

Einsatzmöglichkeiten der Mikro-RFA zur Glas- und Glasfehlercharakterisierung

A. Goß; A. Langer; M. Deisenhofer, Osram GmbH, Augsburg

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 11. Oktober 2006 in Würzburg

1. Einleitung

Die Osram GmbH produziert im Glaswerk in Augsburg zwei Weichgläser in Rohrform für die Lampenfertigung. Neben diesem Glaswerk werden von der Abteilung Entwicklung Glastechnik auch für weitere Glas- und Lampenwerke von Osram weltweit glasspezifische Untersuchungen durchgeführt. Seit 1,5 Jahren steht dazu auch eine Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (Mikro-RFA) zur Verfügung.

2. Messmethode

Die Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (Mikro-RFA) unterscheidet sich von der herkömmlichen RFA durch die Strahlfokussierung mittels Kapillaroptiken. Dadurch kann mit relativ geringer Röntgenstrahlung eine hohe Intensität und Analysegenauigkeit erreicht werden. Der prinzipielle Aufbau verglichen mit der herkömmlichen RFA ist in Abb. 1 dargestellt.

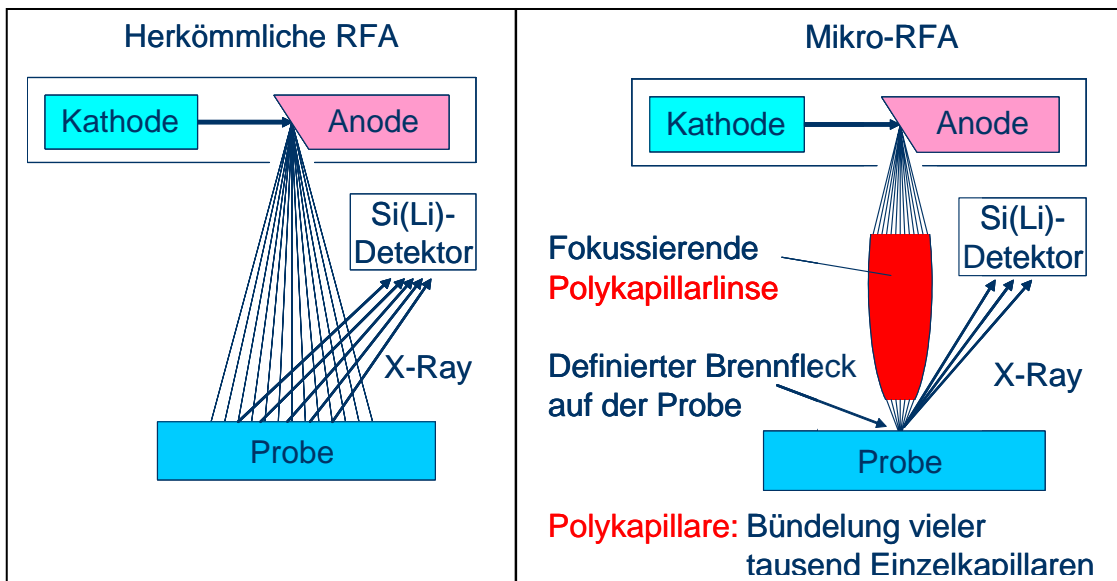


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau der herkömmlichen RFA und der Mikro-RFA

Die Verwendung einer Polykapillarlinse mit variablem Arbeitsabstand ermöglicht die Variation der Messfleckgröße zwischen 30 und 400 μm . Sie wurde vor ca. 15 Jahren entwickelt, hat eine konische Form und besteht aus vielen tausend Einzelkapillaren, die in der Mitte gerade und am Rand gekrümmt sind. Der Transport der Röntgenstrahlung in den Einzelkapillaren erfolgt durch Totalreflexion. Je stärker die Krümmung der Einzelkapillaren ist, desto geringer ist ihre Transmissionseffizienz [1]. Der Detektor ist, wie beim EDX auch, ein Si(Li) Einkristall.

Durch die Größe der Probenkammer und des Probenstisches sowie den kleinen definierten Messfleck können auch sehr große und gekrümmte Proben zerstörungsfrei gemessen werden. Die Probe sollte dabei jedoch so ausgerichtet werden, dass der Röntgenstrahl möglichst senkrecht auftrifft. Als Hilfsmittel zur Probenfixierung können Klebepads und Klammern eingesetzt werden. Außerdem können mehrere Proben gleichzeitig auf dem

Probentisch platziert und Messaufgaben programmiert werden. In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen technischen Daten der verwendeten Mikro-RFA Eagle III zusammengestellt.

Tabelle 1: Technische Daten der Mikro-RFA Eagle III [2, 3]

Mikro-RFA, Modell Eagle III μ-Probe, Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein	
Anregung	Röntgenröhre 1000 μ A, 40 kV
Röntgenoptik	Polykapillarlinse
Messfleckgröße	\varnothing 30 bis 400 μ m (variabel durch Arbeitsabstand Röntgenröhre – Polykapillarlinse)
Detektor	Si (Li)-Einkristall mit 300 mm ² Detektorfläche
Probenkammer	\varnothing 330 x 350 mm
Probenbeobachtung	2 CCD-Kameras (10 x und 100 x)
Proben- positionierung	Schrittmotorbetriebener x-y-z-Tisch (Größe 130 x 150 mm ²) Maximale Bewegung 100 x 100 x 100 mm Min. x-y-Schrittweite 1 μ m; Min. z-Schrittweite 10 μ m Autofokus
Max. Probengröße	250 x 250 x 110 mm ³

3. Messmöglichkeiten und Probenpräparation

Die Mikro-RFA arbeitet an Luft und im Vakuum. Im Vakuum können die Elemente von Natrium bis Uran gemessen werden, an Luft ist Phosphor das erste detektierbare Element. Die Gerätesoftware bietet nicht nur die Möglichkeit Spotskans zu messen, sondern auch Linescans und Mappings sowie Schichtdicken (mit einer Zusatzsoftware). Spotskans bieten sich vor allem bei gekrümmten Oberflächen (Glasrohre, Lampen) und Glaseinschlüssen an. Für Elementverteilungen besonders an Grenzflächen sollten Linescans mit mindestens 10 Messpunkten oder Mappings durchgeführt werden. Die typische Messdauer bei einem Spotscan liegt bei 1-2 Minuten, ein Mapping kann demzufolge mehrere Stunden dauern.

Die Quantifizierung ist mit und ohne Standard möglich. Bei Glasanalysen werden eigene Glstandards, die in einer Bibliothek abgelegt sind, verwendet. Glasproben unbekannter Zusammensetzung können nur qualitativ oder halbquantitativ ausgewertet werden. Um Spektren besser miteinander vergleichen zu können, bietet die Software außerdem die Möglichkeit Spektren zu summieren, zu subtrahieren und überanderzulegen.

Eine Probenpräparation ist dann erforderlich, wenn die Probe eine sehr raue Oberfläche hat oder nicht horizontal ausgerichtet werden kann. Glasfehler müssen durchgesägt und angeschliffen werden.

4. Beispiele

4a. Glasfehler

Messungen mit Spotscan

Die Analyse des in Abb. 2 dargestellten weiß-gelben Einschlusses, der auch zu starken Spannungen im Glas führt, zeigt, dass er die typischen glasfremden Bestandteile von Leuchtstoffen beinhaltet. Auflösungsversuche dieser Fehler sowie von verschiedenen Leuchtstoffproben in Glasschmelzen haben schließlich gezeigt, dass Leuchtstoffklumpen als Verunreinigung in Scherben die Fehlerquelle sind.

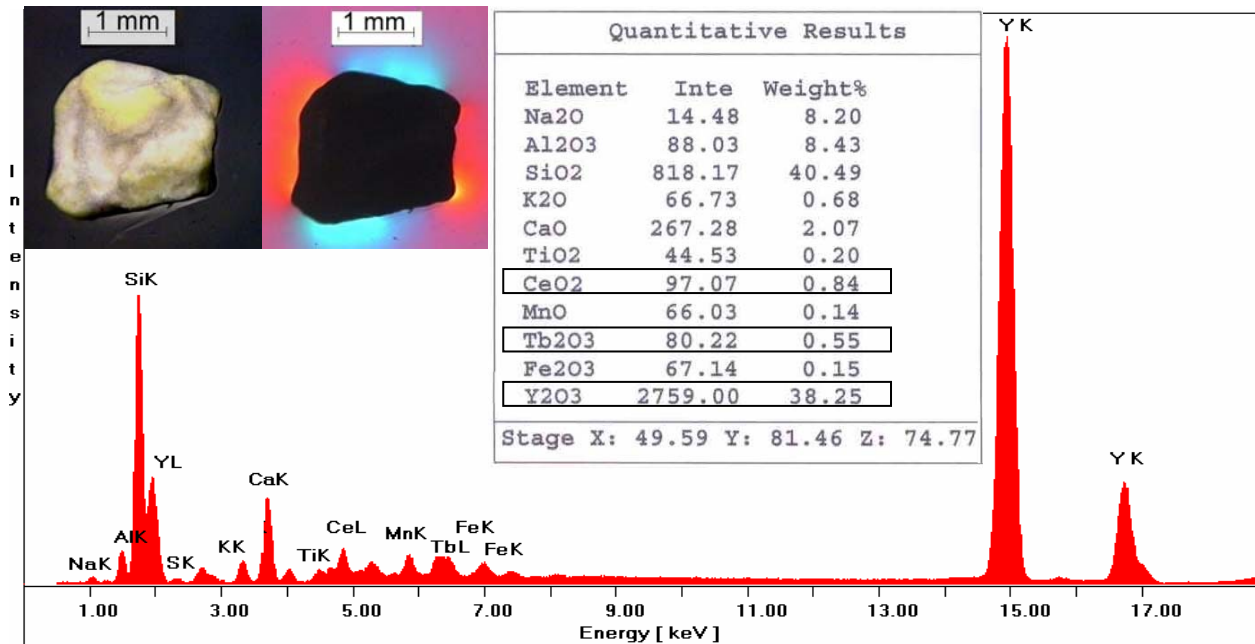


Abb.2: Fotos, Spektrum und quantitative Analyse eines weiß-gelben Einschlusses

In Abb. 3 sind die übereinander gelegten Spektren von zwei dunkelgrünen Einschlüssen im Glas dargestellt. Das rote Spektrum zeigt eine hohe Konzentration an Cr_2O_3 und Fe_2O_3 im Einschluss. D. h. es handelt sich um ein Chromitsteinchen, das als Verunreinigung in Rohstoffen auftritt. Auch das blaue Spektrum weist eine hohe Cr_2O_3 -Konzentration im Glasfehler auf. Zusätzlich wird jedoch auch ZrO_2 gefunden, so dass die Fehlerursache in diesem Fall ein chromoxidhaltiges Feuerfestmaterial sein muss. In der betroffenen Schmelzwanne wurde ein derartiges Material u. a. im Durchlass eingesetzt. Die Steine waren dort stellenweise gerissen. Neben Glasfehlern mit Primärmaterial wurden infolgedessen auch glasige, grüne Schlieren gefunden.

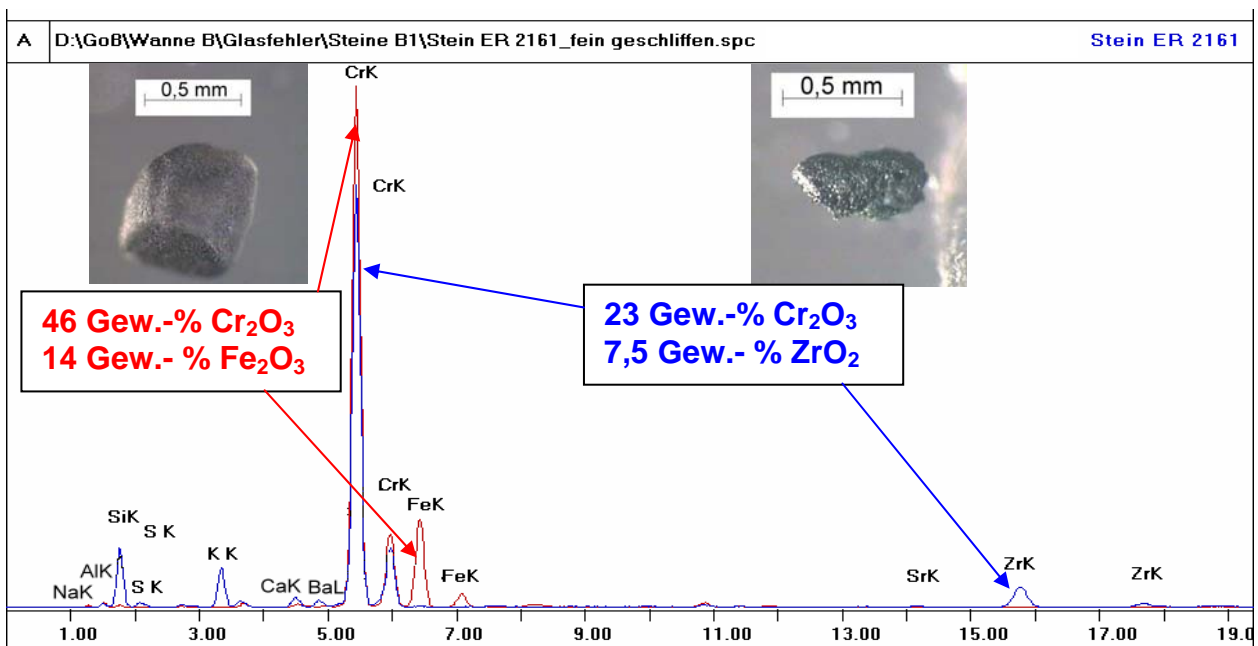


Abb. 3: Fotos und übereinander gelegte Spektren von 2 schwarzgrünen Einschlüssen

Messungen mit Linescan

Knoten

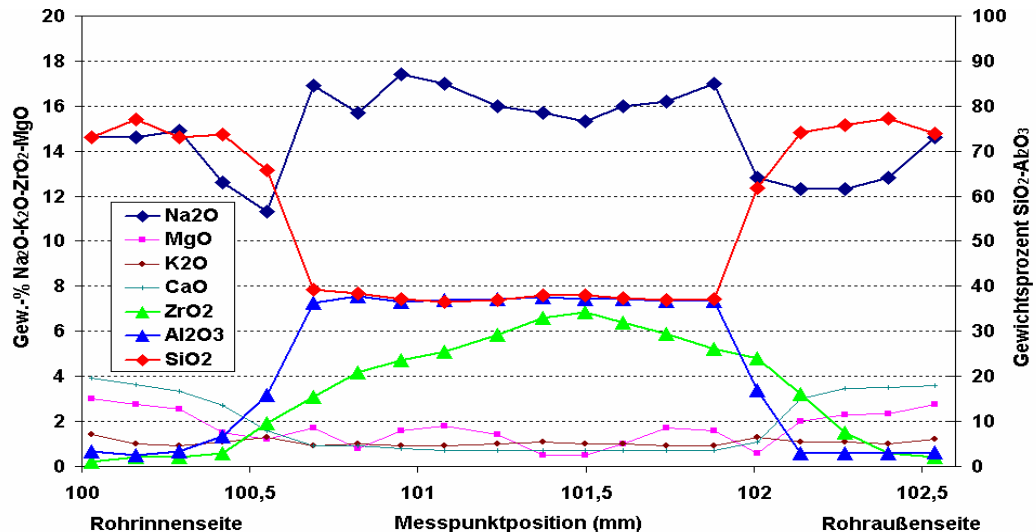
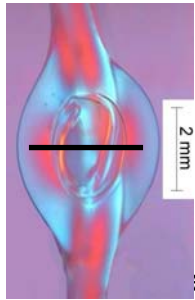
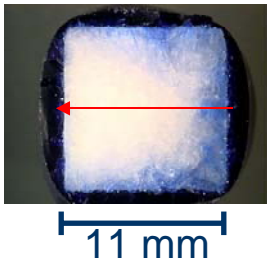


Abb. 4: Elementverteilung in einem Knoten ermittelt anhand eines Linescans

Mittels Linescan wurde die Elementverteilung in einem glasigen Knoten ermittelt, siehe Abb. 4. Der Knoten wies eine hohe Konzentration an Al_2O_3 und ZrO_2 im Zentrum auf. Im gleichen Maße sinkt die Konzentration der anderen Glasbestandteile MgO , CaO und SiO_2 , während Na_2O und K_2O praktisch konstant bleiben. Die Fehlerquelle muss ein AZS-Material sein. Auffällig ist auch das zur Rohraußenseite verschobene ZrO_2 -Maximum. Dieses Phänomen wurde bei allen Knoten und Steinchen mit Al_2O_3 und ZrO_2 festgestellt. Eine mögliche Erklärung ist die höhere Dichte von ZrO_2 verglichen mit Al_2O_3 . Sie führt dazu, dass sich ZrO_2 mehr am Boden der Schmelzwanne anreichert, in der Arbeitswanne und im Vorkanal auf der Unterseite des Knotens verbleibt und sich so als Bestandteil des Bodenglases dann bei der Rohrformung weiter außen befindet. Laborschmelzen mit gezieltem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gehalt und anschließender Dichtemessung haben dies bestätigt.

4b. Fingertest

Bei den Schmelzwannen der Osram GmbH in Augsburg sind ein Teil der Seitenwände sowie die Nasensteine aus Jargal H (94,5 Gew.-% Al_2O_3 , 5,2 Gew.-% Na_2O). Dieses Material ist nicht für den Glaskontakt geeignet. Durch ein Missgeschick kam es jedoch vor einiger Zeit zu einer kurzfristigen Glasstandserhöhung in einer Schmelzwanne und damit zum Glaskontakt. Die Folge war eine erhebliche Menge an hoch Al_2O_3 -haltigen Knoten. Um abschätzen zu können, wie weit das Glas in das relativ poröse Jargal H eindringen kann, wurde im Laborofen ein Fingertest durchgeführt. Zur Verdeutlichung des Kontrastes wurde die Glasschmelze dazu mit 0,3 Gew.-% Co_2O_3 eingefärbt. Der Finger wurde 4 Stunden bei 1450 °C in der Glasschmelze korrodiert und anschließend durchgesägt. Die blaue Färbung des Fingers weist deutlich die Glasinfiltration nach, siehe Abb. 5. Der Linescan über den Querschnitt des Fingers zeigt, dass der Al_2O_3 -Gehalt durchgehend ca. 92 Gew.-% beträgt. Der Na_2O -Gehalt muss als konstant angesehen werden, da ein Konzentrationsanstieg in der Steinmitte nicht durch einen Diffusionsprozess erklärt werden kann. BaO ist ca. 1,5 mm eingedrungen. Co_2O_3 ist zwar weiter eingedrungen (siehe Querschliff), der Gehalt ist jedoch so gering, dass er nicht mit der Mikro-RFA nachgewiesen werden kann. Völlig überraschend ist der praktisch konstante K_2O -Gehalt in der gesamten Probe. Dies weist auf einen schnellen Diffusionsprozess und eine gewisse Sättigung hin. Insgesamt zeigen die Konzentrationsprofile sehr gut, dass die einzelnen Glaskomponenten unterschiedlich schnell in den Stein eindiffundieren. Gut zu sehen ist auch die gelöste Menge des Al_2O_3 im Glaskontakt, was letztendlich zu den beobachteten Knoten führte.



Jargal H Finger
In Glasschmelze
mit 0,3 Gew. %
Co₂O₃

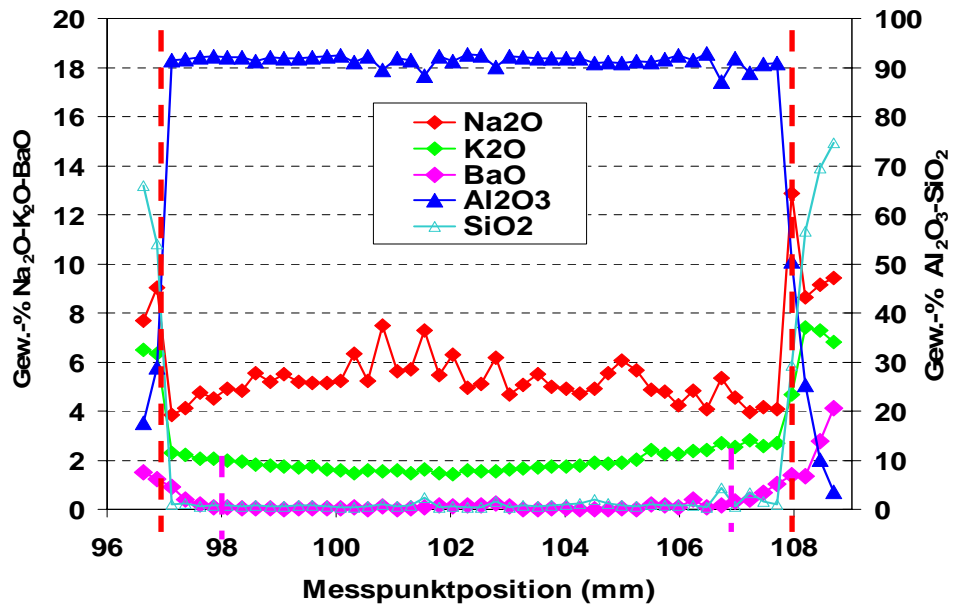
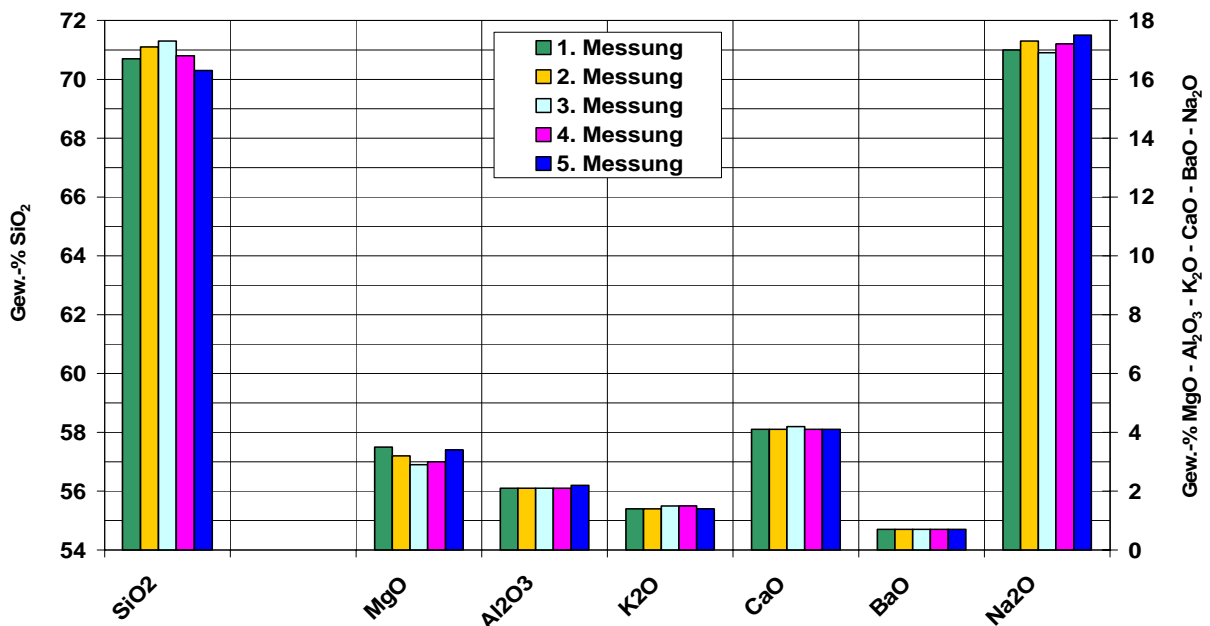


Abb. 5: Elementverteilung nach einem Fingertest von Jargal H in Weichglas ermittelt anhand eines Linescans

4c. Reproduzierbarkeit von Glasmessungen



STABW								
Gew.-%	0,38		0,25	0,04	0,05	0,04	0,0	0,24
Relativer Fehler %	0,5		8,0	2,1	3,8	1,1	0	0,5

Abb. 6: Beispiel für die Reproduzierbarkeit von Glasanalysen mit zugehöriger Standardabweichung und relativem Fehler

Abbildung 6 zeigt ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit von Glasanalysen. In diesem Fall wurde dieselbe Weichglasprobe an derselben Position fünfmal hintereinander gemessen. Die zugehörigen Standardabweichungen zeigen, dass die Reproduzierbarkeit bei den leichten Elementen schlechter ist als bei den schweren. Wesentlich ist auch der Gehalt der einzelnen Elemente. SiO₂ und Na₂O weisen, obwohl sie zu den leichten Elementen gehören, infolge ihrer mit Abstand größten Konzentration einen kleinen relativen Fehler auf. Dies gilt auch bei anderen Analysemethoden wie RFA, EDX oder WDX.

4d. Nachweisgrenze bei Glasmessungen

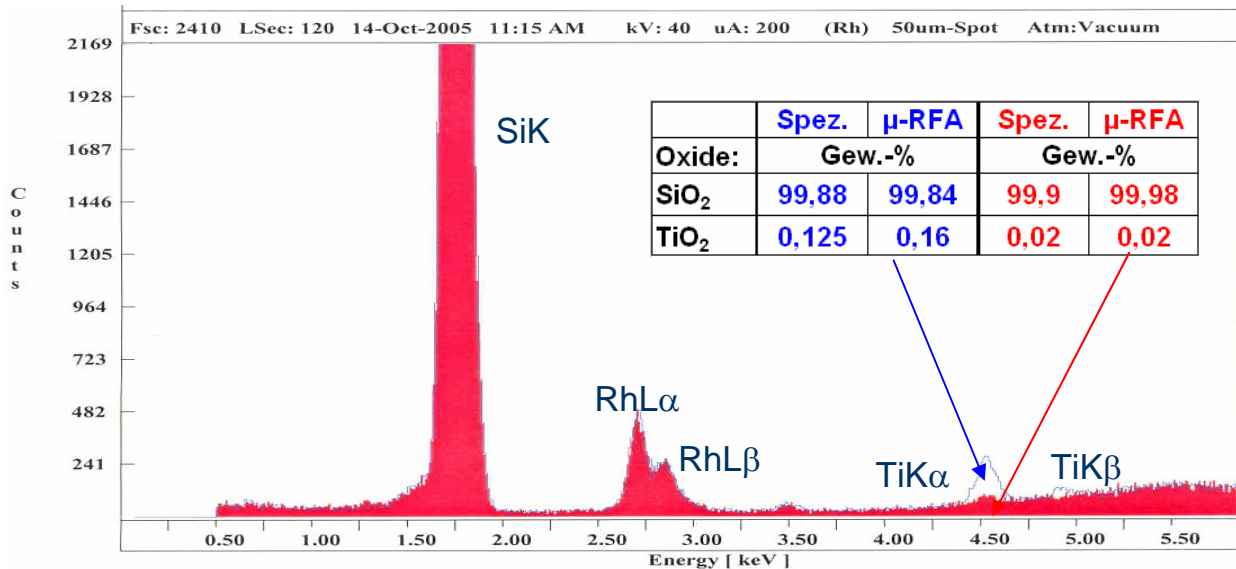


Abb. 7.: Übereinandergelegte Spektren von zwei TiO₂-dotierten Quarzgläsern

Um die Nachweisgrenze der Mikro-RFA bei Glasuntersuchungen aufzuzeigen, bieten sich u. a. dotierte Quarzgläser an. Das erste Quarzglas (blaues Spektrum) hat einen TiO₂-Sollgehalt von 0,125 Gew.-%. Der zugehörige TiK_α-Peak ist deutlich zu erkennen. Die quantitative Auswertung mit Standard liefert jedoch mit 0,16 Gew.-% TiO₂ einen etwas zu hohen Wert. Die ebenfalls beschrifteten RhL-Peaks stammen von der Röntgenröhre und treten somit in jedem Spektrum auf. Sie werden jedoch bei der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt. Der kleine Peak bei 3,5 keV ist ein Summenpeak von Si. Das zweite Quarzglas (rotes Spektrum) hat mit 0,02 Gew.-% deutlich weniger TiO₂. Im Spektrum ist der entsprechende Peak kaum noch erkennbar. In diesem Fall lieferte die quantitative Auswertung zwar exakt den TiO₂-Sollgehalt, dennoch ist hier der Grenzbereich erreicht. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, dass die Nachweisgrenze für schwere Element > 100 ppm liegt und für leichte Elemente > 5000 ppm.

5. Zusammenfassung

Die Mikro-RFA Eagle III ist relativ einfach zu bedienen und hat einen geringen Platzbedarf. Der definierte Messfleck von 30 bis 400 μm und die große Probenkammer bieten die Möglichkeit auch große, gekrümmte, inhomogene, Proben teilweise sogar ohne Präparation zu messen. Die Auswertesoftware bietet zwar diverse Möglichkeiten die Ergebnisse in unterschiedlichster Weise darzustellen, weist jedoch derzeit noch einige Mängel auf. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Mikro-RFA Eagle III in kurzer Zeit Ergebnisse mit meist ausreichender Genauigkeit (vergleichbar mit einer EDX) liefert. Bezogen auf exakte chemische Analysen (vor allem bei unbekanntem (Glas)proben) ist sie jedoch kein vollwertiger Ersatz für eine RFA mit Standards.

6. Literatur

- [1] Malzer, Wolfgang: 3 D Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
Dissertation, Universität Bremen, 2004
- [2] Handbuch Eagle III
- [3] www.roentgenanalytik.de
- [4] <http://mikroanalytik.de>