O ₃	MnCr ₂ O ₄

Tabelle 5.7: Heterogene Gemische für die in Abbildung 5.16 eingetragenen Werte für Mischcluster

ses Mischclusters kann nur durch Redeposition (s. Abschnitt 3.3.8, S. 17) von zerstäubtem Material erklärt werden. Die hierdurch gebildete molekulare Nachbarschaft führt zur Emission des Mischclusters. Die Erkennung kleiner Mengen einer Chromverbindung neben großen Mengen einer anderen Chromverbindung wird durch diese Prozesse erschwert.

Diese Konzentrationsabhängigkeit des Mischclusters ist in Abbildung 5.17 anhand der Intensität des Mischclusters bei verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt. Die Mischungen wurden aus innig vermengten, äußerst feinen Pulvern hergestellt. Sie besitzen ein sehr großes Oberflächen zu Volumenverhältnis, so daß intensive Redepositionseffekte zu erwarten waren. Die Intensität des durch Redeposition verursachten Mischclusters nimmt

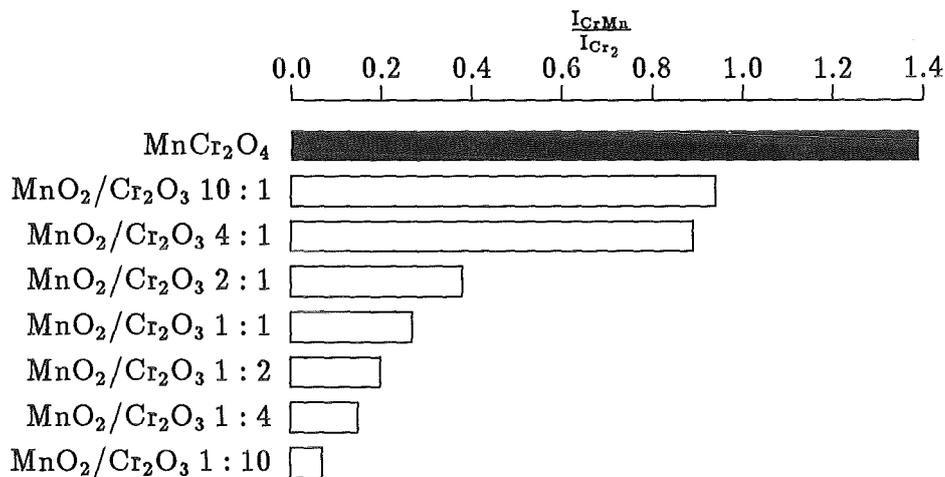


Abbildung 5.17: Signalverhältnis $\frac{I_{CrMn^+}}{I_{Cr_2^+}}$ über verschiedene heterogene und homogene Mischungen im Zerstäubungsgleichgewicht

in Abbildung 5.17 scheinbar mit zunehmender Konzentration von Cr₂O₃ ab. Hervorgehoben wird dies jedoch nur durch die Normierung. Die Intensität des MnCr⁺-Clusters ist proportional zur Konzentration von Chrom, die des Cr₂⁺-Clusters jedoch zum Quadrat der Chromkonzentration. Dadurch steigt mit der Konzentration der Term im Nenner schneller als der Term im Zähler. Die hohen Verhältnisse bei den Proben mit wenig Chrom, entsprechen kleinen absoluten Intensitäten. Die Speziation kleiner Konzentrationen einer

Chromverbindung ist somit mit einer deutlich höheren Unsicherheit behaftet. Durch ein Verdünnen der Mischungen mit einem bezüglich der Bildung des Mischclusters inerten Materials, sollte die Intensität des Mischclusters abnehmen. Dadurch wäre eine Unterscheidung von Mischclustern heterogener Mischungen und Mischclustern aus Verbindungen möglich.

5.3.4.2 Abhängigkeit von der Bedeckungsdichte

Zur Verbesserung der Verbindungsidentifikation im unteren Konzentrationsbereich wurde die Abhängigkeit des Mischclustersignals von der Verdünnung der Probe untersucht. Hierzu wurde eine 1:1 Mischung von Cr_2O_3 und MnO_2 mit verschiedenen Mengen Na_2SO_4 vermischt und vermessen. Abbildung 5.18 zeigt die normierten Zählraten des Mischclusters in Abhängigkeit des Gewichtsverhältnisses der Chrom-Mangan-Mischung in Bezug auf Na_2SO_4 . Es zeigt sich ein starker Einfluß des Verdünnungsgrades. Durch die Verdünnung

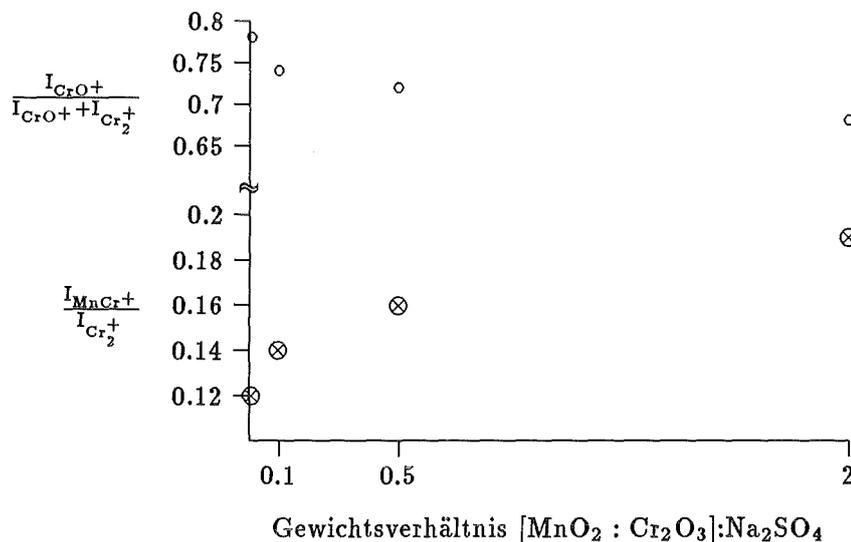


Abbildung 5.18: Mischcluster CrMn^+ und normierte Intensität des speziierenden Chromclusters CrO^+ in Abhängigkeit der Konzentration der Mischung von Cr_2O_3 und MnO_2 in Na_2SO_4 als Verdünnungsmittel

erfolgt weniger Redeposition von zerstäubtem Mangan auf Chrom und umgekehrt, und die Bildung des Mischclusters wird immer unwahrscheinlicher. In das Diagramm wurde exemplarisch für oxidische Chromcluster das Verhalten der normierten Clusterintensität von CrO^+ eingetragen. Mit steigender Verdünnung mit einer sauerstoffreichen Substanz nimmt die Intensität des Clusters aufgrund des redeponierten Sauerstoffes zu. Ein Vergleich mit der Abbildung aller gemessenen Chromstandards (Abbildung 5.6, S. 42) zeigt jedoch, daß diese Veränderungen so klein sind, daß sie das Speziationsvermögen nicht wesentlich beeinträchtigen. Ein Mischcluster einer heterogenen Mischung kann also von einem Mischcluster einer Verbindung durch Verdünnungsreihen einer Probe getrennt werden.

5.3.4.3 Abhängigkeit der Mischclusterintensitäten von der Beschußenergie

Die Abhängigkeit des normierten Mischclusters von der Primärionenenergie gibt Aufschluß über die Sensibilität der Methode gegenüber experimentellen Bedingungen und den Clusterbildungsmechanismen. Für die Bildung der Mischcluster nach dem Atomkombinationsmechanismus wird eine Abhängigkeit der Intensität des Mischclusters mit dem Quadrat der Zerstäubungsausbeute vorausgesagt. Die Intensität direkt emittierter Mischcluster ist eine lineare Funktion der Zerstäubungsausbeute (s. Abschnitt 3.3.7, S. 16). Diese ist selbst eine Funktion der Primärenergie (s. Abschnitt 3.3.5, S. 12). Unterschiedliche Emissionsmechanismen der Cluster führen daher zu einer Energieabhängigkeit des auf das Dimer normierten Signals des Mischclusters. Die Abhängigkeit der normierten Intensität des Mischclusters MnCr^+ ist in Abbildung 5.19 für Manganchromspinell (MnCr_2O_4) und eine 1:1 Mischung aus Cr_2O_3 und MnO_2 dargestellt. Sowohl die Mischung als auch

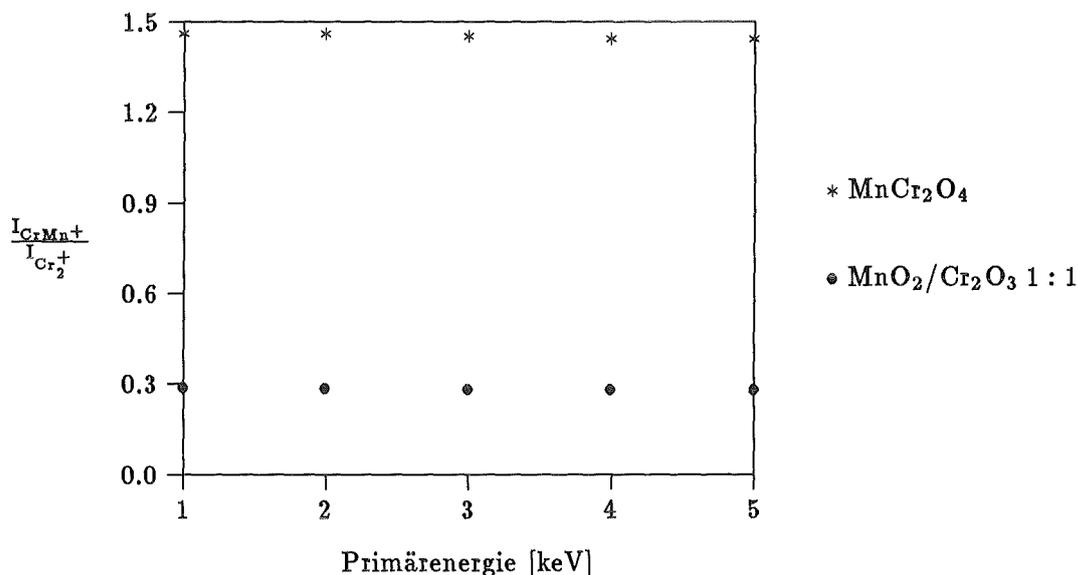


Abbildung 5.19: Energieabhängigkeit der normierten Intensitäten des Mischclusters $\frac{I_{\text{CrMn}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+}}$

die Spinellverbindung zeigen keine Variation des Signals mit der Primärionenenergie. Der Meßwert für eine Primärenergie von 1 keV ist vergleichsweise ungenau, da die verwendete Ionenkanone bei 1 keV nur geringe Primärionenströme liefert. Für die Verbindungsidentifikation anhand des Mischclusters spielt die Primärenergie eine untergeordnete Rolle. Die Unabhängigkeit des Signalverhältnisses $\frac{I_{\text{CrMn}^+}}{I_{\text{Cr}_2^+}}$ von der Energie deutet an, daß die Mischcluster CrMn^+ und Cr_2^+ unter den vorliegenden Bedingungen durch ähnliche Mechanismen emittiert werden. Das bedeutet, daß beide Cluster vorwiegend durch Atomkombination gebildet werden.

5.4 Nachweisgrenzen für SIMS und SNMS

Die Nachweisgrenze für die Quantifizierung von Chrom mit SNMS wird aus den absoluten Zählraten der Reinstsubstanzen abgeleitet. Mit einer typischen Signalintensität von > 100000 cps und einem Rauschlevel < 10 cps liegt die Nachweisgrenze somit bei 10 ppm.

Die Nachweisgrenze für die Chromspeziation mit SIMS kann aus den erhaltenen Zählraten der Cluster für die Chromspeziation abgeschätzt werden. Das typische vom Nachweissystem verursachte Untergrundsignal beträgt für SIMS < 5 cps. Bei einer typischen Zählrate der Cluster von > 1000 cps liegt die Nachweisgrenze im Bereich von mehreren 100 ppm.

Die Angaben beziehen sich auf optimal präparierte Proben. Der Bedeckungsgrad der Indiumfolie kann hierbei zwischen 10 % und ca. 40 % variieren. Die Abhängigkeit der Zählraten von der Bedeckung zeigt ein Maximum. Zu hohe Bedeckung der Probe führt zu einer Aufladung der Probe. Die damit verbundene Erniedrigung des Primärstroms sowie die höhere Energie der positiven Sekundärteilchen bewirkt eine Abnahme der Zählrate sowohl in den SNMS- als auch in den SIMS-Spektren.

5.5 Manganspeziation

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Metalle zu prüfen, wurden Manganoxide untersucht. Im Gegensatz zu Chrom(III)-Oxid werden alle Manganoxide unter Ionenbeschuss reduziert [60]. Die Speziation der Manganverbindungen wurde analog zu der Speziation von Chromverbindungen anhand des Clusters $\frac{I_{\text{MnO}^+}}{I_{\text{Mn}^+} + I_{\text{MnO}^+}}$ vorgenommen. Die Intensitätsverhältnisse für verschiedene Manganverbindungen sind für das Zerstäubungsgleichgewicht in Abbildung 5.20 dargestellt. Dort wird deutlich, daß analog zur Speziation

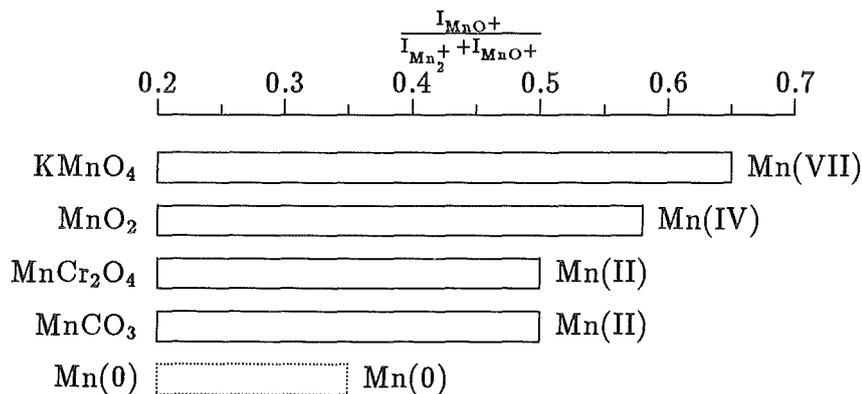


Abbildung 5.20: $\frac{I_{\text{MnO}^+}}{I_{\text{Mn}^+} + I_{\text{MnO}^+}}$ im Sputtergleichgewicht für verschiedene Manganverbindungen

der Chromverbindungen die untersuchten Manganverbindungen bezüglich ihrer Oxidationsstufe unterschieden werden können.

Zur Untersuchung der Einstellung des Zerstäubungsgleichgewichts wurde das normierte Signal des MnO^+ -Clusters zeitaufgelöst gemessen. Abbildung 5.21 stellt die Ergebnisse der Untersuchung von elementarem Mangan, Mangan(II)-, Mangan(IV)- und Mangan(VI)-Verbindungen über der Beschußdauer dar. Es zeigen sich in den ersten 100 Sekunden

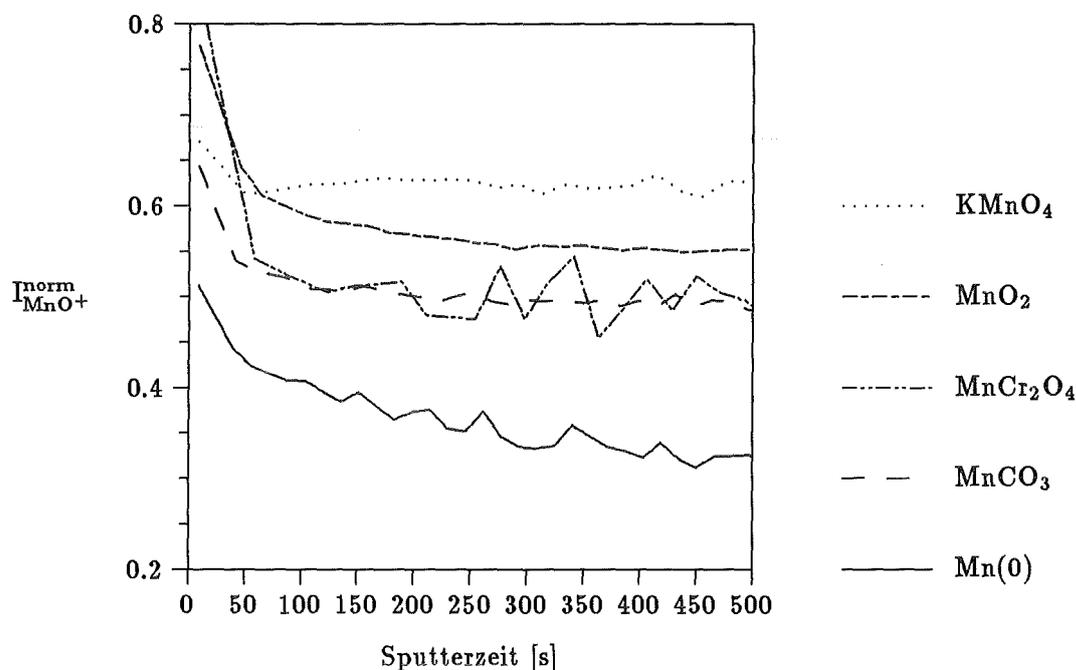


Abbildung 5.21: Einstellung des Zerstäubungsgleichgewichts anhand des zeitlichen Verhaltens des Signalverhältnisses $\frac{I_{\text{MnO}^+}}{I_{\text{MnO}^+} + I_{\text{Mn}^+}}$

Veränderungen, so daß in diesem Bereich die Ionendosis, die den Festkörper getroffen hat, mit in der Bestimmung berücksichtigt werden muß. Bei Zeiten größer als 100 Sekunden ist jedoch eine eindeutige Aussage möglich. Elementares Mangan zeigt über mehrere hundert Sekunden kein konstantes Verhältnis. Es ist anzunehmen, daß dies durch eine Oxidschicht verursacht wird, und der Wert der normierten MnO^+ -Intensität mit zunehmender Beschußdauer gegen null strebt. Abbildung 5.21 bestätigt, daß die Speziation von Manganverbindungen analog zu der der Chromverbindungen vorgenommen werden kann.

5.6 Signalidentifikation bei komplexen SNMS- und SIMS- Spektren

Die Signalidentifikation bei SNMS- und SIMS-Spektren zielt auf eine eindeutige und vollständige Identifikation aller Elemente und Cluster, die von der Probe emittiert und nachgewiesen werden. Hierbei kommt es im wesentlichen darauf an, das Ausmaß der Überlagerungen von Atomen und Clustern mit Isotopen gleicher Masse zu erkennen, den

Signalgruppen dann Atome oder Cluster zuzuordnen und daraus die Verbindungsinformationen zu ermitteln. Ein umfangreiches, in PASCAL geschriebenes Computerprogramm unterstützt den komplexen Identifikationsvorgang. Es wird im folgenden kurz erläutert, eine detailliertere Beschreibung kann Anhang B, S. 91 entnommen werden.

Das einzige eindeutige Kriterium, das zur Identifikation von Signalen herangezogen werden kann, ist das natürliche Isotopenmuster [110] der verursachenden Spezies. Darüber hinaus liegen der Auswertung folgende Annahmen zugrunde:

- die Signale atomarer Spezies dominieren über diejenigen der Cluster
- Cluster können nur aus Elementen gebildet werden, die ein Signal im Spektrum haben
- es treten nur biatomare Cluster auf

Bei Mehrstoffgemischen gibt es jedoch solch vielfältige Überlagerungen der Signale atomarer und molekularer Sekundärteilchen, daß eine sichere Auswertung speziell der kleinen Signale sehr zeitaufwendig ist. Darüber hinaus müssen zur korrekten Interpretation zeitaufgelöster Messungen störende Interferenzen bei den einzelnen Signalen ausgeschlossen werden oder zumindest bekannt sein. Bei Proben unbekannter Zusammensetzung erfordert dies immer die vollständige Analyse von Signalspektren vor der Aufnahme zeitaufgelöster Messungen.

Die Elementanalyse mit SNMS erfolgt durch eine iterative subtraktive Analyse. Nachfolgend wird ein Iterationsschritt beschrieben und die Abbruchbedingung für die Iteration erläutert.

Die Signale des Spektrums werden sukzessive in der Reihenfolge ihrer Intensität analysiert, unter der Annahme, daß ein Signal in SNMS nur von einem Element oder einem binären Cluster gebildet werden kann. Die Intensität eines Elementes ist immer größer als die eines Clusters mit diesem Element. In einem ersten Schritt wird versucht einen möglichst großen Anteil des Spektrums durch Signale atomarer Teilchen zu erklären. Zuerst wird das größte Signal gesucht. Von allen Elementen mit einem Isotop auf der Masse dieses Signals wird das Element bestimmt, mit dem, summierend über alle Isotope, die größte Intensität berechnet werden kann. Die Berechnung erfolgt unter der Berücksichtigung des natürlichen Isotopenmusters [110], wobei die berechnete Zählrate nie größer als die gemessene Zählrate werden kann. Die berechneten Zählraten der Isotope werden von den gemessenen Zählraten des Spektrums abgezogen. Es folgt erneut die Bestimmung des höchsten Signals und die Ermittlung des durch atomare Spezies verursachten Signalbeitrages.

Mit den so bestimmten Elementen wird in einem zweiten Schritt versucht, aus dem Originalspektrum in Analogie zu Schritt 1 den Signalbeitrag binärer Cluster zu bestimmen. Ausschließlich aus den in Schritt 1 identifizierten Elementen werden alle möglichen biatomaren Cluster gebildet. Nach der Identifizierung des höchsten Signals wird das binäre Cluster ermittelt, welches die höchste Zählratensumme aller Isotope erklärt. Nachfolgend wird dann die, in diesem Schritt nicht erklärte,

Restintensität durch den Anteil der Signale atomarer Sekundärteilchen erklärt. Abschließend werden die im ersten und im letzten Schritt erhaltenen Elementlisten verglichen.

Alle im letzten Schritt nicht wieder gefundenen Elemente werden für die nächste Iteration ausgeschlossen. Da die Identifikation der Elemente im zweiten Schritt alle Elemente berücksichtigt, können auch die bei vorhergehenden Iterationen ausgeschlossenen Elemente neugefunden und wieder eingeschlossen werden. Die Abbruchbedingung der Iteration ist die Identität der Elemente in den beiden Elementlisten oder ein Schwingungsverhalten, d.h. daß über eine oder auch mehrere Iterationen immer dieselben Elemente erst ausgeschlossen und dann wiedergefunden werden. Details können dem Fließdiagramm im Anhang B, S. 91 entnommen werden.

SIMS-Spektren zur chemischen Spezifikation SIMS-Spektren werden sowohl von Signalen der Elemente, als auch durch eine große Vielfalt von Signalen molekularer Spezies dominiert. SIMS-Spektren von Schweißrauch sind so komplex, daß die zu einem Signal beitragenden Sekundärteilchen ohne die Kenntnis der Elementzusammensetzung meist nicht fehlerfrei identifiziert werden können. Die Analyse der SIMS-Spektren ergibt einen Vorschlag für Atome und Cluster, die zu einer Signalgruppe beitragen können. Die endgültige Auswahl der Spezies muß manuell vorgenommen werden. Zur Analyse der SIMS-Spektren werden aus den mit SNMS bestimmten Elementen alle bi- und triatomaren Cluster gebildet und ihr möglicher Beitrag zu Signalen des Spektrums bestimmt. Zur Identifikation der Beiträge komplexer Oxianionen müssen auch Cluster wie z.B. Na_3SO_4^+ , Na_3SO_3^+ und Na_3SO_2^+ berücksichtigt werden. Derart komplexe Möglichkeiten der Clusterbildung müssen vom Benutzer angegeben werden, da die rein kombinatorische Berechnung zu einer Fülle von zwar möglichen, aber für die Analyse sinnlosen Clustern führen würde. Wegen der höheren Empfindlichkeit von SIMS gegenüber SNMS, startet die Auswertung mit zu wenig Elementen. Daher wird in einem letzten Schritt versucht, alle nicht identifizierten Signale durch Beiträge atomarer Ionen zu erklären. Die Randbedingungen für die Identifikation der Cluster sind: Clustersignale sind kleiner als die Signale der im Cluster enthaltenen Metallionen, mit wenig Ausnahmen (Stickstoff, u.ä.) müssen alle clusterbildenden Elemente im Spektrum zu identifizieren sein. Signifikante Cluster müssen eine Mindestintensitätssumme über ihre Isotope zeigen und einen Mindestanteil an der Signalgruppe erklären. Alle Randbedingungen sind interaktiv bestimmbar.

Kapitel 6

Anwendungen

Von Schweißrauch verschiedener Elektroden wurden die Korngrößenverteilung und der Schwermetallgehalt, insbesondere der Chrom- und Nickelgehalt bestimmt. Bei Chrom wurde darüber hinaus der chemische Zustand charakterisiert.

Zwei der untersuchten Elektroden (E 19 9 nC und E 19123 Nb) werden zum Verschweißen von Edelstahl, eine der Elektroden (E 5122 RR6) zum Verschweißen von Gußstahl verwendet. Diese Elektroden zählen zu den am häufigsten eingesetzten [7]. Schweißrauch wurde bei unterschiedlichen Schweißspannungen unter Normalatmosphäre erzeugt. Um den Einfluß der Umgebungsluft auf die Zusammensetzung des Schweißrauches zu untersuchen, wurde für jede Elektrode eine Schweißrauchprobe unter Argonatmosphäre erzeugt. Die Elektroden selbst wurden nicht verändert. Die chromfreie Elektrode wurde zur Plausibilitätskontrolle der Schwermetallbestimmung mitgeführt.

Alle Korngrößenverteilungen sind zum besseren Vergleich auf 100 Massen% normiert. Eine absolute Angabe der Rauchmenge wird nicht gegeben. Der hierfür benötigte automatisierte und standardisierte Schweißplatz [7, 36] stand nicht zur Verfügung.

Zur Umrechnung der zeitaufgelösten Messungen in Tiefenprofile wurde der zu $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{s mA}}$ bestimmte normierte Tiefenvorschub (s. S.37) angewandt. Damit ergibt sich für einen typischen Primärstrom von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein Tiefenvorschub von $0,06 \text{ nm/s}$. Der Primärstrom wurde für jede Messung bestimmt und damit dann der aktuelle Tiefenvorschub berechnet. Die Umrechnung der Intensitätsverhältnisse in relative Konzentrationen erfolgte mit den relativen Detektionsfaktoren, s. Kapitel 3.3.10, S.19. Die Werte aller benutzten Detektionsfaktoren sind in Anhang A aufgeführt.

Als Beispiel eines Übersichtsspektrums ist in Abbildung 6.1 das Signalspektrum des Schweißrauches der Edelstahlelektrode E 19 9 nC wiedergegeben. Es wurde auf dem INA-3 (Plasma-SNMS) aufgenommen. Die Meßzeit wurde so gewählt, daß der Materialabtrag mehrere Partikeldurchmesser betrug und somit eine tiefengemittelte Zusammensetzung der Partikel erhalten wurde. Eine kurze Methodenbeschreibung und Zusammenstellung der hierbei gültigen Detektionsfaktoren kann [63] entnommen werden. Die quantitative Auswertung dieses Spektrums ist in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Die Zusammensetzung anderer Korngrößenfraktionen und Elektroden unterscheiden sich nicht wesentlich von der dargestellten Probe. Im Schweißrauch dominieren die Bestandteile des Hüllmaterials (O, F, K, Ti, Si, Cl). Unter den Schwermetallen ist Chrom durch seinen niedrigeren

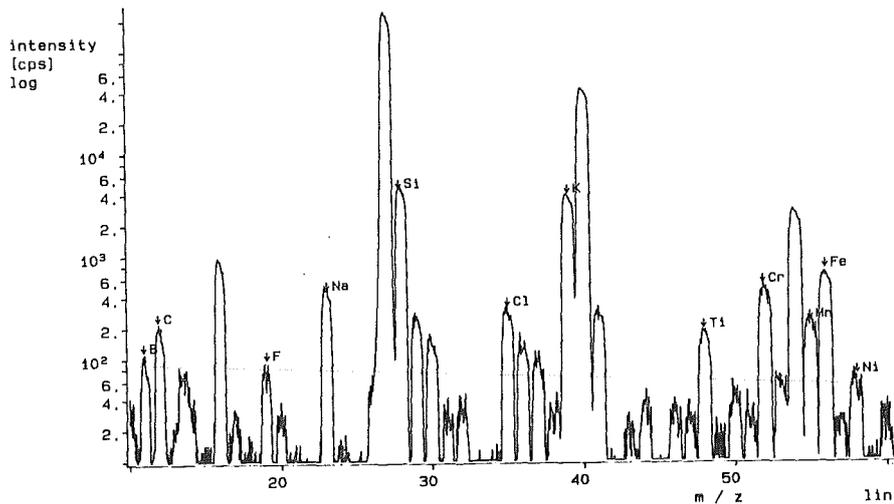


Abbildung 6.1: Übersichtsspektrum der Schweißrauchprobe der Elektrode E 19 9 nC, U=60 V; Korngrößenfraktion 0,81-1,8 μm , Trägerfolie Aluminium, gemessen mit Plasma-SNMS (mit INA-3), tiefengemittelte Zusammensetzung

Element	Atom%	Element	Atom%
F	34	O	33,7
Si	12,7	K	6,5
Fe	4,2	C	2,2
Cr	1,9	Cl	2
Mn	0,8	Na	0,7
Ti	0,7	Ni	0,4

Tabelle 6.1: Quantitative Analyse der tiefengemittelten Elementzusammensetzung von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC, Korngröße 0,81 – 1,8 μm , U=60 V, durchgeführt mit Plasma-SNMS (mit INA-3)

Siedepunkt gegenüber Eisen [37] angereichert, verglichen mit der Zusammensetzung des Kerndrahts der Elektrode (70% Fe, 20% Cr)

In der nachfolgenden detaillierten Darstellung der Ergebnisse einzelner Elektroden sind in den Tiefenprofilen nur die Substanzen aufgenommen, die eine Variation mit der Tiefe zeigen oder eine weitergehende Interpretation ermöglichen.

6.1 Schweißrauch von Elektrode E 19 9 nC R23

Der Kerndraht der Elektrode E 19 9 nC hat nach DIN 8556 Teil 1 die Zusammensetzung Kohlenstoff: $\leq 0,04$ Gew.%, Chrom: 18–21 Gew.% und Nickel mit 8–11 Gew.%. Die vergleichbare Materialbezeichnung für Stähle ist 1.4316. Nach DIN 1913 ist der Kerndraht von einer dünnen Rutilhülle umgeben.

6.1.1 Variation der Schweißspannung

Die Korngrößenverteilungen von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC, verschweißt unter Normalatmosphäre, sind in Abbildung 6.2 für zwei Schweißspannungen zusammengefaßt. Alle Schweißrauchproben enthalten überwiegend lungengängige Partikel und weisen ein

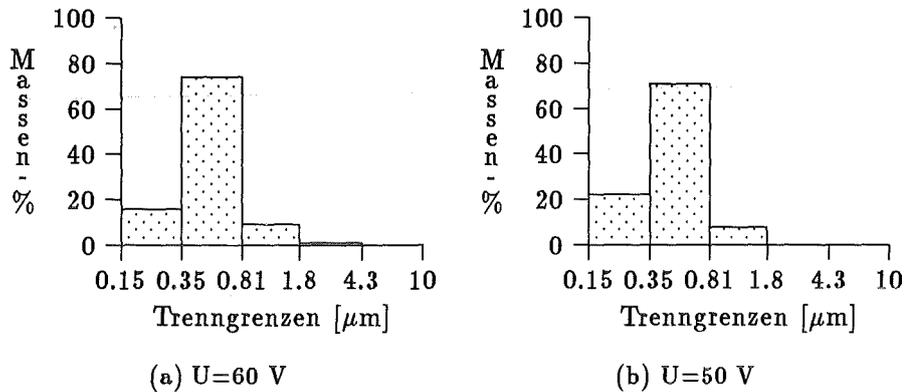


Abbildung 6.2: Korngrößenverteilung von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC R23 verschweißt unter Normalatmosphäre bei verschiedenen Schweißspannungen

Maximum in der Korngrößenverteilung bei einem Durchmesser $< 1 \mu m$ auf. Mit einem Anstieg der Schweißspannung nimmt der Anteil der groben Fraktion $> 0,81 \mu m$ zu, da bei hoher Schweißspannung mehr Material durch Tröpfchenemission freigesetzt wird.

Die Ergebnisse der tiefenaufgelösten Elementanalyse mit SNMS für Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC sind exemplarisch in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Elektrode wurde bei einer Schweißspannung von $U=50 \text{ V}$ unter Normalatmosphäre verschweißt. Gezeigt wird beispielhaft die Korngrößenfraktion $0,35 - 0,81 \mu m$, andere Fraktionen zeigen einen analogen Aufbau. Die Partikel sind von einer stark kohlenstoffhaltigen Hüllschicht umgeben, in der Eisen im Vergleich zum Volumen gegenüber den anderen Schwermetallen angereichert ist. Die anderen Schwermetalle sind gleichmäßig über die Tiefe verteilt. Die Änderung der Schweißspannung zeigt keinen Einfluß auf die Elementzusammensetzung des Schweißrauches.

Die tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse mit SIMS von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC ist exemplarisch in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Elektrode wurde mit einer Schweißspannung von $U=50 \text{ V}$ unter Normalatmosphäre verschweißt. Im Tiefenprofil ist die Schweißrauchfraktion $0,15 - 0,35 \mu m$ wiedergegeben. Es sind die für die Speziation des Chroms nötigen Signale CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ sowie das für die Verbindungsidentifikation signifikante Cluster CrK^+ aufgeführt. Chromcluster mit anderen Metallen konnten nicht eindeutig beobachtet werden. Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,95$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} > 0,85$ liegt in den ersten 20 nm das Chrom vorwiegend als Chrom(III)-Salz vor (vgl. Abb. 5.6). Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,95$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} > 0,45$

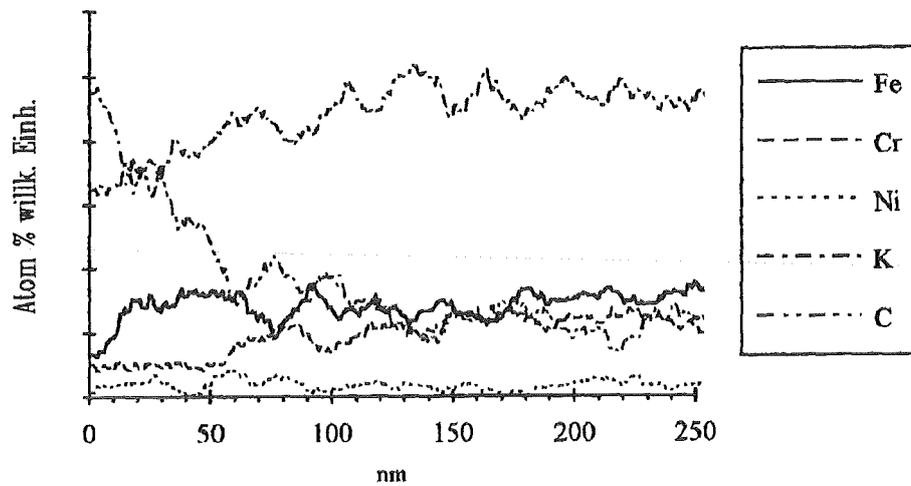


Abbildung 6.3: Elementanalyse mit SNMS: Schweißrauchfraktion $0,35 - 0,81 \mu\text{m}$ der Elektrode E 19 9 nC bei $U=50 \text{ V}$, verschweißt unter Normalatmosphäre

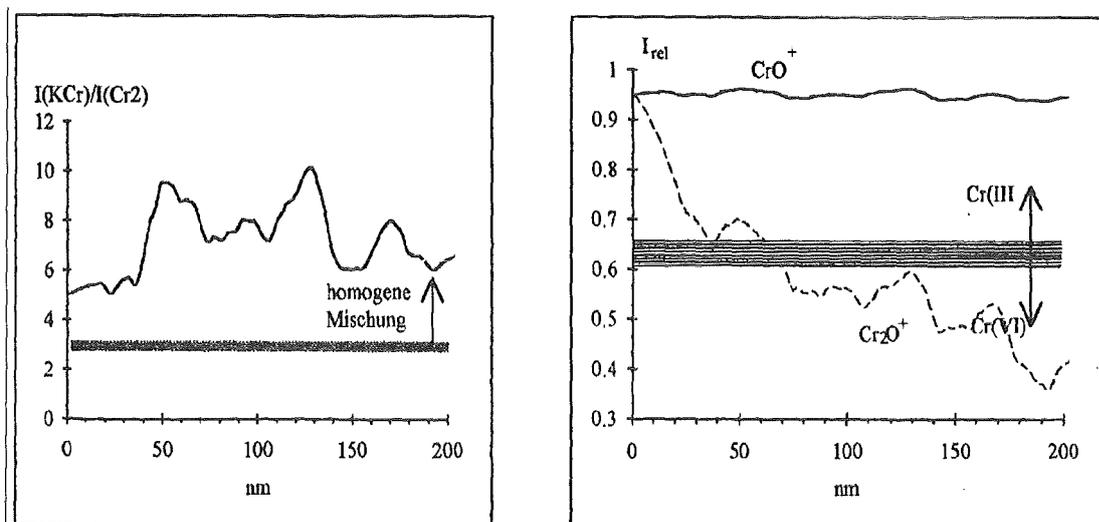


Abbildung 6.4: Verbindungsanalyse mit SIMS: Schweißrauchfraktion $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ der Elektrode E 19 9 nC verschweißt bei $U=50 \text{ V}$ unter Normalatmosphäre. $I_{\text{rel}}(\text{CrO}^+)$ und $I_{\text{rel}}(\text{Cr}_2\text{O}^+)$ in der rechten Abbildung bezeichnen die normierten Signalverhältnisse der korrespondierenden Ionen, wie sie in Kapitel 5.3.1.1, S.41 zur Speziation der Chromverbindungen angegeben sind. Die eingezeichneten Balken repräsentieren den Übergangsbereich in der Charakterisierung der Verbindungen.

liegt das Chrom in dem sich anschließenden Kern ab einer Tiefe von 140 nm vorwiegend als Chrom(VI)-Verbindung vor (vgl. Abb. 5.6). Die Einstellung stationärer Signalverhältnisse ist nach etwa 6-7 nm abgeschlossen, s. Kapitel 5.3.2.1, S.41, so daß die Schicht sicher zu erkennen ist. Das Mischcluster CrK^+ zeigt die Chrom(VI)-Verbindung K_2CrO_4 bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an.

6.1.2 Variation der Atmosphäre

Abbildung 6.5 gibt die Korngrößenverteilung von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC, verschweißt unter Argonatmosphäre wieder. Nahezu alle gesammelten Schweißrauchpar-

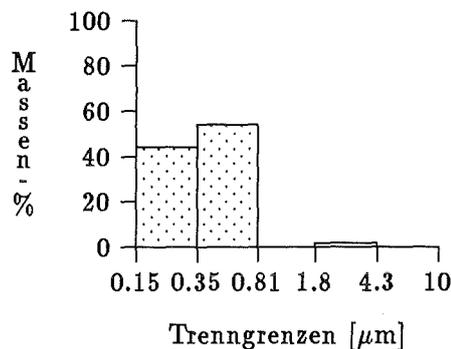


Abbildung 6.5: Korngrößenverteilung von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC R23 verschweißt unter Argonatmosphäre bei einer Spannung von $U=60$ V

tikel zeigen einen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$. Im Vergleich zu Abbildung 6.2 ist eine starke Anreicherung der Fraktion von $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ zu beobachten. Der Ausschluß von Sauerstoff aus dem Ambiente (dem Medium um den durch die Elektrodenhülle gebildeten Gasmantel) scheint das Wachstum der Partikel zu behindern.

Die Ergebnisse der tiefenaufgelösten Elementanalyse mit SNMS für Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Elektrode wurde mit einer Schweißspannung von $U=60$ V in Argonatmosphäre verschweißt. Gezeigt wird beispielhaft die Korngrößenfraktion $0,35 - 0,81 \mu\text{m}$, andere Fraktionen zeigen einen analogen Aufbau. In einer äußeren kohlenstoffhaltigen Schicht ist Eisen gegenüber den anderen Schwermetallkomponenten abgereichert, verglichen mit der Zusammensetzung des Kerndrahtes der Elektrode (20%Cr, 10%Ni, 70%Fe).

Die tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse mit SIMS von Schweißrauch der Elektrode E 19 9 nC, ist exemplarisch in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Elektrode wurde mit einer Schweißspannung von $U=60$ V unter Argonatmosphäre verschweißt. Im Tiefenprofil ist beispielhaft die Schweißrauchfraktion $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ wiedergegeben. Andere Fraktionen unterscheiden sich davon nicht wesentlich. In Abbildung 6.7 sind die für die Speziation des Chroms nötigen Signale CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ sowie das für die Verbindungsanalyse signifikante Cluster CrK^+ aufgeführt. Chromcluster mit anderen Metallen konnten nicht eindeutig beobachtet werden. Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,95$ und

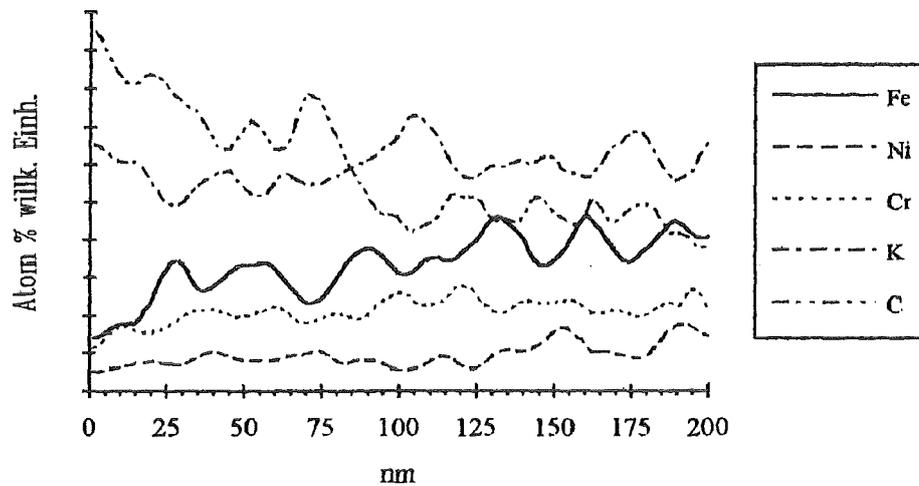


Abbildung 6.6: Elementanalyse mit SNMS: Schweißrauchfraktion $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ der Elektrode E 19 9 nC bei $U=60 \text{ V}$, verschweißt unter Argonatmosphäre

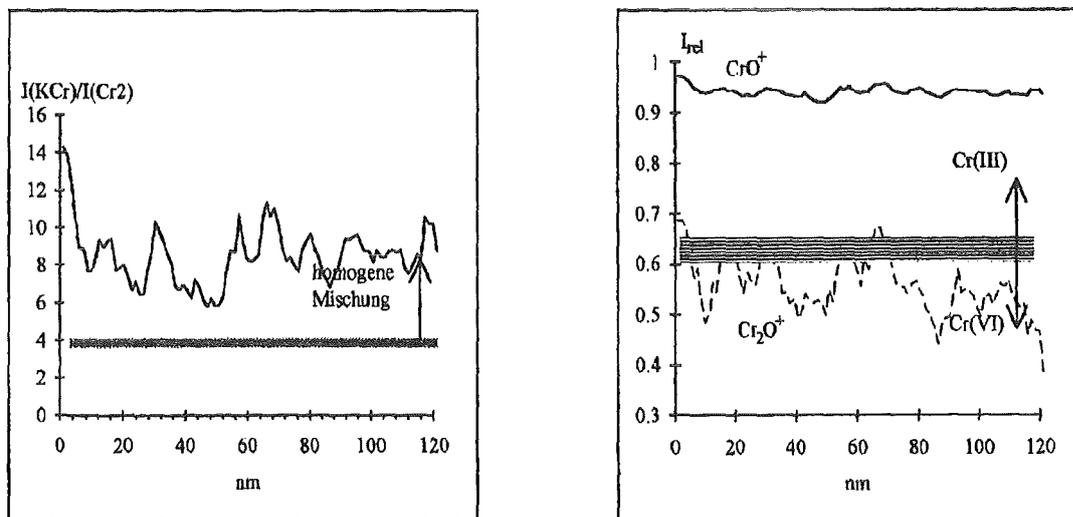


Abbildung 6.7: Verbindungsanalyse mit SIMS: Schweißrauchfraktion $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ der Elektrode E 19 9 nC, $U=60 \text{ V}$, verschweißt unter Argonatmosphäre. $I_{\text{rel}}(\text{CrO}^+)$ und $I_{\text{rel}}(\text{Cr}_2\text{O}^+)$ in der rechten Abbildung bezeichnen die normierten Signalverhältnisse der korrespondierenden Ionen, wie sie in Kapitel 5.3.1.1, S.41 zur Speziation der Chromverbindungen angegeben sind. Die eingezeichneten Balken repräsentieren den Übergangsbereich in der Charakterisierung der Verbindungen.

$\frac{I_{Cr_2O_+}}{I_{Cr_2O_+} + I_{Cr_+}} \approx 0,6$ liegt in den ersten 80 nm das Chrom als Mischung von Chrom(III)-Salzen und hexavalentem Chrom vor. Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{CrO_+}}{I_{CrO_+} + I_{Cr_+}} = 0,95$ und $\frac{I_{Cr_2O_+}}{I_{Cr_2O_+} + I_{Cr_+}} < 0,45$ liegt das Chrom in dem sich anschließenden Kern ab einer Tiefe von 80 nm vorwiegend als Chrom(VI)-Verbindung vor (vgl. Abb. 5.6). Mit Hilfe des Mischclusters CrK^+ konnte die Chrom(VI)-Verbindung wieder als K_2CrO_4 bzw. $K_2Cr_2O_7$ identifiziert werden.

6.2 Schweißbrauch von Elektrode E 19123 Nb 23

Der Kerndraht der Elektrode E 19123 Nb 23 besteht nach DIN 8556 aus folgenden Legierungselementen: Kohlenstoff $\leq 0,08$ Gew.-%, Chrom: 17,0–20,0 Gew.-%, Nickel: 10–13 Gew.-%, Molybdän: 2,5–3 Gew.-% und Niob¹. Die korrespondierende Bezeichnung des Stahles ist 1.4576. Nach DIN 1913 ist die Elektrode dünn Rutil-umhüllt.

6.2.1 Variation der Schweißspannung

Die Analyse der Korngrößenverteilungen für Schweißbrauch, gesammelt beim Verschweißen der Elektrode E 19123 Nb 23 unter verschiedenen Schweißspannungen, sind in Abbildung 6.8 gegenübergestellt. Die Korngrößenverteilung zeigt unabhängig von der Schweiß-

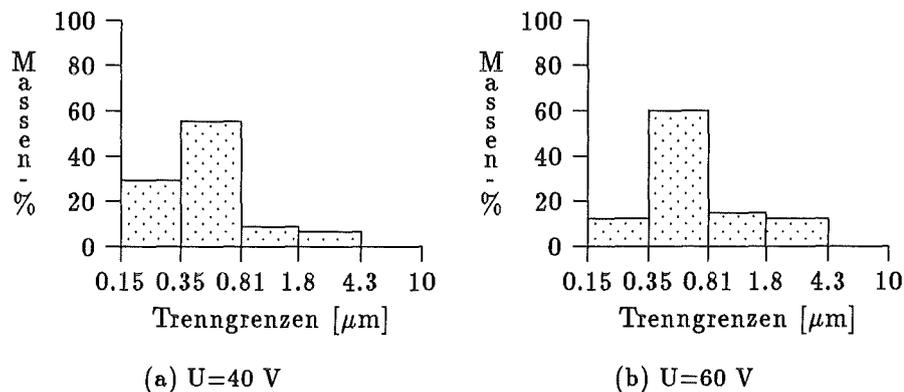


Abbildung 6.8: Korngrößenverteilung von Schweißbrauch der Elektrode E 19123 Nb 23 verschweißt unter Normalatmosphäre, bei verschiedenen Schweißspannungen

spannung ein Maximum zwischen 0,35 – 0,81 μm . Bei steigender Schweißspannung steigt der Anteil der groben Fraktion im Schweißbrauch durch eine verstärkte Tröpfchenemission.

¹Der Nb-Gehalt ist mindestens 8mal so groß wie der Kohlenstoffgehalt, jedoch höchstens 1,1 Gew.-%

Die Belegung der einzelnen Impaktorstufen war für die tiefenaufgelöste Verbindungsspeziation nur in den drei kleinsten Fraktionen ausreichend hoch.

Die SNMS-Analyse ist exemplarisch für die Korngrößenfraktion 0,35 – 0,81 μm und einer Schweißspannung von $U=60\text{ V}$ dargestellt. Eine Änderung der Schweißspannung verändert die Elementzusammensetzung nicht. Die anderen Schweißrauchfraktionen zeigen ebenfalls die gleiche Elementzusammensetzung. In einer äußeren kohlenstoffhaltigen Schicht scheint

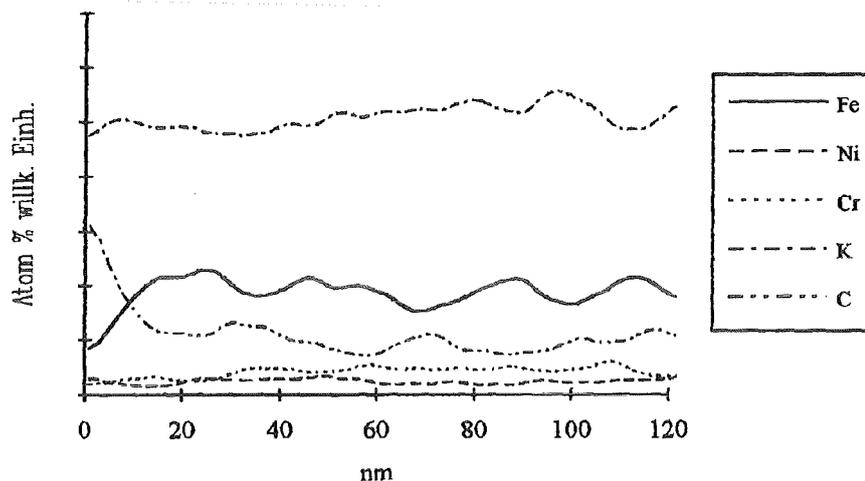


Abbildung 6.9: Elementanalyse mit SNMS: Schweißrauch von E 19123 Nb 23, $U=60\text{ V}$, Korngrößenfraktion 0,35 – 0,81 μm , unter Normalatmosphäre verschweißt

Eisen relativ zu den anderen Schwermetallen abgereichert. Diese Schicht ist jedoch so dünn, daß die Einstellung des Sputtergleichgewichtes die Signalverläufe überlagert. Eine sichere Aussage ist somit nicht möglich.

Die Ergebnisse der SIMS-Messungen sind für die Chromspeziation exemplarisch in Abbildung 6.10 für Schweißrauch der Korngrößenfraktion 0,35 – 0,82 μm zusammengefaßt. Die Elektrode wurde mit einer Spannung von $U=40\text{ V}$ verschweißt. Die Analysen anderer Schweißrauchfraktionen oder die Anwendung anderer Schweißspannungen zeigten keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis der Chromcharakterisierung. Es sind die für die Speziation des Chroms nötigen Signale CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ sowie das für die Verbindungsidentifikation signifikante Cluster CrK^+ aufgeführt. Chromcluster mit anderen Metallen konnten nicht eindeutig beobachtet werden. Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,98$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} > 0,7$ liegt in den ersten 10 nm das Chrom vorwiegend als Chrom(III)-Salz vor (vgl. Abb. 5.6). Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,98$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} < 0,5$, liegt das Chrom in dem sich anschließenden Kern ab einer Tiefe von 50 nm vorwiegend als Chrom(VI)-Verbindung vor (vgl. Abb. 5.6). In den dazwischenliegenden 40 nm befindet sich eine Mischung aus Chrom(III)-Salzen und hexavalentem

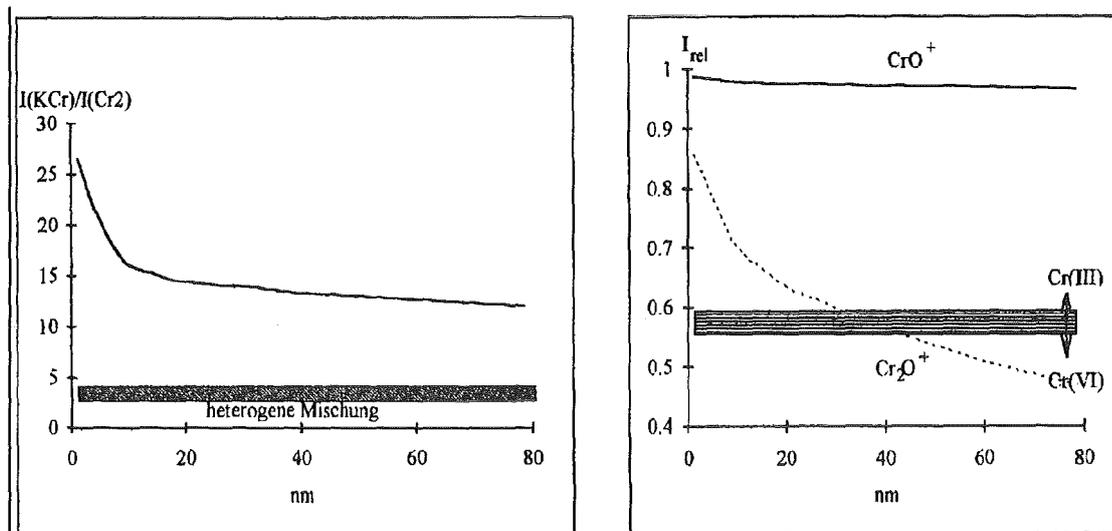


Abbildung 6.10: Verbindungsanalyse mit SIMS: Schweißrauch von E 19123 Nb 23, $U=40$ V, Korngrößenfraktion $0,35 - 0,81 \mu m$, verschweißt unter Normalatmosphäre; $I_{rel}(CrO^+)$ und $I_{rel}(Cr_2O^+)$ in der rechten Abbildung bezeichnen die normierten Signalverhältnisse der korrespondierenden Ionen, wie sie in Kapitel 5.3.1.1, S.41 zur Speziation der Chromverbindungen angegeben sind. Die eingezeichneten Balken repräsentieren den Übergangsbereich in der Charakterisierung der Verbindungen.

Chrom. Mit Hilfe des Mischclusters CrK^+ konnte die Chrom(VI)-Verbindung als K_2CrO_4 bzw. $K_2Cr_2O_7$ identifiziert werden. Der steile Abfall des normierten Signals des Kaliumchromclusters erfolgt während der Einstellung des Sputtergleichgewichtes und kann daher nicht interpretiert werden.

6.2.2 Variation der Atmosphäre

Die bei dem Verschweißen der Elektrode E 19123 Nb 23 unter Argonatmosphäre gemessene Korngrößenverteilung ist in Abbildung 6.11 wiedergegeben. Im Vergleich mit Abbildung 6.8 ist eine deutliche Anreicherung der kleinsten Fraktion zu sehen. Das Argon scheint das Partikelwachstum zu stören.

Die tiefenaufgelöste Elementanalyse von Schweißrauch der Elektrode E 19123 Nb ist exemplarisch an der Korngrößenfraktion $0,81 - 1,8 \mu m$ in Abbildung 6.12 gezeigt. Die Elektrode wurde mit einer Spannung von $U=60$ V mit Argon als Ambiente verschweißt. In einer äußeren kohlenstoffhaltigen Schicht scheint Eisen in Bezug auf die anderen Schwermetalle abgereichert, verglichen mit der Zusammensetzung des Kerndrahtes der Elektrode. Die Sputterrelaxation überlagert jedoch in diesem äußersten Bereich die Signalverläufe, so daß eine sichere Aussage nicht möglich ist. Gegenüber der Analyse in Abbildung 6.9 ist ein deutlich geringerer Anteil an Schwermetallen zu beobachten. Dies kann durch den höheren Anteil an direkt aus dem Hüllmaterial emittierten Rauchs dieser Korngrößenfraktion erklärt werden.

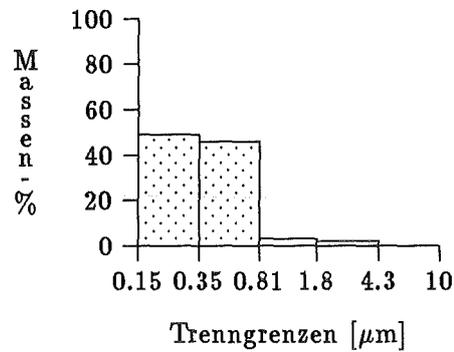


Abbildung 6.11: Korngrößenverteilung von Schweißrauch bei E 19123 Nb 23 U=60 V, verschweißt unter Argonatmosphäre

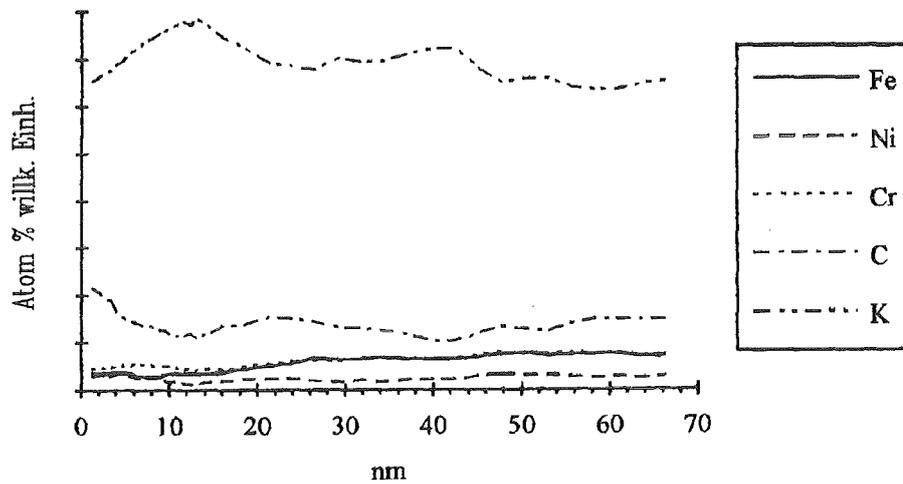


Abbildung 6.12: Tiefenaufgelöste Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 19123 Nb 23, verschweißt mit U=60 V unter Argonatmosphäre; Korngrößenfraktion 0,81 – 1,8 μm

Die tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse von Schweißrauch der Elektrode E 19123 Nb ist exemplarisch an der Korngrößenfraktion $0,81 - 1,8 \mu\text{m}$ in Abbildung 6.13 gezeigt. Die Elektrode wurde mit einer Spannung von $U=60 \text{ V}$ mit Argon als Ambiente verschweißt. Es sind die für die Speziation des Chroms nötigen Signale CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ sowie

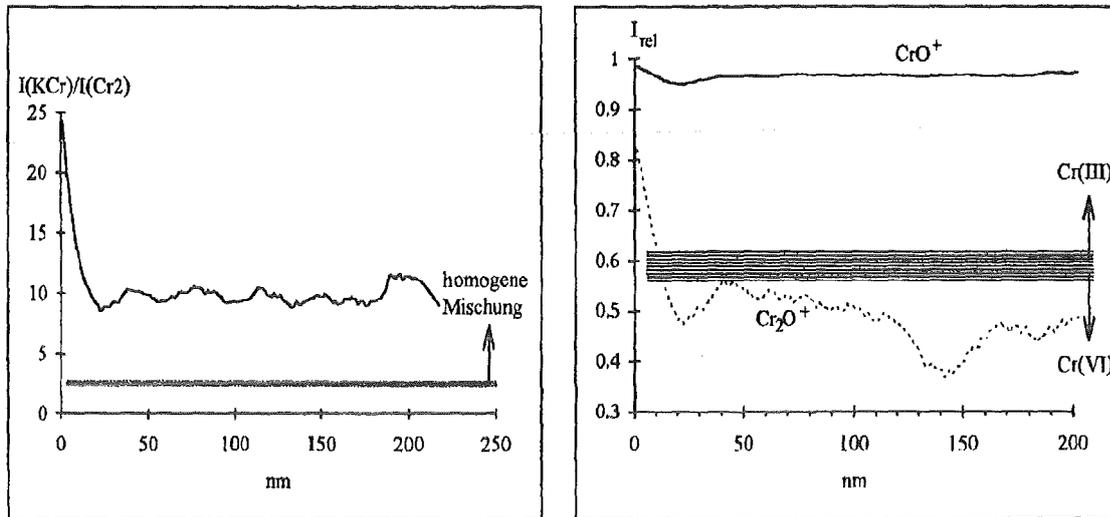


Abbildung 6.13: Tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse mit SIMS in Schweißrauch der Elektrode E 19123 Nb 23, $U=60 \text{ V}$, verschweißt unter Argonatmosphäre; Korngrößenfraktion $0,81 - 1,8 \mu\text{m}$; $I_{\text{rel}}(\text{CrO}^+)$ und $I_{\text{rel}}(\text{Cr}_2\text{O}^+)$ in der rechten Abbildung bezeichnen die normierten Signalverhältnisse der korrespondierenden Ionen, wie sie in Kapitle 5.3.1.1, S.41 zur Speziation der Chromverbindungen angegeben sind. Die eingezeichneten Balken repräsentieren den Übergangsbereich in der Charakterisierung der Verbindungen.

das für die Verbindungsidentifikation signifikante Cluster CrK^+ aufgeführt. Chromcluster mit anderen Metallen konnten nicht eindeutig beobachtet werden. Eine sehr dünne Schicht mit vorwiegend dreiwertigen Chromsalzen und einer Dicke von etwa 10 nm war erkennbar. Auch hier werden die Signalverläufe von der Einstellung des Sputtergleichgewichtes überlagert, und es kann keine sichere Charakterisierung vorgenommen werden. Mit Signalverhältnissen von $\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} = 0,97$ und $\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+} + I_{\text{Cr}_2^+}} < 0,55$, liegt das Chrom in dem sich anschließenden Kern ab einer Tiefe von 10 nm vorwiegend als Chrom(VI)-Verbindung vor (vgl. Abb. 5.6). Mit Hilfe des Mischclusters CrK^+ konnte die Chrom(VI)-Verbindung als K_2CrO_4 bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ identifiziert werden. Der steile Abfall des normierten Signals des Kaliumchromclusters erfolgt während der Einstellung des Sputtergleichgewichtes und kann daher nicht interpretiert werden.

6.3 Schweißrauch von Elektrode E 5122 RR6

Diese Elektrode wurde zur Plausibilitätsprüfung der Schwermetallbestimmung in die Untersuchungen aufgenommen. Ihr Kerndraht besteht aus unlegiertem Eisen. Der Schweiß-

rauch enthält daher kein Chrom oder Nickel. Nach DIN 1913 ist diese Elektrode für das Verschweißen unlegierter Stähle vorgesehen. Der Kerndraht ist dick Rutil-umhüllt.

6.3.1 Variation der Schweißspannung

Abbildung 6.14 stellt die Korngrößenverteilung von Schweißrauch bei verschiedenen Schweißspannungen dar. Sie zeigt einen relativen Anstieg der groben Fraktion mit steigender

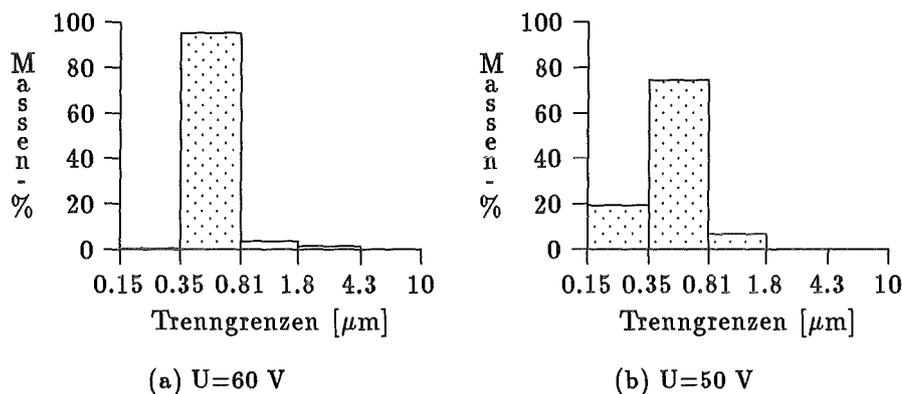


Abbildung 6.14: Korngrößenverteilung von Schweißrauch bei E 5122, verschweißt unter Normalatmosphäre

Schweißspannung. Dies entspricht einem steigenden Anteil der Tröpfchenemission von Elektrodenmaterial.

Die tiefenaufgelöste Elementzusammensetzung ist exemplarisch in Abbildung 6.15 dargestellt. Andere Korngrößenfraktionen und mit anderen Schweißspannungen erzeugte Schweißrauchpartikel unterscheiden sich hiervon nicht wesentlich. Die Chromkonzentration im Schweißrauch ungleich 0 ist auf apparative Gegebenheiten zurückzuführen. Diese Schweißrauchpartikel sind ebenfalls mit einer kohlenstoffhaltigen Hülle umgeben, in der Eisen angereichert ist.

6.3.2 Variation der Atmosphäre

Um den Einfluß der Umgebungsluft auf die Prozesse im Lichtbogen zu untersuchen, wurde Schweißrauch unter Argonatmosphäre erzeugt und analysiert. Die Korngrößenverteilung des Schweißrauchs, s. Abb. 6.16, zeigt eine starke Anreicherung kleiner Korngrößen beim Schweißen unter Argon. Auch hier scheint das Partikelwachstum gestört zu sein.

Die tiefenaufgelöste Elementzusammensetzung im Schweißrauch ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Andere Korngrößenfraktionen unterscheiden sich wiederum hiervon nicht wesentlich. Entsprechend der Zusammensetzung unlegierten Stahles ist nur ein gerätespezifisches

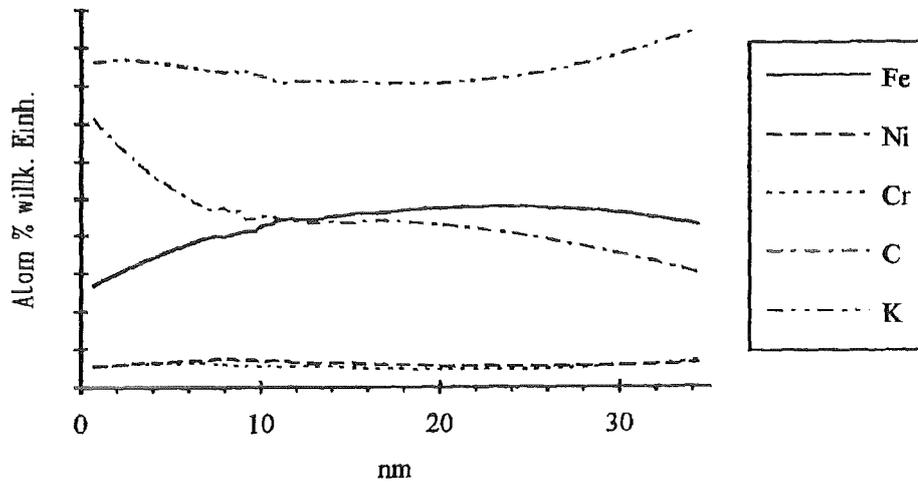


Abbildung 6.15: Tiefenaufgelöste Elementanalyse mit SNMS in Schweißnaht von E 5122 RR6, $U=40$ V mit SNMS, Korngrößenfraktion $0,35 - 0,81 \mu m$, verschweißt unter Normalatmosphäre

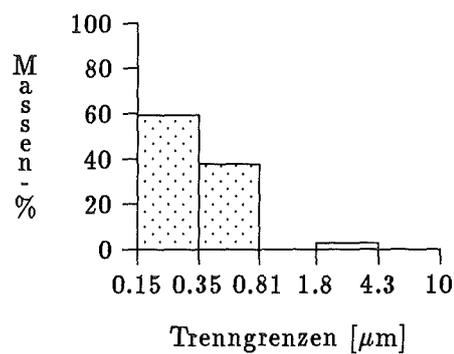


Abbildung 6.16: Korngrößenverteilung der Elektrode E 5122 RR6 verschweißt unter Argonatmosphäre $U=60$ V

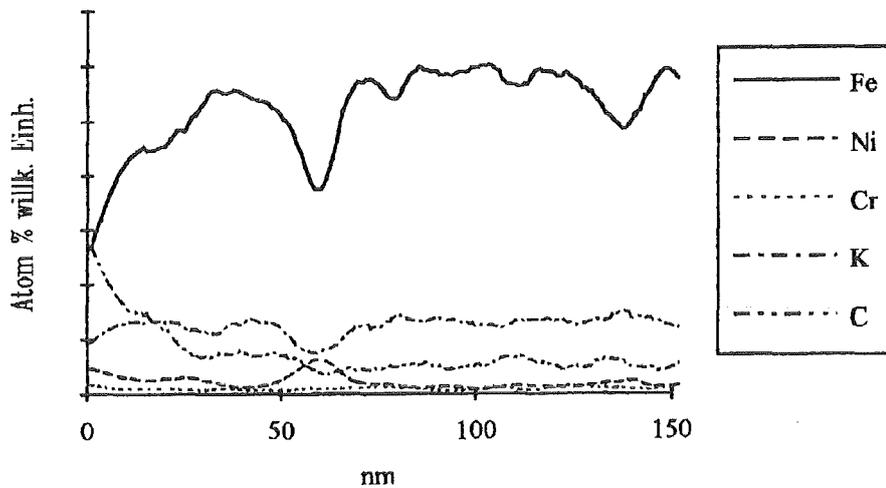


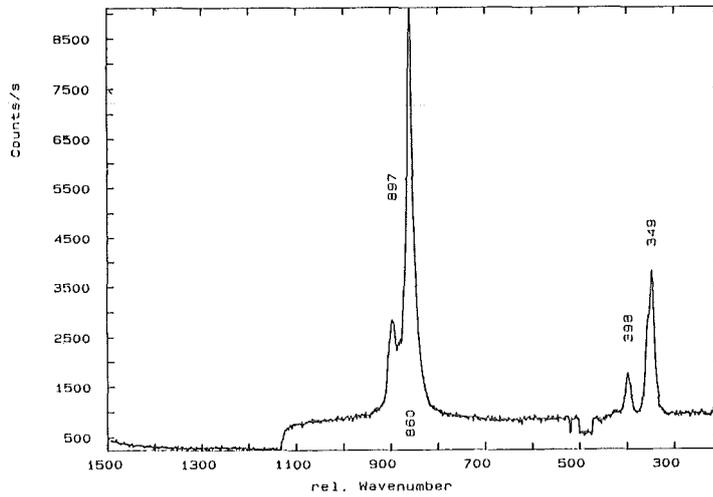
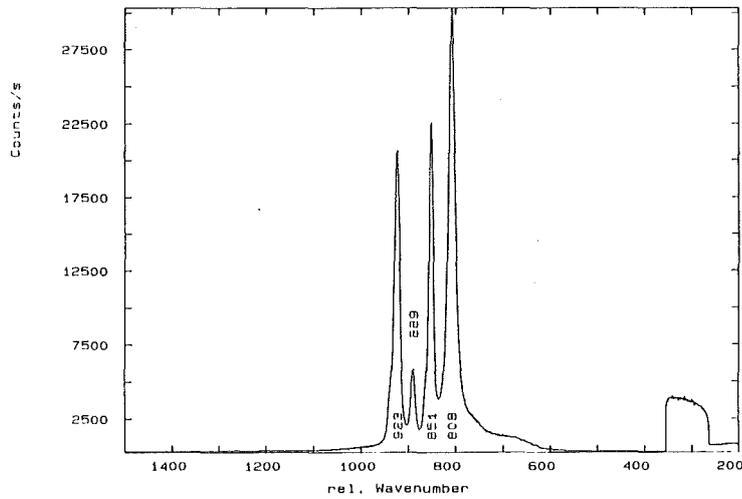
Abbildung 6.17: Elementanalyse mit SNMS von Schweißrauch der Elektrode E 5122 RR6, $U=60$ V, verschweißt unter Argonatmosphäre, Korngrößenfraktion: $0,35-0,81\ \mu\text{m}$

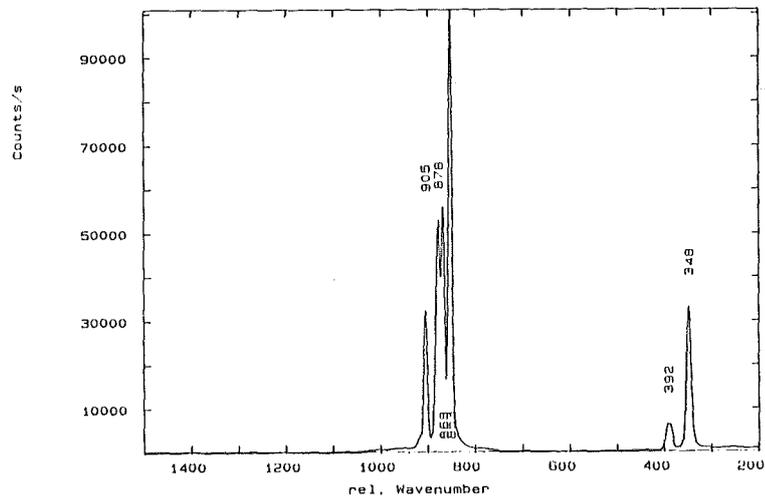
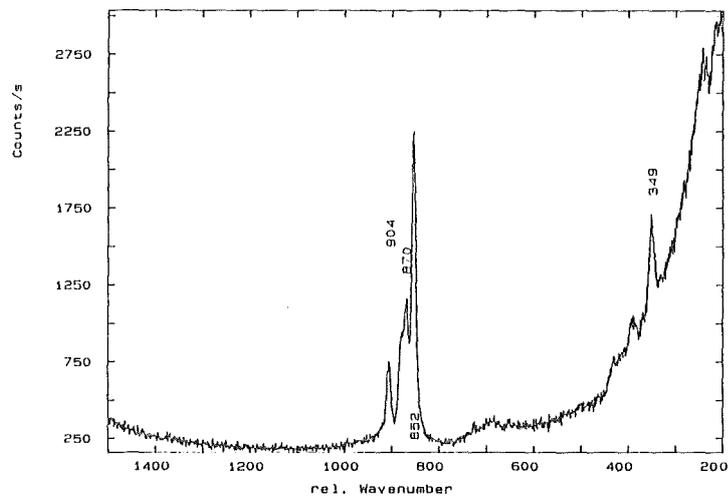
Untergrundsignal von Chrom und Nickel zu sehen. Es scheint sich eine sehr dünne kohlenstoffhaltige Deckschicht auszubilden, wobei die Signalverläufe durch die Einstellung des Sputtergleichgewichtes überlagert sind. Eine sichere Deutung ist daher nicht möglich. Im Vergleich von Abbildungen 6.15 und 6.17 fällt auf, daß durch den Austausch der Umgebungsluft zu Argon das Konzentrationsverhältnis von Kalium zu Eisen umgekehrt wird. Kalium dient hierbei als Indikator für Substanzen aus dem Hüllmaterial und Eisen als Indikator für Elemente aus dem Kerndraht. Bei dieser Elektrode scheint das veränderte Partikelwachstum auch Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Schweißrauches zu haben.

6.4 Analysen mit Laser-RAMAN-Spektroskopie

Das Ergebnis der SIMS Analyse konnte durch Laser-RAMAN-Spektroskopie bestätigt werden. Hierzu wurden verschiedene in Indiumfolie gepreßte Standardsubstanzen vermessen. Der hochsymmetrische Chromattetraeder zeigt eine stark absorbierende, symmetrische Streckschwingung, die im Festkörper eine charakteristische Struktur zeigt. Diesen Finger-Print-Bereich kann man zur Identifizierung von Einzelsubstanzen, also zur Speziation des Gegenions, nutzen.

Als Beispiel sind die Spektren der Standardsubstanzen K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 und BaCrO_4 in Abbildung 6.18 und 6.19 gezeigt. Offensichtlich sind große Unterschiede in dem abgebildeten Finger-Print-Bereich vorhanden, die eine Unterscheidung der beiden Substanzen gut möglich macht. Aus der großen Übereinstimmung des Spektrums von Schweißrauch mit dem von K_2CrO_4 kann gefolgert werden, daß nahezu ausschließlich K_2CrO_4 im Schweißrauch vorliegt.

(a) Laser-RAMAN-Spektrum von BaCrO₄(b) Laser-RAMAN Spektrum von Na₂CrO₄Abbildung 6.18: Laser-RAMAN-Spektren von BaCrO₄ und Na₂CrO₄

(a) Laser-RAMAN Spektrum von K_2CrO_4 

(b) Laser-RAMAN Spektrum von Schweißrauch, E 19 9 nC, U=60 V

Abbildung 6.19: Laser-RAMAN-Spektren von K_2CrO_4 und Schweißrauch

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Tiefenvorschub

Der benutzte normierte Tiefenvorschub von $3 \frac{\text{nm cm}^2}{\text{mA}}$ hat eine mittlere Abweichung von etwa $\pm 25\%$ in Bezug auf die in Abschnitt 5.1 für Eisenoxid, SiO_2 , TiO_2 , K_2CrO_4 und CrPO_4 bestimmten Tiefenvorschübe. In allen Fällen ist die Einzelabweichung des Tiefenvorschubs kleiner einer Größenordnung. Auch der Vergleich mit Literaturwerten von Tiefenvorschüben in verschiedenen oxidischen und fluoridischen Substanzen (s. Tabelle 3.1, S. 14, unter Auslassung der Werte von [56]) ergibt den gleichen Fehler. Somit beträgt die Genauigkeit der angewandten Tiefenskalierung auch etwa $\pm 25\%$.

Aufgrund des mittleren höheren Inzidenzwinkels bei Pulverproben sollten die Tiefenvorschübe in Pulvern größer als die in planaren Proben sein. Für die untersuchten Pulverproben wird dieses Verhalten tatsächlich gefunden. Ein einheitlicher Faktor kann jedoch nicht angegeben werden. Der gemessene Faktor variiert von 1,1 bei TiO_2 bis 1,6 für Fe_2O_3 .

7.2 Elementquantifizierung mit SNMS

Geringe Matrixabhängigkeit der Elementquantifizierung mit SNMS erfordert einen möglichst hohen Anteil atomarer Sekundärneutralteilchen im gesamten Erosionsfluß. Um dies zu prüfen, wurden die gemessenen relativen Detektionsfaktoren mit den berechneten Verhältnissen der *atomaren* Ionisationsquerschnitte verglichen. Die gefundene Proportionalität zeigte die nahezu ausschließliche Emission atomarer Neutralteilchen an. Die beobachteten Abweichungen sind, mit Ausnahme der des Schwefels, kleiner als die Unsicherheit der Verhältnisse der atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten von 56% [80, 81]. Die Detektionsfaktoren wurden für Elemente bestimmt, die einen großen Bereich der ersten Ionisierungspotentiale aller Elemente umfassen (Kalium-Sauerstoff). Alle für das Elektronenstrahl-SNMS bestimmten Detektionsfaktoren liegen innerhalb einer Dekade, wohingegen die für das Plasma-SNMS bestimmten Detektionsfaktoren eine Variationsbreite von 400 aufweisen [67]. Nicht experimentell bestimmte Detektionsfaktoren können daher für das Elektronenstrahl-SNMS mit einem Fehler von nur 56% aus den Verhältnissen der atomaren Ionisationsquerschnitte gebildet werden. Werden die Detektionsfaktoren

an Standards bestimmt, nimmt die Unsicherheit für die Konzentrationsbestimmung deutlich ab. Die Verbindungsabhängigkeit des auf Chrom normierten Detektionsfaktors für Sauerstoff wurde zu kleiner 30% bestimmt.

7.3 Verbindungsanalyse mit SIMS

Die Messung der Signalverhältnisse der Cluster CrO^+ , Cr_2^+ und Cr_2O^+ erfolgt mit einer Reproduktionsgenauigkeit von 5-10 %. Mit diesen Signalen kann eine Probe als Chromat bzw. Dichromat, trivalentes Chromsalz oder trivalentes Chromoxid charakterisiert werden. Die Speziation ist ab einer Tiefe von 6-7 nm möglich, nachdem sich das Sputtergleichgewicht eingestellt hat.

Die apparative Geometrie hat einen sehr großen Einfluß auf die Signalverhältnisse der Cluster. Es ist wahrscheinlich, daß die Cluster sowohl mit unterschiedlicher Winkelverteilung, als auch mit unterschiedlicher Energieverteilung emittiert werden. Es besteht eine starke Korrelation zwischen der Intensität der normierten oxidischen Chromcluster und dem stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Chrom in der Probe, die jedoch von probenspezifischen Abweichungen überlagert wird.

Bei einer Mischung von Chromverbindungen entsprechen die gemessenen normierten Intensitäten von CrO^+ und Cr_2O^+ der Linearkombination der gewichteten Intensitätsverhältnisse der Reinstsubstanzen. Eine wechselseitige Beeinflussung des Emissionsverhaltens der Chromverbindungen ist nicht zu beobachten. Eine Verbindungscharakterisierung und -identifikation über die oxidischen Chromcluster ist in einer Mischung nicht mehr ohne weitere Informationen möglich. Im SIMS-Spektrum zeigen Chromverbindungen auch Signale von Mischclustern mit den meist kationischen Bindungspartnern (z.B. KCr^+ bei K_2CrO_4). Durch die Auswertung dieser Mischcluster kann die Bindungspartnerschaft in jeder untersuchten Chromverbindung, die außer Chrom und Sauerstoff ein weiteres Element enthält, identifiziert werden. Die Identifikation stickstoffhaltiger Mischcluster erweist sich jedoch wegen ihrer geringen Intensität als schwierig.

Durch die, während der Zerstäubung erfolgende, Redeposition zerstäubten Materials werden auch Mischcluster gebildet, für die es im originären Material keine entsprechende atomare Nachbarschaft gibt. Eine Verdünnungsreihe der Probe unterscheidet Mischcluster, welche originäre Nachbarschaften repräsentieren, von denjenigen, die durch redeponiertes Material gebildet werden. Eine eindeutige Identifizierung der Chromverbindungen ist somit auch im Spurenbereich und bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer Chromverbindungen möglich.

7.4 Schweißbrauchanalyse

Der Schweißrauch wurde erzeugt in dem ungefähr eine halbe Elektrode verschweißt wurde (ca. 30-60 s). Zwischen Ende des Schweißvorganges und Start der Probennahme lagen weitere etwa 30 s. Die Analyse des auf Indiumfolie abgeschiedenen Schweißrauches erfolgte frühestens 1 Stunde später. Es kann also davon ausgegangen werden, daß alle

schnellen chemischen Reaktionen (Alterungsprozesse) abgeschlossen waren [36] und der Schweißrauch eine Arbeitsplatzatmosphäre repräsentiert.

Die Korngrößenverteilung des gesammelten Schweißrauches der einzelnen Elektroden unterschieden sich untereinander nicht wesentlich. Alle Korngrößenverteilungen zeigen ein ausgeprägtes Maximum, das mit Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ klar im Bereich der lungengängigen Fraktion des Schweißrauches liegt. Eine Erhöhung der Schweißspannung führt infolge der zunehmenden Tröpfchenemission zu einem relativen Anstieg der groben Staubfraktion. Der Austausch des Ambiente (der Umgebungsluft) durch Argon resultiert in einem sehr starken Anstieg der kleinsten Korngrößenfraktion von $0,15 - 0,35 \mu\text{m}$ und einem fast völligen Verschwinden der Fraktionen $> 1 \mu\text{m}$. Argon scheint das Partikelwachstum fast völlig zu unterbinden.

Die tiefenaufgelösten Elementzusammensetzungen verschiedener Korngrößenfraktionen für eine Elektrode unterscheiden sich nicht wesentlich. Der Vergleich der Edelstahlelektroden untereinander ergibt keine Unterschiede bezüglich des prinzipiellen Schichtaufbaus der Schweißrauchkörner. Die tiefengemittelte Chrom und Nickelkonzentration beträgt 2 % bzw. 0,4 %, beispielhaft bestimmt an Schweißrauch der Elektrode E 19 9, verschweißt mit einer Spannung von 60 V, mit einem Partikeldurchmesser von $0,81-1,8 \mu\text{m}$. Die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Hülle, in der Eisen im Vergleich zu den anderen Schwermetallen abgereichert ist, läßt sich durch die sukzessive Kondensation der einzelnen Bestandteile zwanglos erklären. Im Vergleich zu Eisen haben viele Schwermetalle einen tieferen Siedepunkt und reichern sich daher außen auf dem Partikel an [37]. Ferner haben die meisten kohlenstoffhaltigen Verbindungen einen sehr viel kleineren Siedepunkt als die in Schweißrauch vorkommenden Schwermetalle und reichern sich daher in der abschließenden äußersten Schicht an. Der Aufbau der Schweißrauchpartikel ist weitgehend unabhängig von der gewählten Schweißspannung, denn eine Veränderung der Schweißspannung führt zu keiner prinzipiellen Änderung dieser Prozesse.

Die Ergebnisse der Verbindungscharakterisierung von Chrom unterscheiden sich nicht prinzipiell für die verschiedenen Korngrößenfraktionen der einzelnen Elektroden. Auch eine Variation der Schweißspannung ändert die Zusammensetzung des Rauches nicht. Beide chromhaltigen Elektroden zeigen eine äußere Hülle aus vorwiegend Chrom(III)-Salz und einem Kern aus vorwiegend K_2CrO_4 . Dazwischen liegt ein Übergangsgebiet, in dem eine Mischung der beiden Substanzen vorliegt. Ergebnisse mit der Laser-RAMAN-Spektroskopie bestätigten den hohen Anteil an K_2CrO_4 im Schweißrauchpartikel am Beispiel der Elektrode E 19 9 nC. Eine vergleichende Zusammenstellung der Schichtdicken der verschiedenen Chromverbindungen in Schweißrauch der beiden chromhaltigen Elektroden ist in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Schweißrauchpartikel der Elektrode E 19123 haben immer eine dünnere Chrom(III)-haltige Schicht als die der Elektrode E 19 9. Ferner scheint die Abreicherung von Chromat bei Partikeln der Elektrode E 19 9 in der äußeren Hülle ausgeprägter zu sein als bei denen der Elektrode E 19123. Die größte relative Anreicherung an Chromat zeigen $0,85-1,8 \mu\text{m}$ große Partikel der Elektrode E 19123.

Die Bildung des Chromates in Schweißrauch wurde in der Literatur u.a. auf eine Wechselwirkung des freigesetzten Ozons und des Chroms auf den Teilchen erklärt [111]. Aufgrund der gefundenen Schichtstruktur mit einer Hülle Chrom(III) um einen Kern aus Chrom(VI), kann ein wesentlicher Einfluß dieses Bildungsmechanismus ausgeschlossen

Typ	Fraktion μm	$\frac{I_{CrO+}}{I_{CrO+}+I_{Cr_2^+}}$	$\frac{I_{Cr_2O+}}{I_{Cr_2O+}+I_{Cr_2^+}}$	Chromspezies
E 19123	0,15-0,35	< 12 nm: 0,99 > 20 nm: 0,97	< 12 nm: >0,6 > 20 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,35-0,85	< 12 nm: 0,98 > 50 nm: 0,97	< 12 nm: >0,68 > 50 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,85-1,8	< 8 nm: 0,99 > 40 nm: 0,96	< 8 nm: >0,58 > 40 nm: <0,36	Cr(VI)+Cr(III)* Cr(VI)≫Cr(III)
E 19 9	0,15-0,35	<20nm: 0,95 >70nm: 0,95	<20nm: >0,85 >70nm: <0,5	Cr(VI)≪Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,35-0,85	< 20 nm: 0,98 > 30 nm: 0,97	< 20 nm: >0,66 > 30 nm: <0,5	Cr(VI)≪Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,85-1,8	< 20 nm: 0,97 > 30 nm: 0,96	< 20 nm: >0,68 > 40 nm: <0,5	Cr(VI)≪Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Schichtstruktur von Chromverbindungen im Schweißrauch der Elektroden E 19 9 und E 19123 verschweißt bei $U=60$ V in Normalluft. Zwischen den beiden angegebenen Schichten liegen mehr oder minder dicke Übergangsbereiche. (* Schicht ist zu dünn, Einstellung des Sputtergleichgewichts überlagert Signalverlauf, daher ist eine sichere Aussage nicht möglich)

werden. Entweder wird vorhandenes, homogen im Partikel verteiltes Chrom(VI) nach Bildung der Partikel reduziert, oder Chrom(III)-Salze werden anteilig und gleichzeitig mit Chrom(VI) in der Gasphase gebildet. Infolge sukzessiver Kondensation bildet sich dann eine Hülle aus Chrom(III)-Salz um den zuerst erstarrenden Chrom(VI)-haltigen Kern.

Die Versuche mit Argon als Ambiente, außerhalb des durch die Umhüllung gebildeten Gasman­tels des Lichtbogens, geben Anhaltspunkte über den Ort der Chrom(VI)-Entstehung. Die gemessenen Elementkonzentrationen und Ergebnisse der Verbindungscharakterisierung unterscheiden sich für die einzelnen Korngrößenfraktionen nicht wesentlich. Die Elementzusammensetzung ändert sich durch den Austausch des Ambientes nur unwesentlich. Der Austausch der Atmosphäre gegen Argon im Ambiente beeinflusste den Chromatgehalt der Schweißrauchprobe ebenfalls nicht entscheidend. Eine vergleichende Übersicht der Dicke der chromhaltigen Schichten der Elektrode E 19123 verschweißt unter Luft sowie unter Argon ist in Tabelle 7.2 wiedergegeben. Der Wechsel von Luft auf Argon als Ambiente zeigt kaum einen Einfluß auf die Schichtstruktur des Schweißrauches. Eine leichte Zunahme der Schichtdicke der äußeren Chrom(III)-haltigen Schicht läßt sich aus Tabelle 7.2 ableiten. Dies kann mit einer Abwesenheit von Luftsauerstoff als konkurrierendes Oxidationsmittel erklärt werden. Die Zunahme ist jedoch nur so gering, daß experimentelle Unsicherheiten als ihre Ursache nicht vollständig ausgeschlossen werden können.

Außerhalb des Lichtbogens nimmt die Temperatur sehr stark ab, und eine nachträgliche Oxidation des Chroms scheint unwahrscheinlich. Daher wird die Bildung des Chromats in dem Lichtbogen selbst, oder in dem, sich durch zersetzendes Hüllmaterial der Elektrode

	Fraktion μm	$\frac{I_{\text{CrO}^+}}{I_{\text{CrO}^+}+I_{\text{Cr}_2^+}}$	$\frac{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}}{I_{\text{Cr}_2\text{O}^+}+I_{\text{Cr}_2^+}}$	Chromspezies
Luft	0,15-0,35	< 12 nm: 0,99 > 20 nm: 0,97	< 12 nm: >0,6 > 20 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,35-0,85	< 12 nm: 0,98 > 50 nm: 0,97	< 12 nm: >0,68 > 50 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,85-1,8	< 8 nm: 0,99 > 40 nm: 0,96	< 8 nm: >0,58 > 40 nm: <0,36	Cr(VI)+Cr(III)* Cr(VI)≫Cr(III)
Argon	0,15-0,35	<15nm: 0,98 >50nm: 0,95	<15nm: >0,62 >50nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,35-0,85	< 20 nm: 0,98 > 50 nm: 0,97	< 20 nm: >0,62 > 50 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III) Cr(VI)>Cr(III)
	0,85-1,8	< 10 nm: 0,98 > 20 nm: 0,97	< 20 nm: >0,62 > 20 nm: <0,5	Cr(VI)+Cr(III)* Cr(VI)>Cr(III)

Tabelle 7.2: Vergleich der Schichtstruktur von Chromverbindungen im Schweißrauch der Elektroden E 19 9 und E 19123 verschweißt bei $U=60$ V unter Normal- bzw. Argonatmosphäre. Zwischen den beiden angegebenen Schichten liegen jeweils Übergangsbereiche. (* Schicht ist zu dünn, Einstellung des Sputtergleichgewichts überlagert Signalverlauf, daher ist eine sichere Aussage nicht möglich)

gebildeten, umgebenden Gasmantel stattfinden. In anderen Arbeiten wurde eine direkte Abhängigkeit des Alkaligehalts der Elektrode und der Bildung von Chromat gefunden [46]. So liegt der Schluß nahe, daß sich der Gehalt an Chromat im Schweißrauch nur über eine Änderung der Elektrodenzusammensetzung beeinflussen läßt.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Eine Methode zur Quantifizierung, Lokalisierung und Identifikation von Schweißbrauchkomponenten wurde ausgearbeitet und auf die Analyse von Chrom und Nickel angewandt. Zur tiefenaufgelösten Elementanalyse der Probe wurde die Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS, Nachionisation mit Elektronenstrahl von 55 eV) eingesetzt. Die tiefenaufgelöste Verbindungscharakterisierung und -identifizierung wurde auf der Basis der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) entwickelt.

Die sichere und schnelle Signalzuordnung in den komplexen SNMS-Spektren des Multi-komponentensystems Schweißrauch erfolgte mit Hilfe eines in dieser Arbeit entwickelten Computerprogrammes, welches diese Signale bis zu einer Restintensität von $< 2\%$ erklärt.

Zur Umrechnung zeitaufgelöster Messungen in Tiefenspektren wurden die Tiefenvorschübe einer Reihe von Verbindungen, unter dem Beschuß mit Argonionen einer Energie von 5 keV, bestimmt. Der Tiefenvorschub in schweißbrauchtypischer Matrix wurde zu 3 nm/s bestimmt, normiert auf eine Stromdichte von 1 mA/cm². Damit lagen die konkreten Tiefenvorschübe bei einer Stromdichte von typischerweise 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 0,06 nm/s. Die Tiefenvorschübe einer Reihe von Oxiden und Salzen liegen alle innerhalb derselben Größenordnung und variieren im Mittel nur um $\approx 25\%$. Tiefenvorschübe in pulverförmigen Proben scheinen immer größer als die in planaren Proben zu sein.

Signalintensitäten der SNMS-Spektren werden über relative Detektionsfaktoren in Elementkonzentrationen umgerechnet. Die relativen Detektionsfaktoren für eine Reihe von Schweißbrauchkomponenten wurden gemessen. Die Elemente, für die Detektionsfaktoren bestimmt wurden, deckten nahezu die gesamte Spannweite des ersten Ionisierungspotentials aller Elemente ab. Ihre Detektionsfaktoren liegen, aufgrund der, verglichen mit Plasma-SNMS, hohen Energie der nachionisierenden Elektronen von 55 eV, alle innerhalb einer Dekade. Der Matrixeffekt, die verbindungs-spezifische Variation der Detektionsfaktoren, des auf Chrom bezogenen Sauerstoffdetektionsfaktors wurde zu kleiner 30 % bestimmt. Die nachgewiesene Proportionalität zwischen den relativen Detektionsfaktoren und dem Verhältnis der *atomaren* Ionisationsquerschnitte zeigt an, daß der Erosionsfluß durch neutrale Atome dominiert wird. Damit wurde zum ersten Mal eine der wesentlichsten Annahmen zur matrixunempfindlichen Elementquantifizierung durch Elektronenstrahl-SNMS bestätigt. Die Nachweisgrenze der Elementanalyse mit SNMS für Chrom liegt bei 10 ppm.

Mit SIMS wurde eine Methode zur tiefenaufgelösten Charakterisierung von Chromverbindungen auf der Basis der drei Chromcluster CrO^+ , Cr_2O^+ und Cr_2^+ entwickelt. Anhand der normierten Intensitäten von CrO^+ und Cr_2O^+ ist eine Unterscheidung von Chrom(VI)-, Chrom(III)-Salzen und Chrom(III)-Oxiden möglich. Ausnahmen sind CrPO_4 , das sich keiner Gruppe zuordnen läßt und Chrom-acetylacetonat, das phänomenologisch der Gruppe Chrom(III)-Oxide zugesprochen wird. Die Übertragbarkeit dieser Charakterisierungsmethode auf Mangan wurde gezeigt. Der stationäre Zustand der Zerstäubung, das Sputtergleichgewicht, stellt sich in einer Tiefe von ca. 6 nm ein. Die normierten Signale der Chrom-Sauerstoffcluster zeigen eine starke Korrelation mit der Stöchiometrie, allerdings mit deutlichen verbindungsspezifischen Abweichungen. Die Fehler in der Reproduzierbarkeit der Verhältnisse ist kleiner als 8 %. Hierdurch können Reinstsubstanzen anhand der normierten Clusterintensitäten charakterisiert und meist auch identifiziert werden. Bei Mischungen verschiedener Chromverbindungen verhalten sich die Intensitätsverhältnisse additiv.

Bindungspartnerschaften werden durch das Auftreten biatomarer Sekundärionen aus Chrom und einem Bindungspartner, dem Mischcluster, der vorliegenden Substanz (Bsp.: KCr^+ bei K_2CrO_4) angezeigt. Durch Redeposition, das Aufspüttern von Material auf sich gegenüberliegende Flächen, findet eine Vermischung der Probe statt. Eine Verdünnung der Probe senkt den Anteil der durch Redeposition verursachten Mischcluster. Dadurch ist eine sichere Identifikation der Chromverbindung bis in den Spurenbereich hinein möglich. Die Nachweisgrenze beträgt einige 100 ppm.

Ein empfindlicher Parameter der Verbindungsanalyse mit SIMS ist die Geometrie der verwendeten Apparatur. Bei einem Winkel von 110° zwischen Anregungsquelle und Detektor wird eine gute Differenzierung der Substanzklassen beobachtet. Wohingegen ein Winkel von nur 30° keine Differenzierung erlaubt. Dies wird sowohl auf eine verbindungsspezifische, winkelabhängige Emission der Chromcluster als auch auf eine verbindungsspezifische Abhängigkeit der kinetischen Energie der emittierten Sekundärteilchen zurückgeführt.

Das entwickelte Verfahren wurde auf die Analyse von Schweißrauchpartikeln zweier Edelstahl Elektroden (E 19 9 nC und E 19123 Nb), verschweißt bei verschiedenen Spannungen, angewandt. Zu Kontrollzwecken wurde auch eine chrom- und nickelfreie Elektrode (E 5122) untersucht. Der Austausch der Umgebungsluft gegen Argon ließ Aussagen über die Bildungsmechanismen von Schweißrauch zu.

Die Korngrößenverteilungen der Schweißrauchpartikel aller Elektroden zeigen ein ausgeprägtes Maximum in der lungengängigen Fraktion von $0,35 - 0,81 \mu\text{m}$. Eine Erhöhung der Schweißspannung führt zu einem relativen Anstieg der groben Schweißrauchfraktion. Ein Verschweißen unter Argonatmosphäre ergibt einen drastischen Anstieg der kleinsten Korngrößenfraktion und das Verschwinden der groben Fraktion. Argon scheint die Bildung größerer Partikel nachhaltig zu hemmen.

Die Ergebnisse tiefenaufgelöster Elementbestimmungen mit SNMS an Schweißrauchpartikeln unterscheiden sich weder für die zwei Edelstahl elektroden und verschiedene Schweißspannungen noch für verschiedene Korngrößenfraktionen wesentlich. In einer äußeren, kohlenstoffhaltigen Schicht ist Eisen, im Vergleich zu dem Partikelkern, gegenüber den anderen Schwermetallen angereichert. Die tiefengemittelte Konzentration von Chrom betrug 2 %, die von Nickel 0,4 %.

Die tiefenaufgelöste Verbindungsspeziation mit SIMS zeigt bei den beiden schwermetallhaltigen Elektroden eine Schichtstruktur, Schweißrauchpartikel beider Elektroden bestehen aus einer äußeren Hülle aus vorwiegend Chrom(III)-Salz und einem Kern aus überwiegend K_2CrO_4 . Mit max. 10nm ist die Chrom(III)-haltige äußere Schicht der Schweißrauchpartikel der Elektrode E 19123 dünner als die 20nm dicke Schicht der Partikel der Elektrode E 19 9. Nach einem Übergangsbereich folgt bei Partikeln der Elektrode E 19123 in ca. 50 nm, bei denen der Elektrode E 19 9 in 140 nm Tiefe der vorwiegend chromathaltige Kern. Das überwiegende Vorliegen von Chrom als K_2CrO_4 in den Partikeln wurde durch Ergebnisse der Laser-RAMAN Spektroskopie bestätigt.

Das Chromat scheint daher, entgegen bisherigen Annahmen, nicht als Folge nachträglicher Oxidation des Schweißrauchpartikels durch das beim Schweißen freigesetzte Ozon zu entstehen. Die äußere Schicht aus trivalenten Chrom-Salzen wird sich entweder durch Reduktion des ursprünglich durchoxidierten Partikels oder durch nachfolgende Kondensation ausbilden.

Literaturverzeichnis

- [1] Prof.D. Henschler (Hrsg.). *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe*. Verlag Chemie, Weinheim, 1990.
- [2] F. Altmayer. *Plating and Surface Finishing*, 79(7):30, 1992.
- [3] G.M. Lautner, J.C. Carver, und R.B. Konzen. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 39(8), 1978.
- [4] P.S.J. Lees. *Environmental Health Perspectives*, 92:93, 1991.
- [5] F. Baruthio. *Biological Trace Element Research*, 32:145, 1992.
- [6] H.W. Schneider. *Staub Reinhalt. Luft*, 51:417-420, 1991.
- [7] F. Eichhorn, F. Trösken, und T. Oldenburg. Untersuchung der Entstehung gesundheitsgefährdender Schweißrauche beim Lichtbogenhandschweißen und Schutzgasschweißen. Forschungs-Berichte Humanisierung des Arbeitsleben der Schweißer Band 2, 1980, Abschlußbericht.
- [8] R. Reiter, K. Pötzl, und H.J. Kantner. Aufklärung der physikalischen und chemischen Natur von Feinstaerosolen, ihre Entstehung bei verschiedenen Fertigungsprozessen und ihr Verhalten im Atemtrakt. Forschungsbericht, Humanisierung des Arbeitslebens HA-82-022, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Oktober 1982.
- [9] P.-L. Kalliomäki, A. Grekula, J. Hagberg, und S. Sivonen. *J. Aerosol Sci.*, 18(6):781, 1987.
- [10] K. Hemminki, J. Peto, und R.M. Stern. In Stern et al. [112], Seite 1.
- [11] E. Minni, T.E. Gustafsson, M. Koponen, und P-L. Kalliomaki. *J. Aerosol Sci.*, 15(1):57, 1984.
- [12] R.F. Heile und D.C. Hill. *Welding Journal*, 54:201-s, 1975.
- [13] W. Coenen, I. Grothe, G. Kühnen, W. Pfeiffer, und H. Schenk. *Staub Reinhalt. Luft*, 45(11):512, 1985.
- [14] W. Coenen, I. Grothe, G. Kühnen, W. Pfeiffer, und H. Schenk. *Staub Reinhalt. Luft*, 45(12):546, 1985.

- [15] A. Mudde. In *Schweißen und Schneiden '80*, DVS-Berichte 65, Seite 77, Düsseldorf, 1982. Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH.
- [16] K.G. Malmqvist, G. Johansson, M. Boghard, und K.R. Akselsson. In Stern et al. [112], Seite 31.
- [17] G.P. Gambaretto und G. Rausa. In Stern et al. [112], Seite 55.
- [18] G. Kühnen und W. Pfeiffer. *Staub Reinhalt. Luft*, 42(3):111, 1982.
- [19] Deutscher Verlag für Schweißtechnik e.V. *Arbeitsschutz in der Schweißtechnik*, Band 126 aus *DVS-Berichte*, Düsseldorf, 1989. DVS-Verlag GmbH.
- [20] W. Zschesche und G. Emmerling. In *Arbeitsschutz in der Schweißtechnik*, S.29, [19].
- [21] I. Werner und J. Medack. *Staub Reinhalt. Luft*, 49:231, 1989.
- [22] C.-G. Elinder, L. Ahrengart, V. Lidums, E. Peterson, und B. Sjögren. *British Journal of Industrial Medicine*, 48:735, 1991.
- [23] Schmittner. *Mitteilungen, Südwestliche Baugenossenschaft*, 3:11-14, 1991.
- [24] VDMA, Arbeitsgruppe Schweißrauchabsaugung. *Chemische Rundschau*, 45(42):5, 1992.
- [25] A. Zober, K.H. Schaller, und D. Weltle. Untersuchung zur Kinetik von Chrom und Nickel im biologischen Material während einwöchigen Lichtbogenschweißens mit Chrom-Nickel-haltigen Zusatzstoffen. DVS-Berichte Band 95, 1985.
- [26] T.R. Keyser, D.F.S. Natusch, Jr. L.A. Evans, und R.W. Linton. *Environmental Science & Technology*, 12(7):768, 1978.
- [27] W. Jockel. *Staub Reinhalt. Luft*, 49:359, 1989.
- [28] J. Ruge. *Handbuch der Schweißtechnik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2. Ausgabe, 1980.
- [29] H. Richter. *Fügetechnik Schweißtechnik*. DVS-Arbeitsgruppe Schulung und Prüfung, DVS-Verlag Düsseldorf, 3.. Ausgabe, 1987.
- [30] U. Boese, D. Werner, und H. Wirtz. *Das Verhalten der Stähle beim Schweißen*, Band 44. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, 3. Ausgabe, 1981.
- [31] R. Killing. *Lichtbogenschweißverfahren*. Nummer 1 in Handbuch d. Schweißverfahren. DVS-Verlag Düsseldorf, 2. Ausgabe, 1991.
- [32] L. Olander. *Aerosol Science and Technology*, 4:351, 1985.
- [33] R. Killing. In *Weld pool chemistry and metallurgy*, International Conference London, 15.-17.4.1980, Seite 177. The Welding Institute, April 1980.

- [34] C.N. Gray, P.J. Hewitt, und P.R.M. Dare. *Welding and Metal Fabrication*, Oktober, S.393, 1982.
- [35] K.-D. Tigges. *Staub Reinhalt. Luft*, 44(7/8):332, 1984.
- [36] C.N. Gray, A. Goldstone, P.R.M. Dare, und P.J. Hewitt. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 44(6):384, 1983.
- [37] R. Reiter und K. Pötzl. *Staub Reinhalt. Luft*, 45(2):66, 1985.
- [38] F. Eichhorn und Th. Oldenburg. In Stern et al. [112], Seite 51.
- [39] E. Minni, S. Hofmann, und S.J. Sivonen. *Surf. Interface Anal.*, 16:563–564, 1990.
- [40] A. Grekula, R. Peura, und S.J. Sivonen. In Stern et al. [112], Seite 85.
- [41] S. Tohno und K. Takahashi. *J. Aerosol Sci.*, 20(8):1031, 1989.
- [42] M.S. Ahlberg, H.-C. Hansson, und I. Fängmark. In Stern et al. [112], Seite 103.
- [43] M. Zehringer, C. Hohl, A. Schneider, und M.R. Schüpbach. *Staub Reinhalt. Luft*, 49:439, 1989.
- [44] M. Kobayashi und S. Tsutsumi. In Stern et al. [112], Seite 77.
- [45] E. Ansoborlo, R. Bertrand, und J. Chalabreysse. In Stern et al. [112], Seite 99.
- [46] S. Kimura, M. Kobayashi, T. Godai, und S. Minato. In *Colloquium on Welding and Health, Estoril, Portugal*, 1980.
- [47] A. Berner. In *Aerosols*, Seite 139. Elsevier, New York, Amsterdam, Oxford, 1984.
- [48] D. Briggs und M.P. Seah (Hrsg.). *Practical Surface Analysis Band 1*. Wiley & Sons, Salle Sauerländer, 1992.
- [49] K. Asami, M.S. de Sá, und V. Ashworth. *Corrosion Science*, 26(1):15, 1986.
- [50] X.B. Cox und R.W. Linton. *Environ. Sci. Technol.*, 19(4), 1985.
- [51] T.P. Moffat und R.M. Latanision. *J. Electrochem. Soc.*, 139(7):1869, 1992.
- [52] D. Briggs, A. Brown, und J.C. Vickerman. *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*. Wiley & Sons, Chichester, 1989.
- [53] P. Sigmund. In R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Band 47 aus *Topics in Current Physics*, Kapitel 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981.
- [54] A. Benninghoven, F. Rüdener, und H.W. Werner. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [55] R.K. Wild. *Surf. Interface Anal.*, 14:239–244, 1989.

- [56] N.S. McIntyre und D.G. Zeturak. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14:181, 1977.
- [57] H.J. Mathieu, A. Vogel, S. Mischler, und D. Landolt. *Surf. Interface Anal.*, 17:383, 1991.
- [58] R.L. Tabbig, R.D. Davidson, und T.E. Jackman. *Surf. Interface Anal.*, 7(2):105, 1985.
- [59] B.A. Carlson und B.F. Phillips. *Surf. Interface Anal.*, 18:137, 1992.
- [60] G. Betz und G.K. Wehner. In R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment II*, Band 52 aus *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag Berlin, 1983.
- [61] C.P. Hunt und M.P. Seah. *Surf. Interface Anal.*, 5:199, 1983.
- [62] A. Schweiker. *Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmasenspektrometrie*. Dissertation, Technische Universität Karlsruhe, 1991.
- [63] J. Goschnick, J. Schuricht, A. Schweiker, und H.J. Ache. Sputter yields and erosion rates for energy bombardment of multielemental powders. to be published 1993 in *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*.
- [64] P.C. Zalm. *Surf. Interface Anal.*, 11:1, 1988.
- [65] H. Oechsner. In H. Oechsner (Hrsg.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Band 34 aus *Topics in Current Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [66] U.C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp, und H.J. Ache. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341:260–264, 1991.
- [67] M. Fichtner, J. Goschnick, U.C. Schmidt, A. Schweiker, und H.J. Ache. *J. Vac. Sci. Technol.*, 10(2), 1992.
- [68] K. Franzreb, A. Wucher, und H. Oechsner. *Physical Review*, 43(18):396, 1991.
- [69] G.C. Allen, J.M. Dyke, und S.J. Harris. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 87(6):875, 1991.
- [70] F.A. Stevie und R.G. Wilson. In A. Benninghoven, C.A. Evans, K.D. McKeegan, H.A. Storms, und H.W. Werner (Hrsg.), *Proceedings of the Seventh International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry*, Seite 159. J. Wiley & sons, 1989.
- [71] R.G. Wilson, F.A. Stevie, und C.W. Magee. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, 1989.
- [72] W.O. Hofer. In R. Behrisch und K. Wittmaack (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment III*, Band 64 aus *Topics in Current Physics*, Kapitel 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992.

- [73] H. Oechsner. In A. Benninghoven et.al. (Hrsg.), *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS III*, Band 19 aus *Springer Ser. Chem. Phys.*, Seite 106. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [74] H. Oechsner, H. Schoof, und H. Stumpe. *Surface Science*, 76:343, 1978.
- [75] H. Oechsner. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 103:31, 1990.
- [76] H. Oechsner. In M.M. Popović und P. Krstić (Hrsg.), *The Physics of ionized gases*, Seite 571. Worlds Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Singapore, 1985.
- [77] G. Können, A. Tip, und A.E. de Vries. *Radiat. Effects*, 21:269, 1974.
- [78] W. Gerhard. *Z. Physik*, B22:31, 1975.
- [79] R. Kelly. *Radiat. Effects*, 80:273, 1984.
- [80] W. Lotz. *Z. Physik*, 232:101, 1970.
- [81] W. Lotz. *Journal of the optical Society of America*, 60(2):206, 1970.
- [82] H. Tawara und T. Kato. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 36(2):167–353, 1987.
- [83] R. Jede, O. Ganschow, und U. Kaiser. In D. Briggs und M.P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis Band 2*. Wiley & Sons, Salle Sauerländer, 1992.
- [84] B. R. Kowalski. *Chemometrics*. NATO advanced science institute series, ser. C, vol. 138. Reidel, 1984.
- [85] M.H. Feinberg und C.J. Ducauze. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339:604, 1991.
- [86] H.W. Werner, H.A.M. de Grefte, und J. van den Berg. In A.R. West (Hrsg.), *Advances in Mass Spectrometry*, Band 6, Seiten 673–682, 1974.
- [87] A. Benninghoven. *Surf. Science*, 53:596ff, 1975.
- [88] H.W. Werner. *Surf. Interface Anal.*, 2(2):56, 1980.
- [89] H.W. Werner. *Surf. Science*, 47:301, 1975.
- [90] C. Plog, L. Widemann, und A. Benninghoven. *Surf. Science*, 67:565ff, 1977.
- [91] H. Barańska, A. Łabudzińska, und J. Terpiński. *Laser Raman Spectrometry*. Ellis Horwood, 1987.
- [92] R.J.H. Clark und T.J. Dines. *Inorg. Chem.*, 21:3585, 1982.
- [93] T.N. Day, P.J. Hendra, A.J. Rest, und A.J. Rowland. *Spectrochimica Acta*, 47A(9/10):1251, 1991.

- [94] J.R. Favilla. *Products Finishing*, 77(11):45, 1990.
- [95] W.A. Roland. *Industrie-Anzeiger*, 32:28, 1988.
- [96] N. Klaus und A. Berner. *Staub Reinhalt. Luft*, 45(4):168–170, 1985.
- [97] M. Fichtner. *Tiefenauflösende Verbindungsanalyse von Salzen*. Dissertation, Technische Universität Karlsruhe, 1992.
- [98] Leybold-Heraeus, Köln. *Dokumentation SSM-200*, 1989.
- [99] Leybold-Heraeus, Köln. *Handbuch DS-100, Rev. 6.0*, 1990.
- [100] H.H. Andersen und H.L. Bay. In R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Band 47 aus *Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1981.
- [101] Alu-Suisse Lonza Dr. Fuchs. persönliche Mitteilungen.
- [102] Merck Darmstadt Dr. Reynders. persönliche Mitteilungen.
- [103] Gmelin-Institut (Hrsg.). *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Chrom Teil B*, Band 52. Verlag Chemie, Weinheim, 8. Ausgabe, 1962.
- [104] Gmelin Institute. Seite 165f. Chrom TeilB (52). 1962.
- [105] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures*, Band III. Interscience Publisher, Inc., New York, 1960.
- [106] R. Kuroda und S.F. Mason. *J.C.S. Dalton*, Seite 273, 1979.
- [107] A. Roux und G. Watell-Marion. *C.R.Acad.Sci.Paris*, 264(10), 1967.
- [108] R. Galéra, G. Bolbach, O. Bouloussa, und J.C. Blais. In A. Benninghoven, K.T.F. Janssen, J. Tümpner, und H.W. Werner (Hrsg.), *Proceedings of the Eighth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, Seite 21, 1992.
- [109] R.C. Weast (Hrsg.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 69. Ausgabe, 1988.
- [110] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, und H. Klewe-Nebenius. *Karlsruher Nuklidkarte*, 1981.
- [111] J.T. Karlsen, G. Farrants, T. Torgrimsen, und A. Reith. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 53(5):290, 1992.
- [112] R.M. Stern, A. Berlin, A.C. Fletcher, und J. Järvisalo (Hrsg.). *Health Hazards and Biological Effects of Welding Fume and Gases*. Excerpta Medica Amsterdam–New York–Oxford, 1986.

Anhang A

Atomare Ionisationsquerschnitte

Die Berechnung atomarer Ionisationsquerschnitte und ihre Energieabhängigkeit für die Elektronenstoßionisation wurde von LOTZ nach einer semiempirischen Formel durchgeführt [80, 81]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/P_i)}{EP_i} (1 - b_i e^{-c_i(E/P_i-1)}) \quad E \geq P_i$$

σ ist der Ionisationsquerschnitt; E ist die Energie des auftreffenden Elektrons; P_i ist die Bindungsenergie der Elektronen der i -ten Unterschale; q_i ist die Anzahl der äquivalenten Elektronen der i -ten Unterschale; a_i , b_i und c_i sind individuelle Konstanten. LOTZ bestimmte die Parameter für alle Elemente nach der für jede Elektronenschale der Ionisationsquerschnitt errechnet werden kann. Die folgende Tabelle stellt die in dieser Arbeit verwendeten Ionisationsquerschnitte für eine Elektronenenergie von 55 eV zusammen. Ein Vergleich mit experimentell bestimmten Ionisationsquerschnitten [82] ergab für Barium und Schwefel große Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. In diesem Fall wurden die experimentell bestimmten Werte eingesetzt.

Barium	1,4 ⁺	Chrom	1
Eisen	0,86*	Fluor	0,14 *
Kalium	1,36	Kohlenstoff	0,4*
Mangan	1,14	Natrium	1,8*
Nickel	0,63	Sauerstoff	0,25
Schwefel	0,23 ⁺	Silizium	0.86*
Titan	0,96*		

Tabelle A.1: Atomare Ionisationsquerschnitte nach LOTZ für eine Elektronenenergie von 55 eV auf Chrom normiert. Die mit * gekennzeichneten Werte wurden aus dem Verhältnis der Ionisationsquerschnitte berechnet. Die anderen sind gemäß Abschnitt 5.2 bestimmt worden. Im Falle der mit + markierten Verhältnisse wurden experimentell bestimmte Ionisationsquerschnitte aus [82] verwendet.

Anhang B

Algorithmus zur Interpretation komplexer Massenspektren

Im folgenden wird der Algorithmus zur Interpretation komplexer SNMS-Spektren, siehe auch Abschnitt 5.6, S. 57, näher erläutert. Ein Fließdiagramm ist auf Seite 93 abgebildet.

Um das gemessene Signalspektrum zu bearbeiten wird es vom, zur Anlage gehörenden, Auswerteprogramm in ein sogenanntes Strichspektrum (Barspektrum) konvertiert. Hierbei wird jedem ganzzahligen m/e -Verhältnis ein Wert für die Intensität zugeordnet. Unsicherheiten bis zu einer halben Einheit in der Kalibration der Massenskala werden hierbei automatisch über die Analyse des Fourier-transformierten Spektrums rekali­briert. Über die Anpassung einer Parabel wird dann auf jeder Masse das Maximum des Signals bestimmt [99].

Das so konvertierte Spektrum wird dann in einem iterativen Drei-Schrittprozeß analysiert.

1. Nach der Bestimmung des höchsten Signals, wird das Element bestimmt, das ein Isotop mit der Masse des höchsten Signals besitzt und über die Signalsumme aller Isotope den größten Anteil im Spektrum erklären kann. Die so errechneten Intensitäten werden aus dem Spektrum subtrahiert. Diese Folge wird so lange durchgeführt bis alle Signale einen Mindestwert I_{lim} unterschreiten. Werden Signale gefunden, denen kein atomarer Anteil zugeordnet werden kann, so werden sie von der weiteren Analyse in diesem Schritt ausgeschlossen. Dieser Schritt resultiert in einer Liste von Elementen, der Elementliste 1 (L_1).
2. Das Originalstrichspektrum wird mit den Ergebnissen aus Schritt 1 auf den maximalen Anteil von Molekeln hin analysiert. Das Vorgehen ist analog zu Schritt 1. Nach der Bestimmung des höchsten Signals, wird aus allen möglichen Clustern von Elementen der Elementliste 1 der Cluster bestimmt, der ein Isotop auf der Masse des zu untersuchenden Signals besitzt und über alle seine Isotope den größten Anteil der Intensität im Spektrum erklärt. Die so berechneten Intensitäten werden von dem Strichspektrum subtrahiert. Es werden durch wiederholte Analysen alle Signale mit einer Mindestintensität I_{lim} berücksichtigt. Signale denen kein Beitrag eines Molekels zugeordnet werden konnte, werden von der weiteren Analyse in die-

sem Schritt ausgeschlossen. Dieser Schritt resultiert in einer Liste von Clustern und einem Residualspektrum.

3. Das Residualspektrum aus Schritt 2 wird analog zu Schritt 1 auf den durch atomare Neutralteilchen verursachten Anteil an Intensität hin analysiert. Dieser Schritt resultiert in der Elementliste 2 (L_2).

Diese drei Schritte werden iterativ wiederholt bis die Elementlisten 1 und 2 gleich sind. In Schritt 1 und Schritt 3 werden unterschiedliche Isotopentabellen verwendet. Zu Beginn entsprechen beide Isotopentabellen der Nuklidtabelle [110] mit allen stabilen Isotopen. Elemente die nach der ersten Iteration in Schritt 3 gegenüber Schritt 1 nicht gefunden wurden, werden für die nächste Iteration aus der aktualisierten Isotopentabelle gestrichen. Die Isotopentabelle für Schritt 3 bleibt hiervon unberührt. Werden in nachfolgenden Iterationen Elemente in Schritt 3 gefunden, die in Schritt 1 nicht gefunden wurden, so werden diese wieder in die aktualisierte Isotopentabelle aufgenommen. Wird die Gleichheit der beiden Elementlisten 1 und 2 nicht erreicht, wird das Programm aufgrund eines schwingenden Verhaltens abgebrochen. Werden evtl. über mehrere Iterationen hinweg immer wieder die gleichen Elemente aus der aktualisierten Isotopentabelle gestrichen und nachfolgend wieder aufgenommen, so schwingt das System und die Analyse wird, unter Angabe der an der Schwingung beteiligten Elemente, abgebrochen.

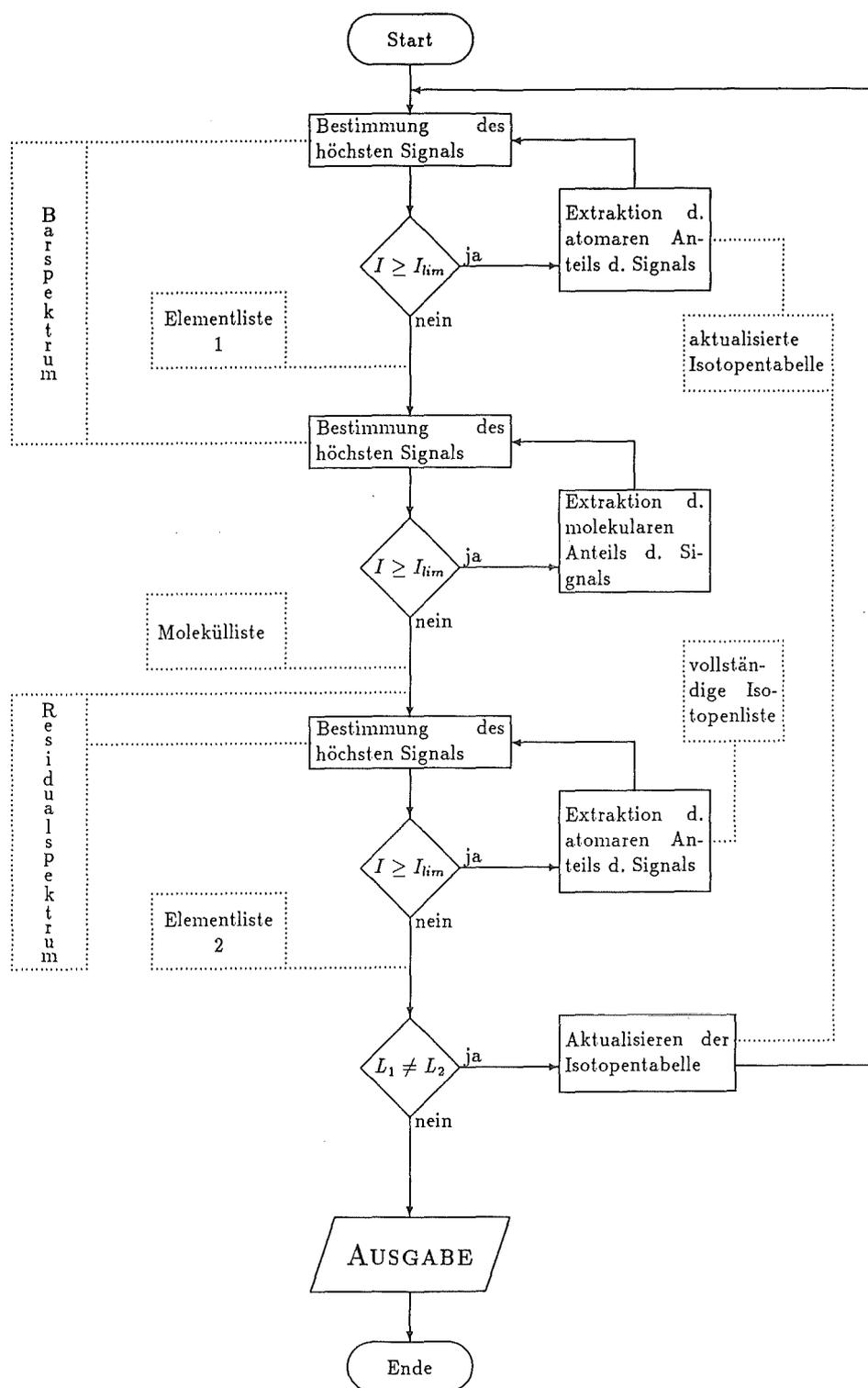


Abbildung B.1: Fließdiagramm der Auswertung von SNMS-Spektren