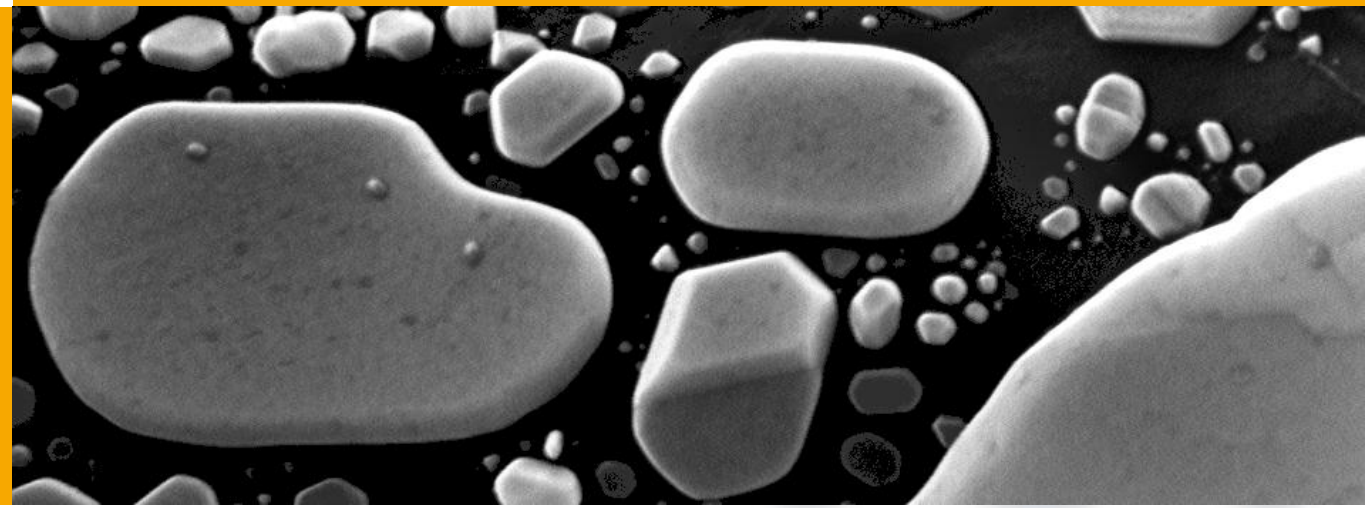


Simon Schnitzlein
Labor TecSa
Sonderanalytik

CleanControlling®

Online-Grundlagenseminar
TECHNISCHE SAUBERKEIT
VDA 19.1 und VDA 19.2



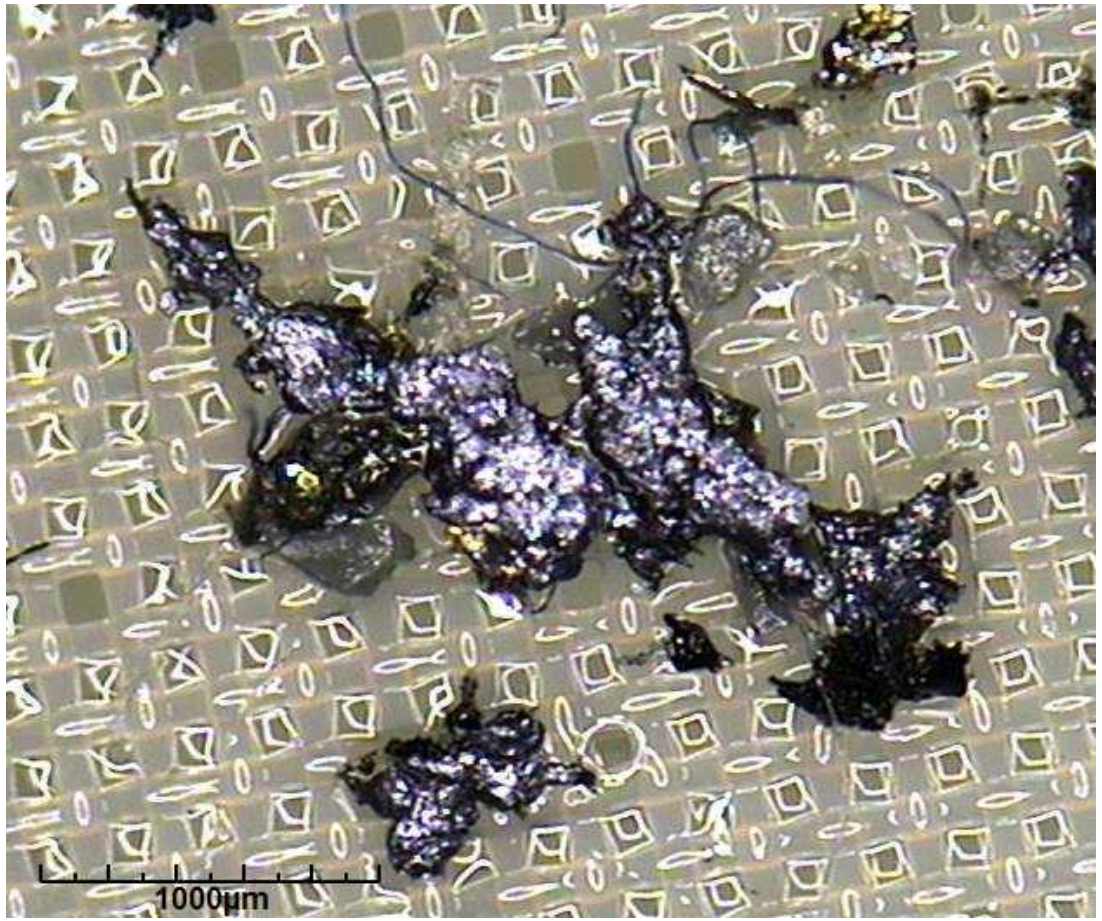
Partikelidentifizierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie

Simon Schnitzlein, CleanControlling GmbH

WEITERGEHENDE ANALYSE

Motivation

Warum weitergehende Analyse?



Weitergehende Analysen werden dann eingesetzt, wenn zusätzliche Informationen über Partikel benötigt werden:

- Exakte Vermessung von Partikeln < 50 µm
- **Materialbestimmung** oder daraus abgeleitete Eigenschaften wie bspw. Härte von Partikeln, oder die elektrische Leitfähigkeit

WEITERGEHENDE ANALYSE & OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Inhalt

- Grundlagen REM/EDX
- Partikelidentifikation mittels REM/EDX
- IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation
- Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

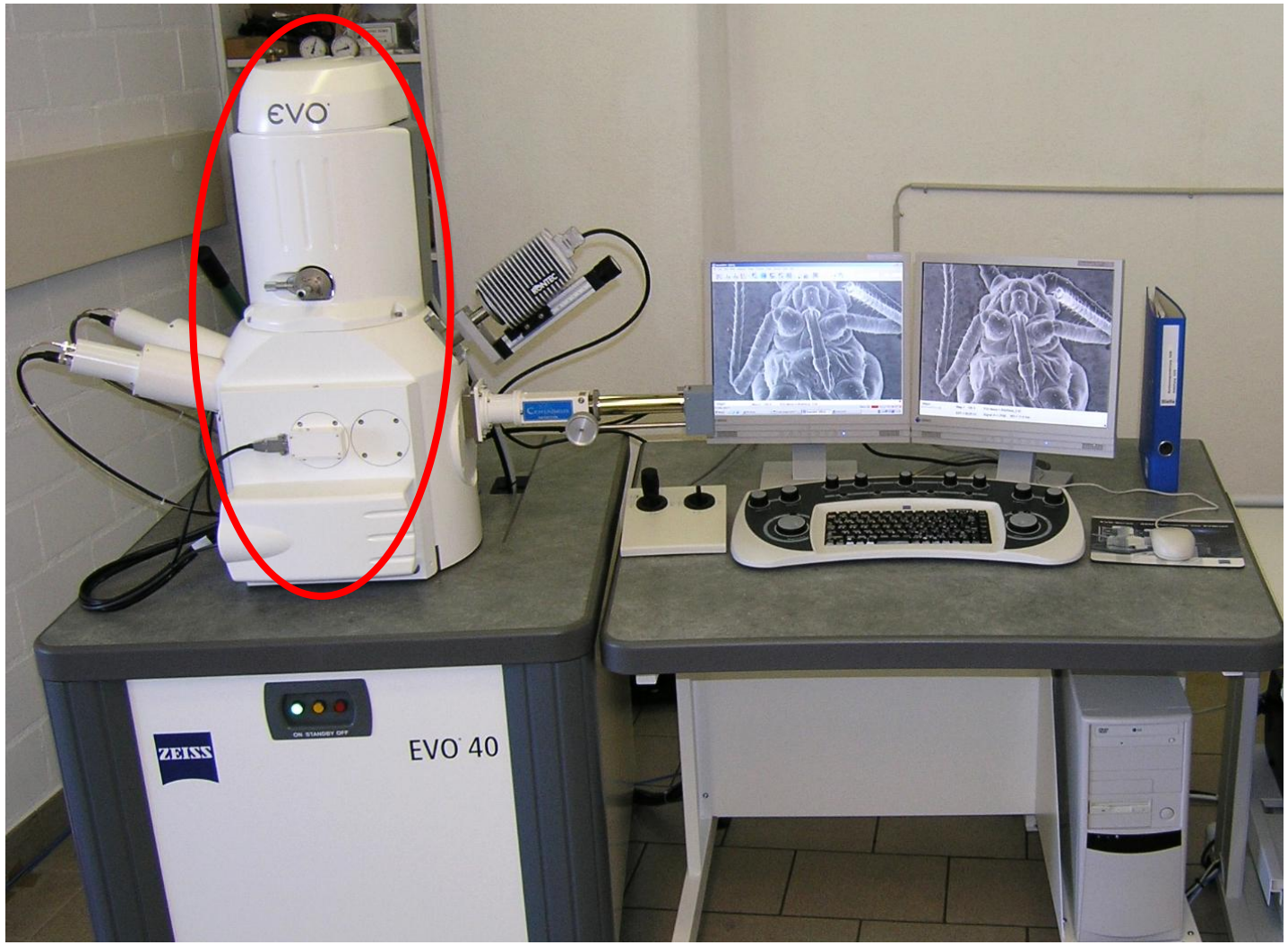
Grenzen

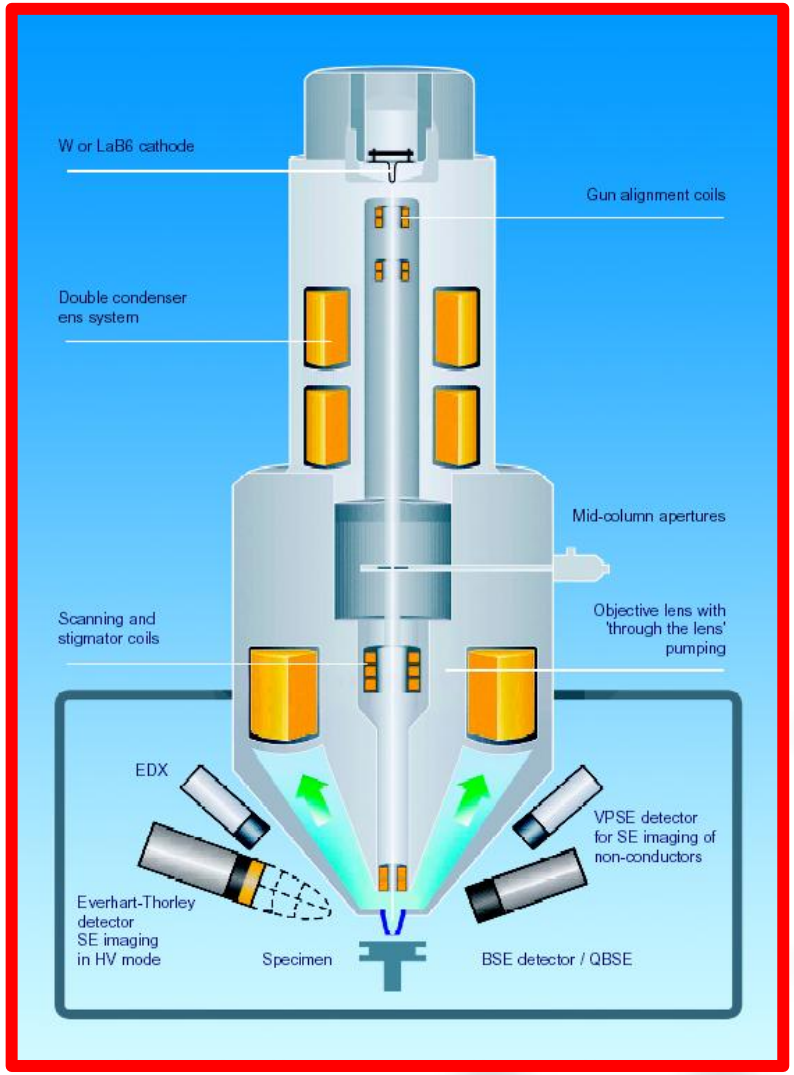
Möglichkeiten der Darstellung

Instrument	Auflösungsgrenze	Vergrößerung	Tiefenschärfe
Auge	100 µm	1 : 1	-
Auflichtmikroskop	0,2 µm	1000 : 1	0,2 µm
Rasterelektronenmikroskop (REM)	0,002 µm	100.000 : 1	0,025 – 2 µm

RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

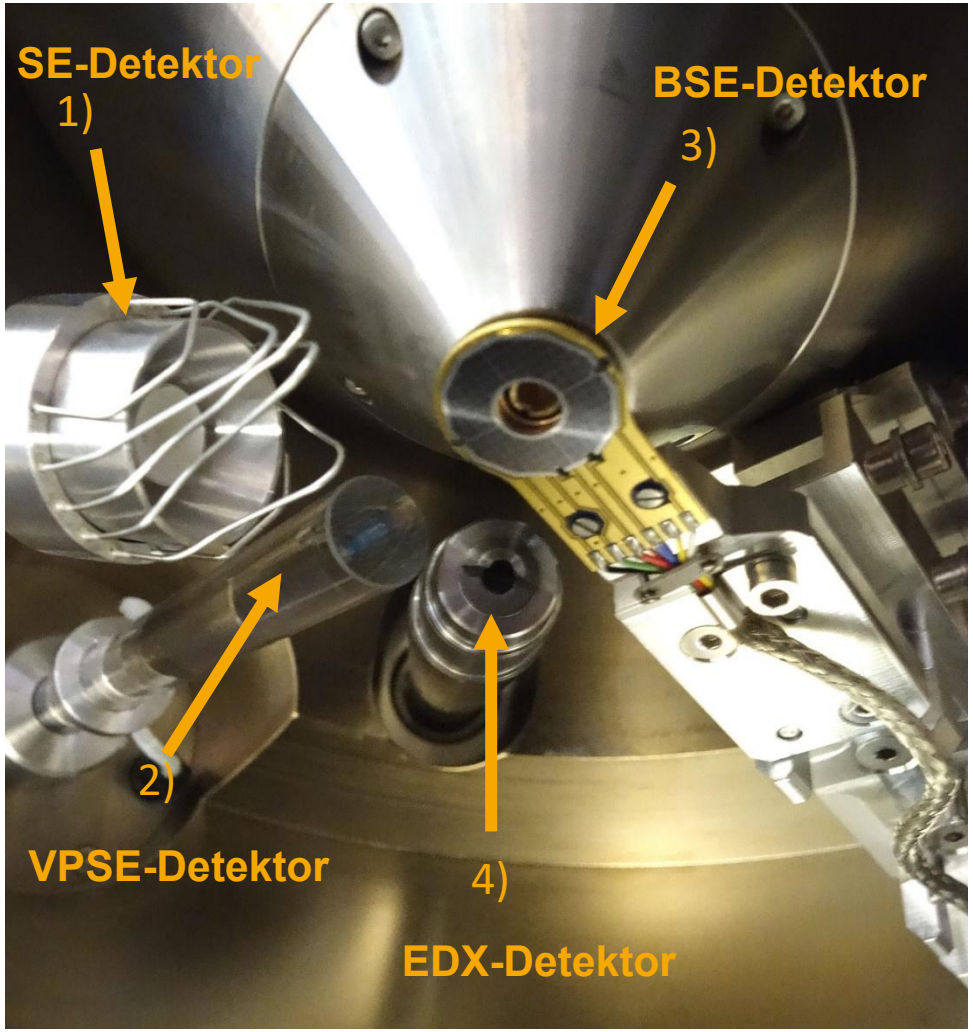
Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop





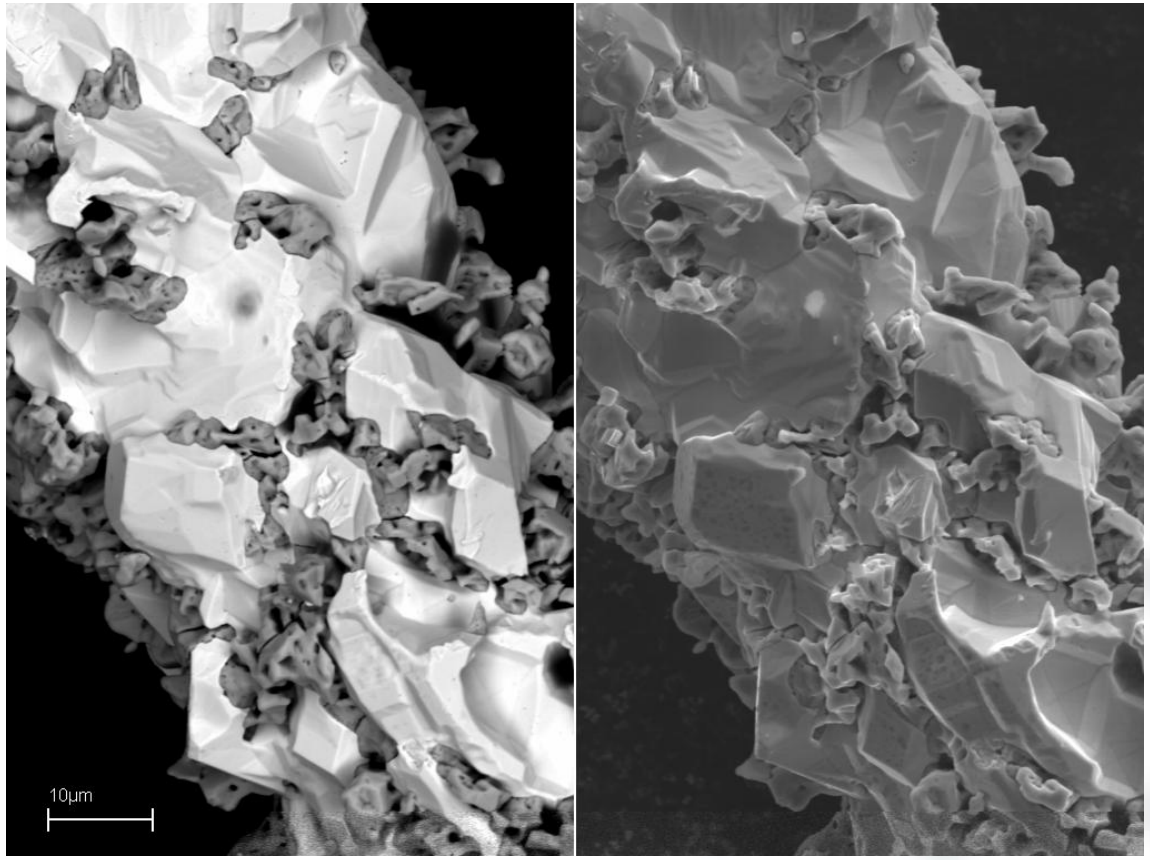
RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

Signale



BSE-Detektor

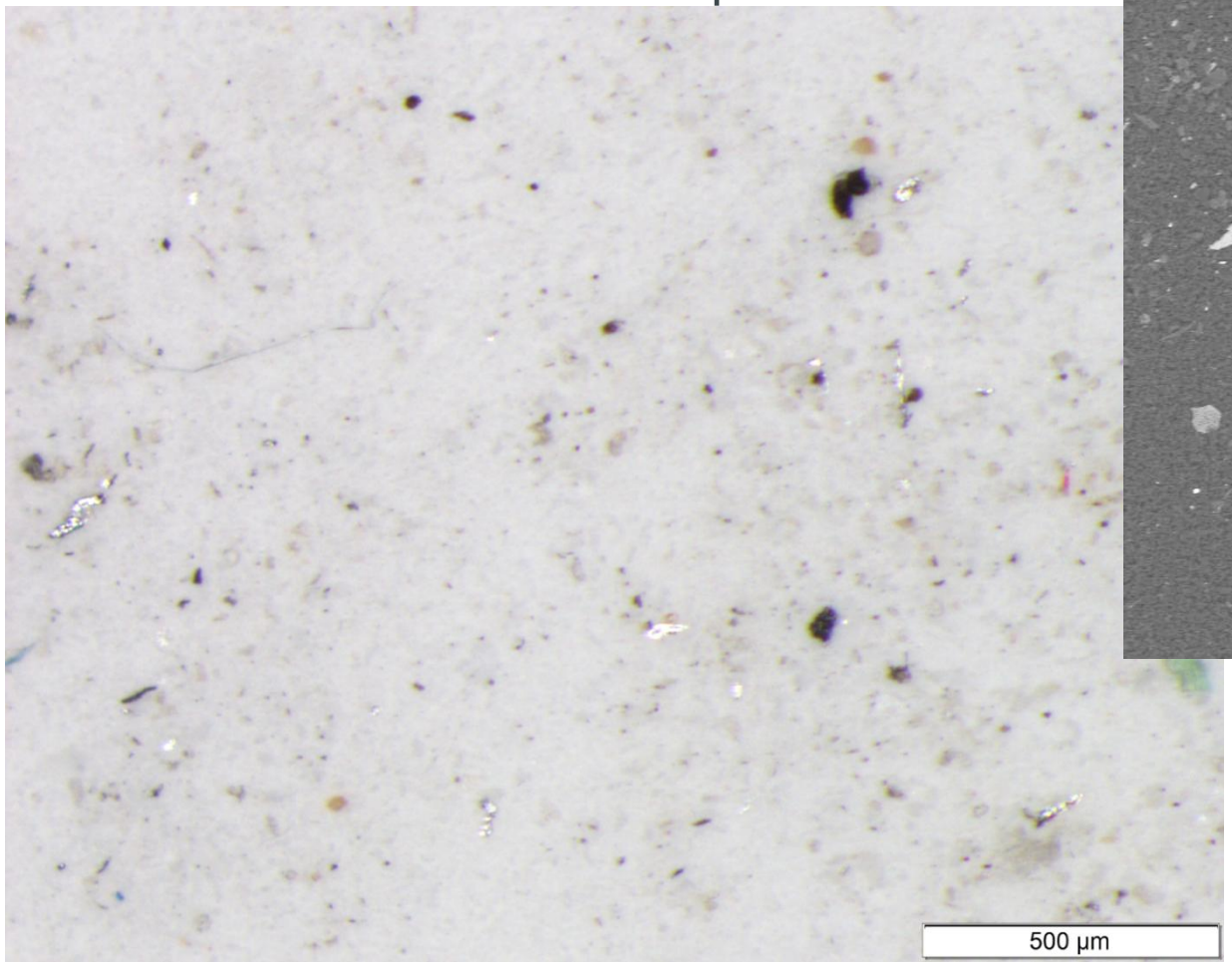
SE-Detektor

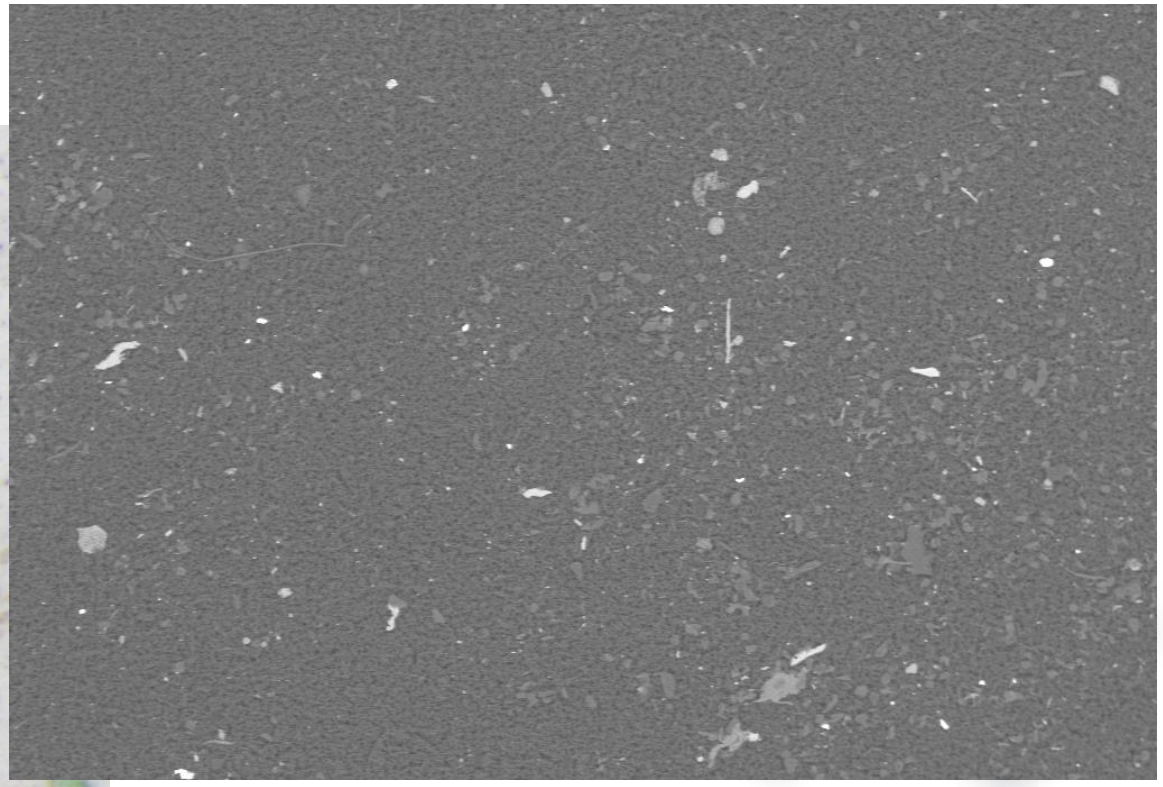


RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

Darstellungsvergleich

Lichtmikroskop



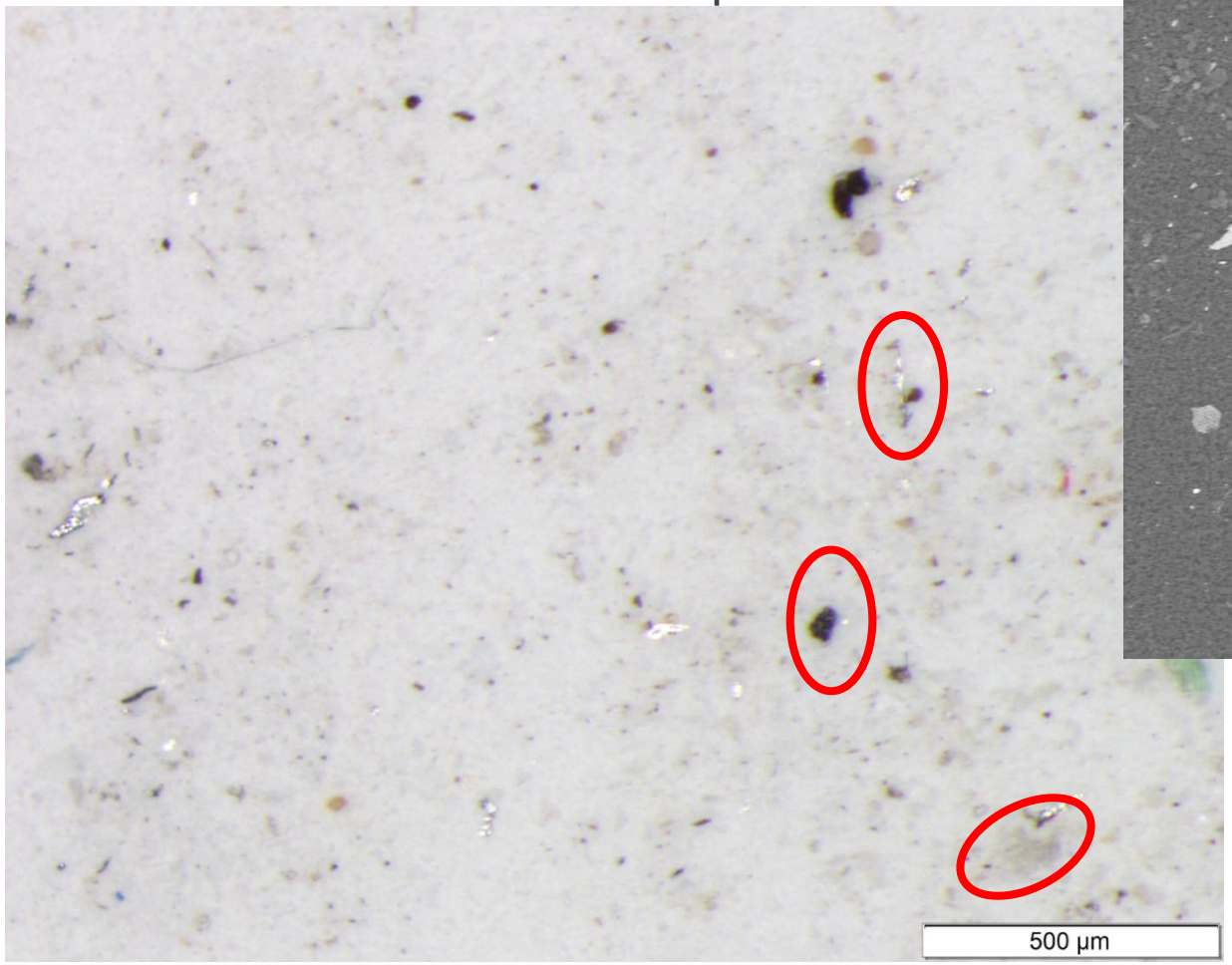


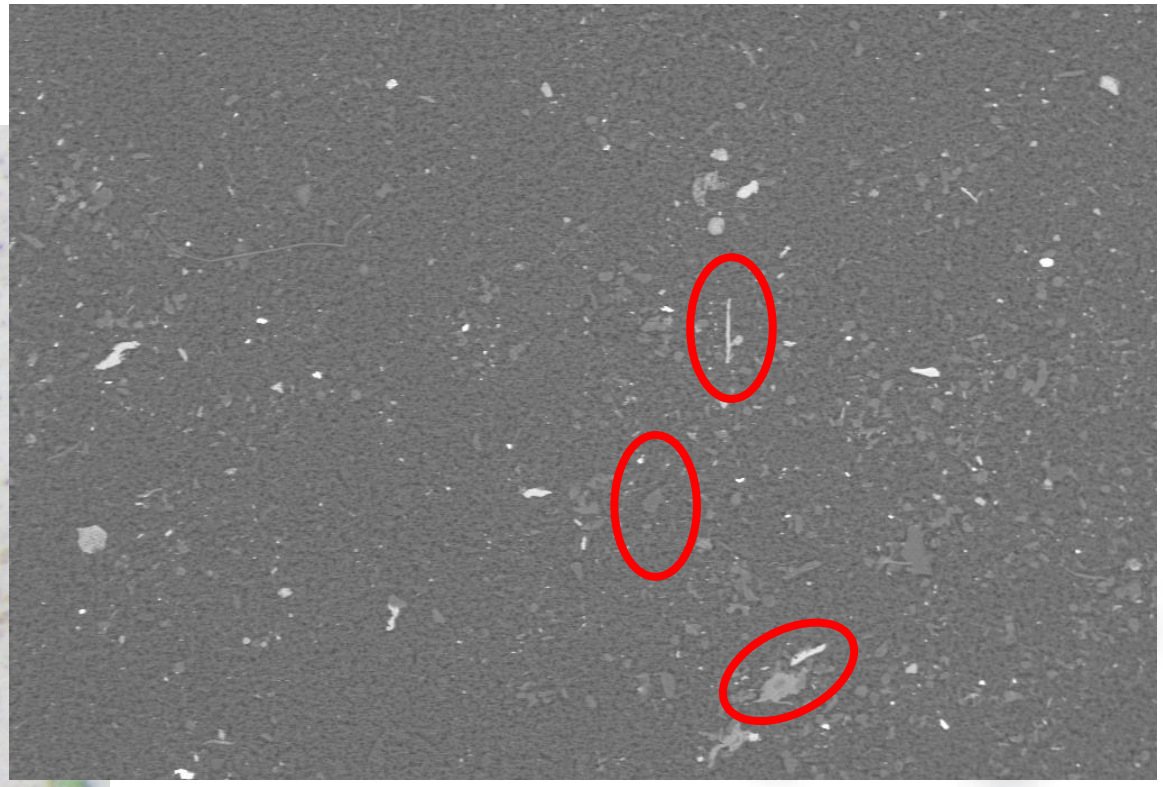
Elektronenmikroskop

RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

Darstellungsvergleich

Lichtmikroskop



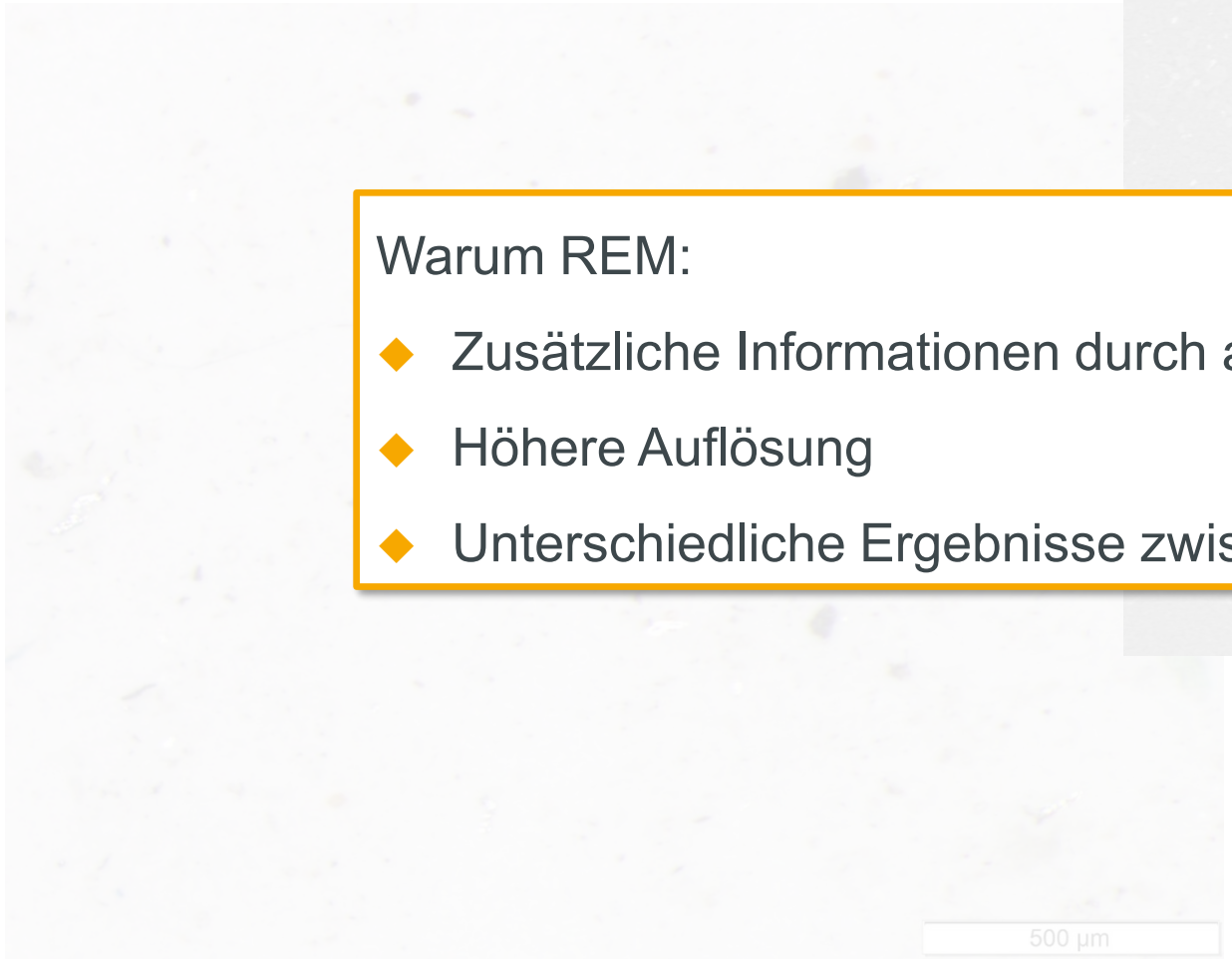


Elektronenmikroskop

RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

Darstellungsvergleich

Licht-Mikroskop





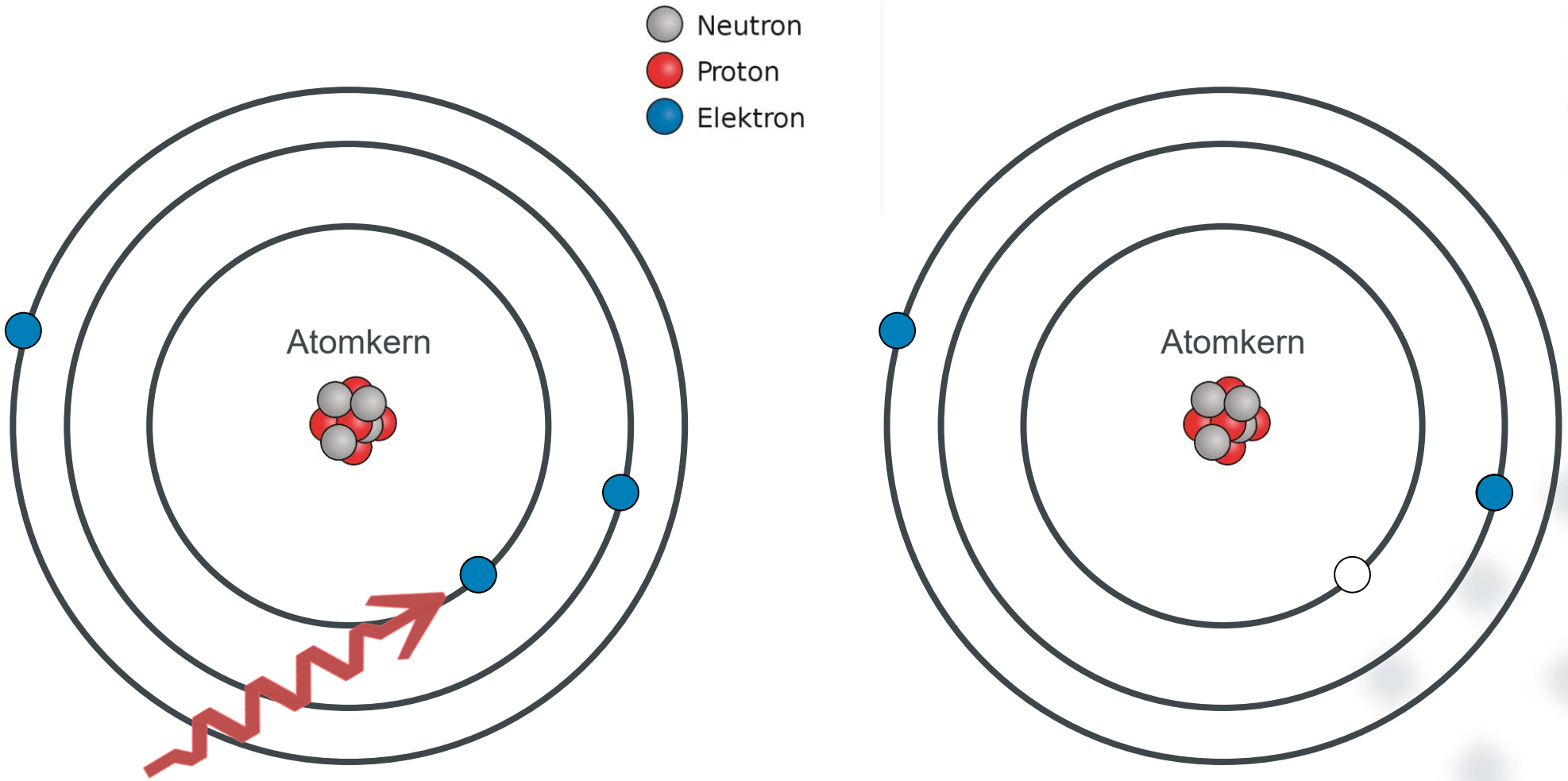
Elektronenmikroskop

Warum REM:

- Zusätzliche Informationen durch andere Mikroskopie-Technik
- Höhere Auflösung
- Unterschiedliche Ergebnisse zwischen REM und Lichtmikroskop

ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

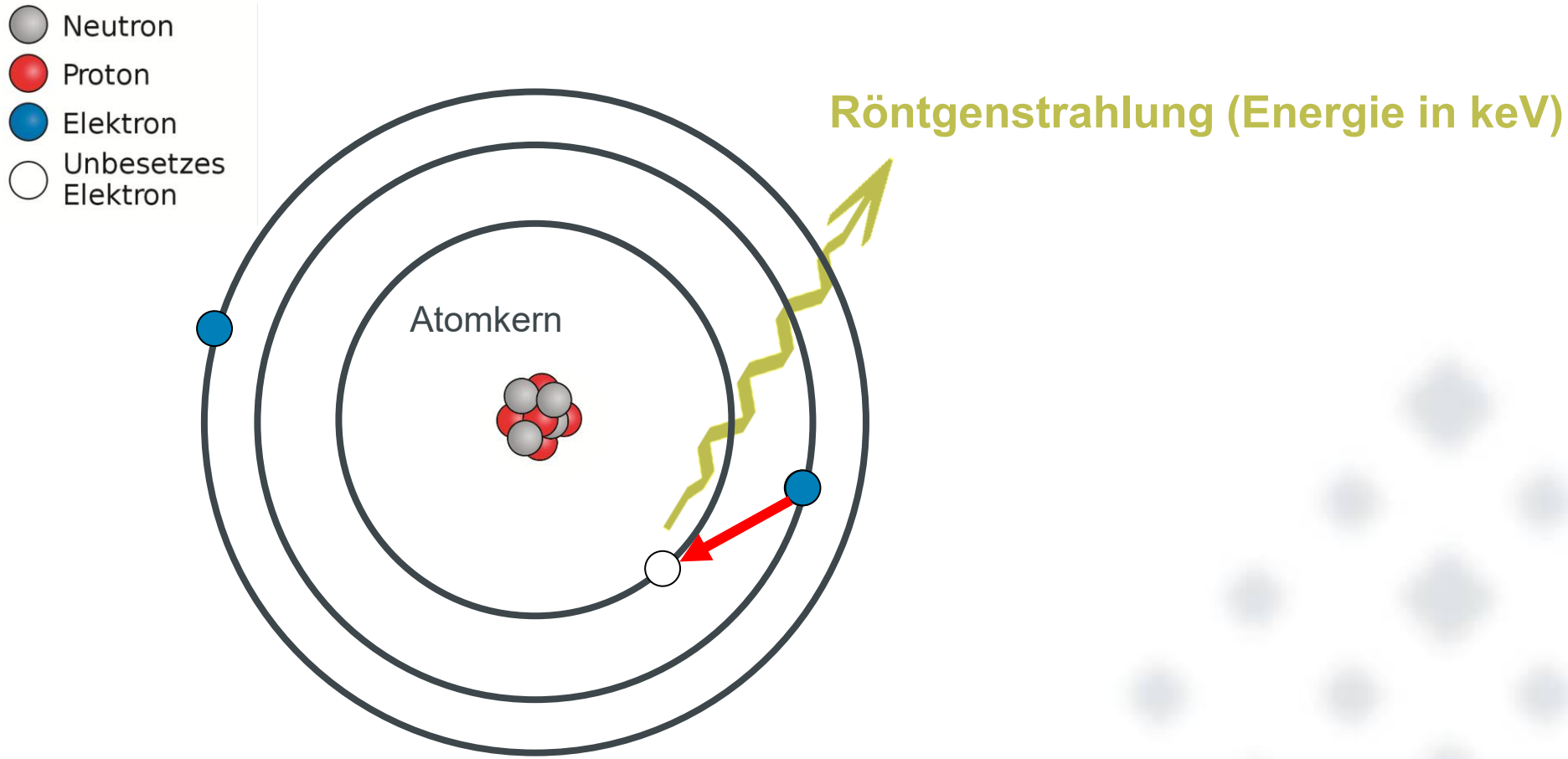
Energie-Dispersive Röntgen (X-ray) Spektroskopie (EDX)



Anregung durch REM

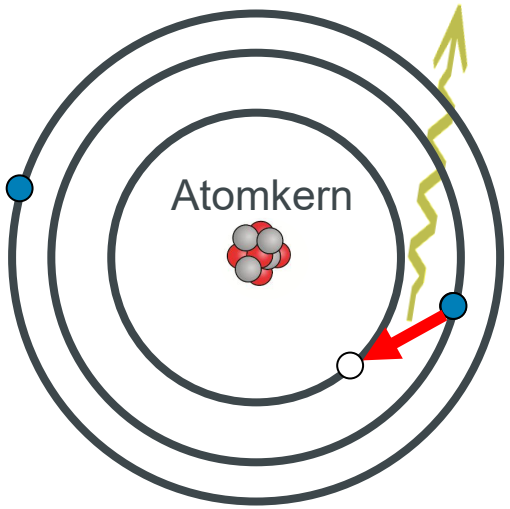
ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

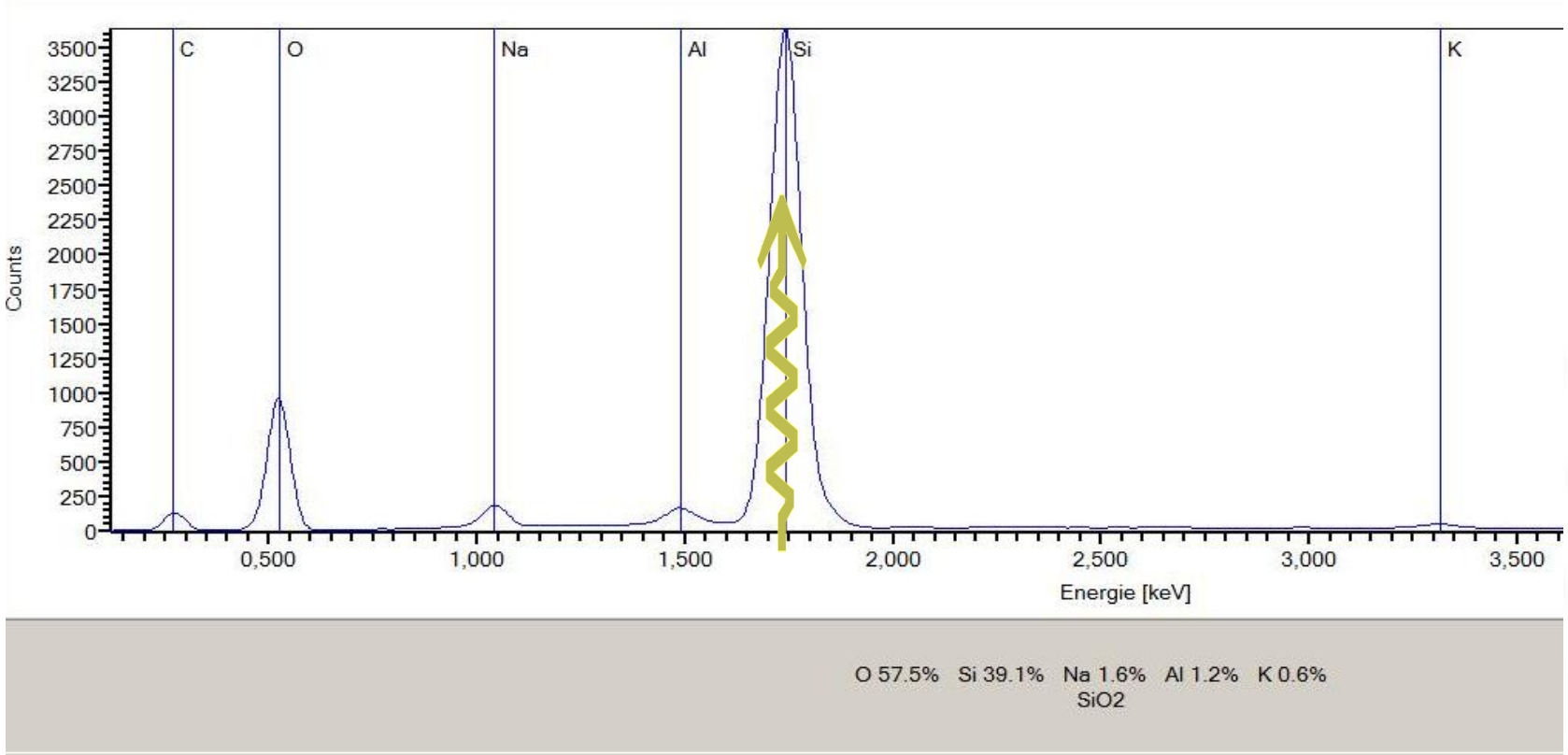
Energie-Dispersive Röntgen (X-ray) Spektroskopie (EDX)



ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

Energie-Dispersive Röntgen (X-ray) Spektroskopie (EDX)





Jedes chemische Element besitzt eine eindeutige EDX-Signatur!

→ Materialzuordnung möglich

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Inhalt

Grundlagen REM/EDX

Partikelidentifikation mittels REM/EDX

IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

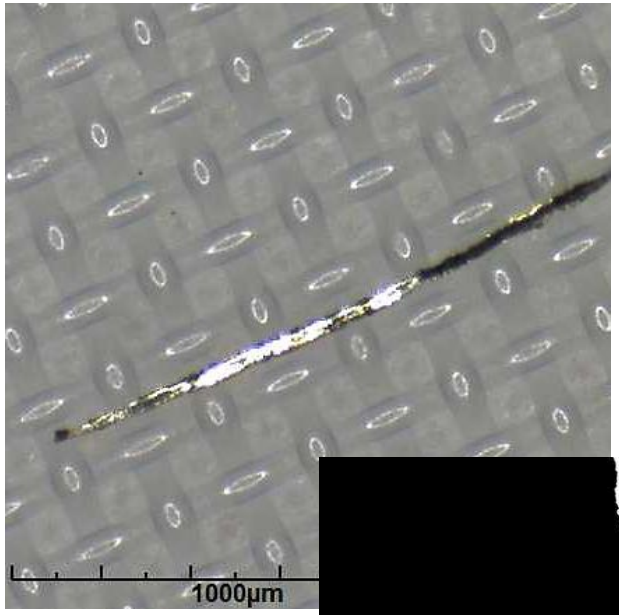
Möglichkeiten der Partikelanalyse

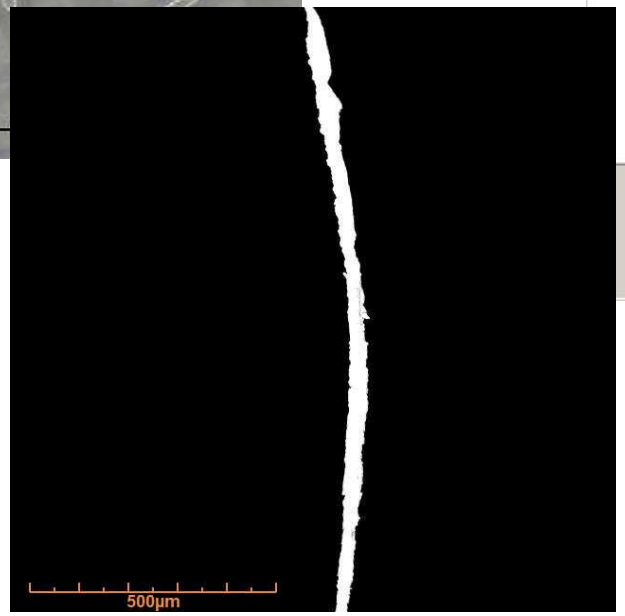
- Einzelpartikelanalyse
  - \+ schnelle und günstige Materialbestimmung einzelner (kritischer) Partikel
  - \- Wiederfindung der gewünschten Partikel (Partikel werden entweder direkt auf der Filtermembrane angefahren oder händisch umpräpariert)

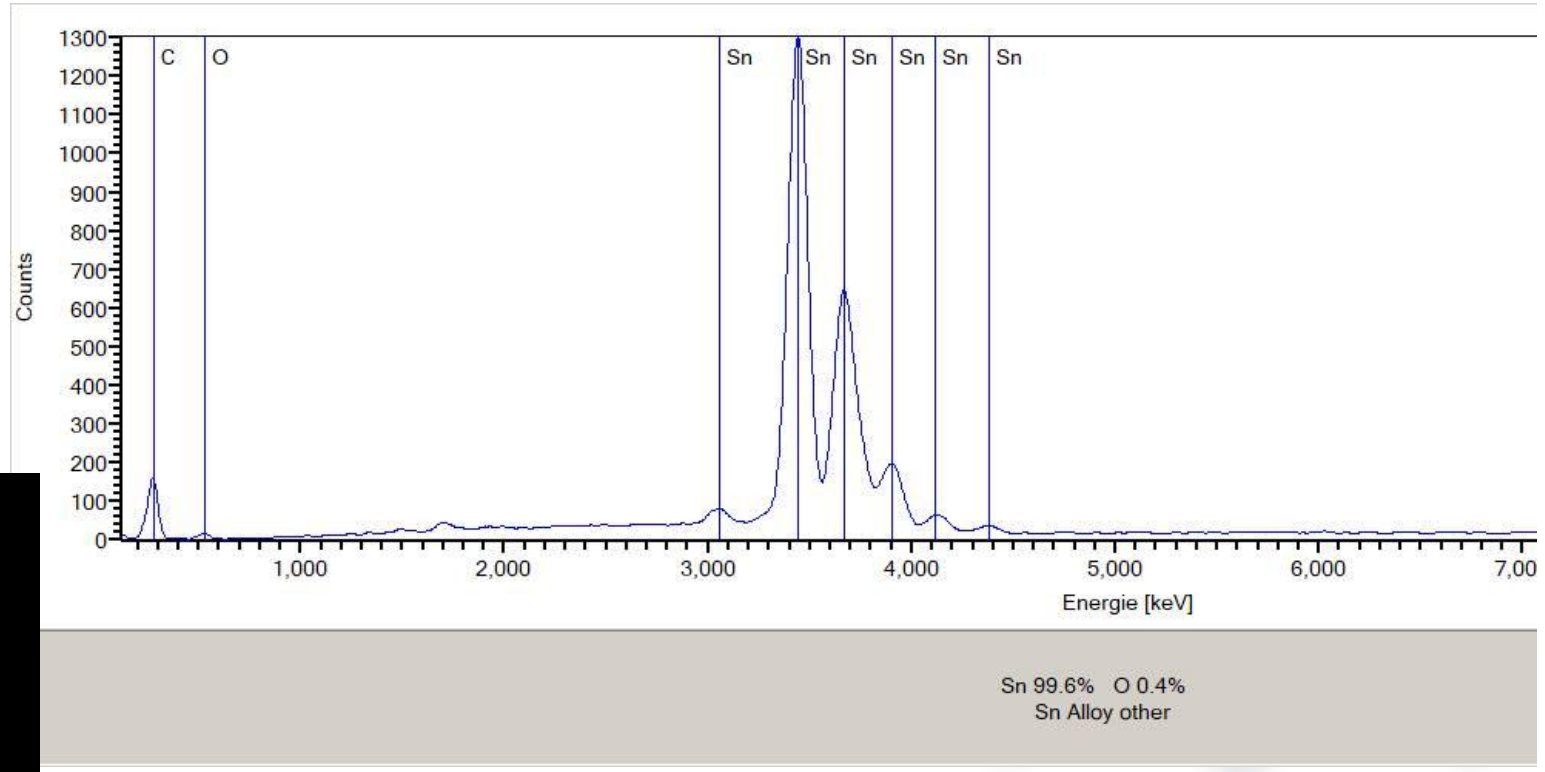


PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Einzelpartikelanalyse



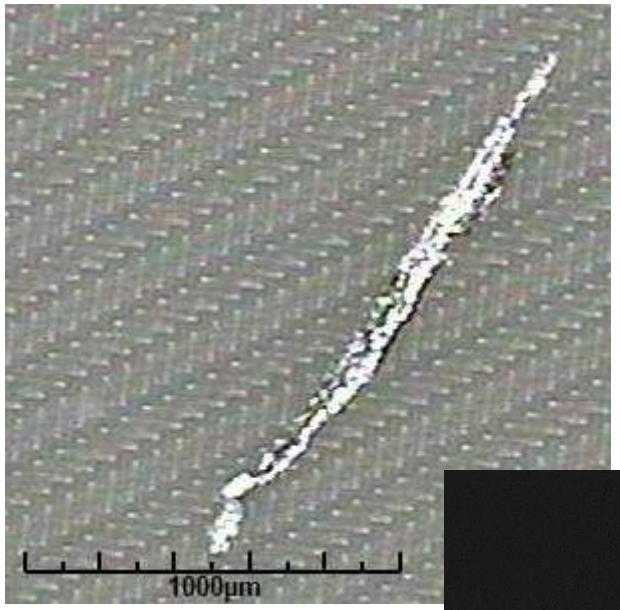


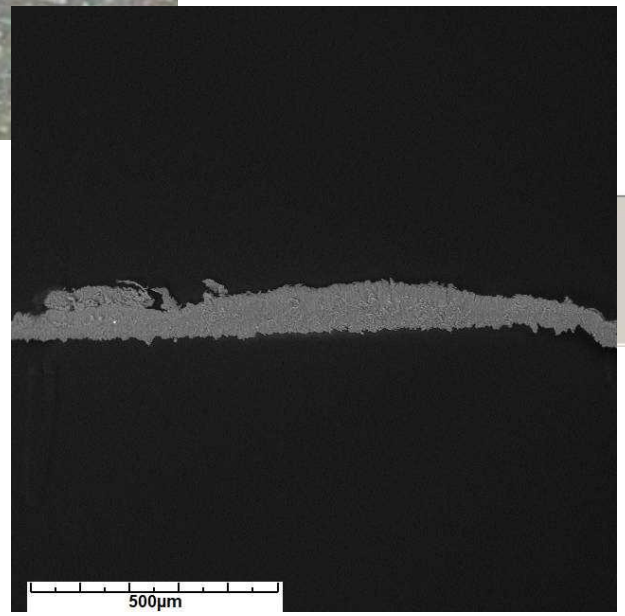


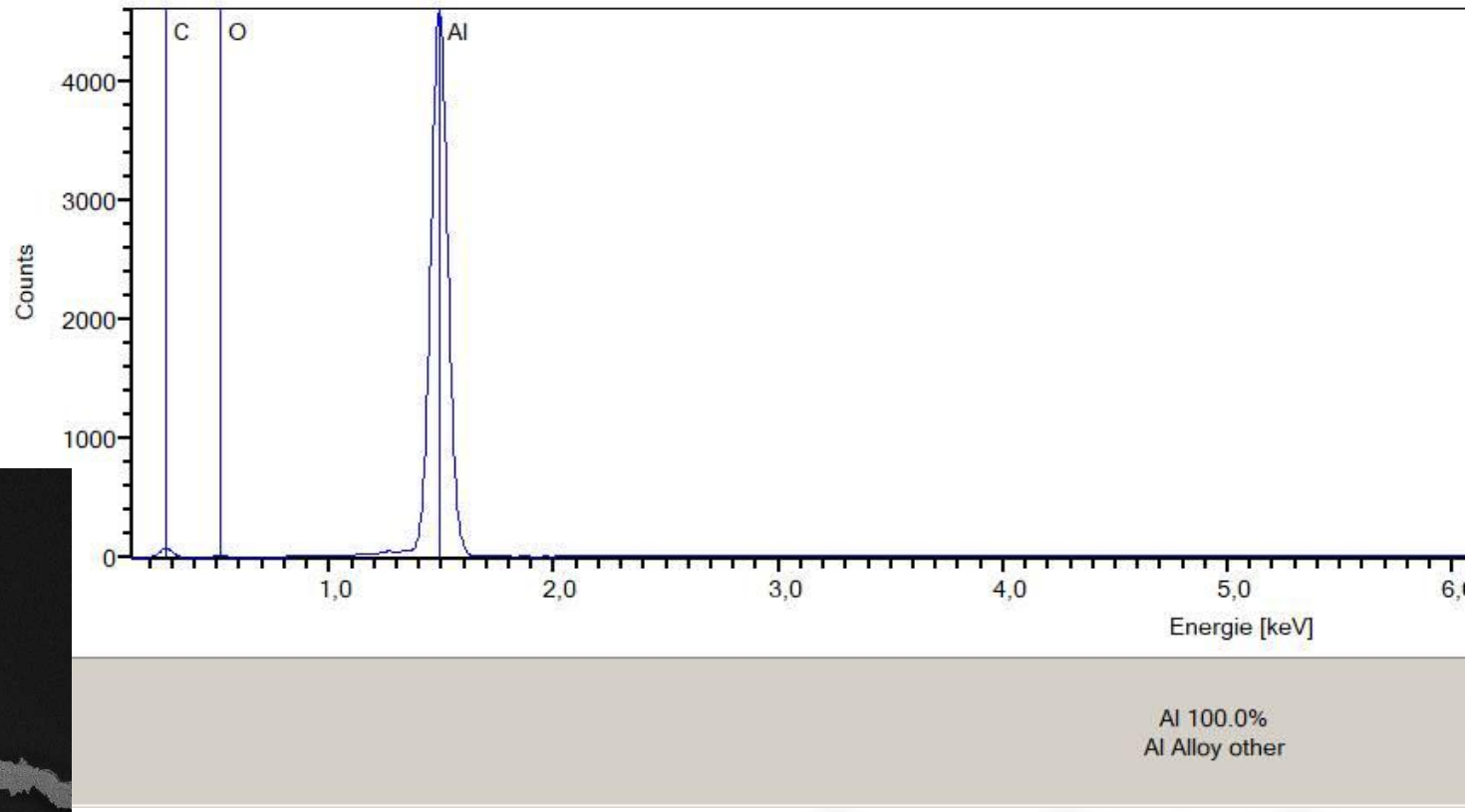
- Eindeutig ein Zinn Partikel!

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Einzelpartikelanalyse



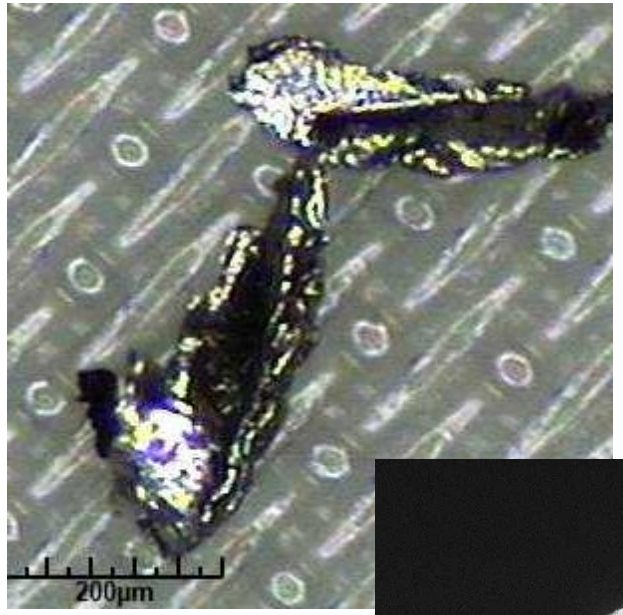




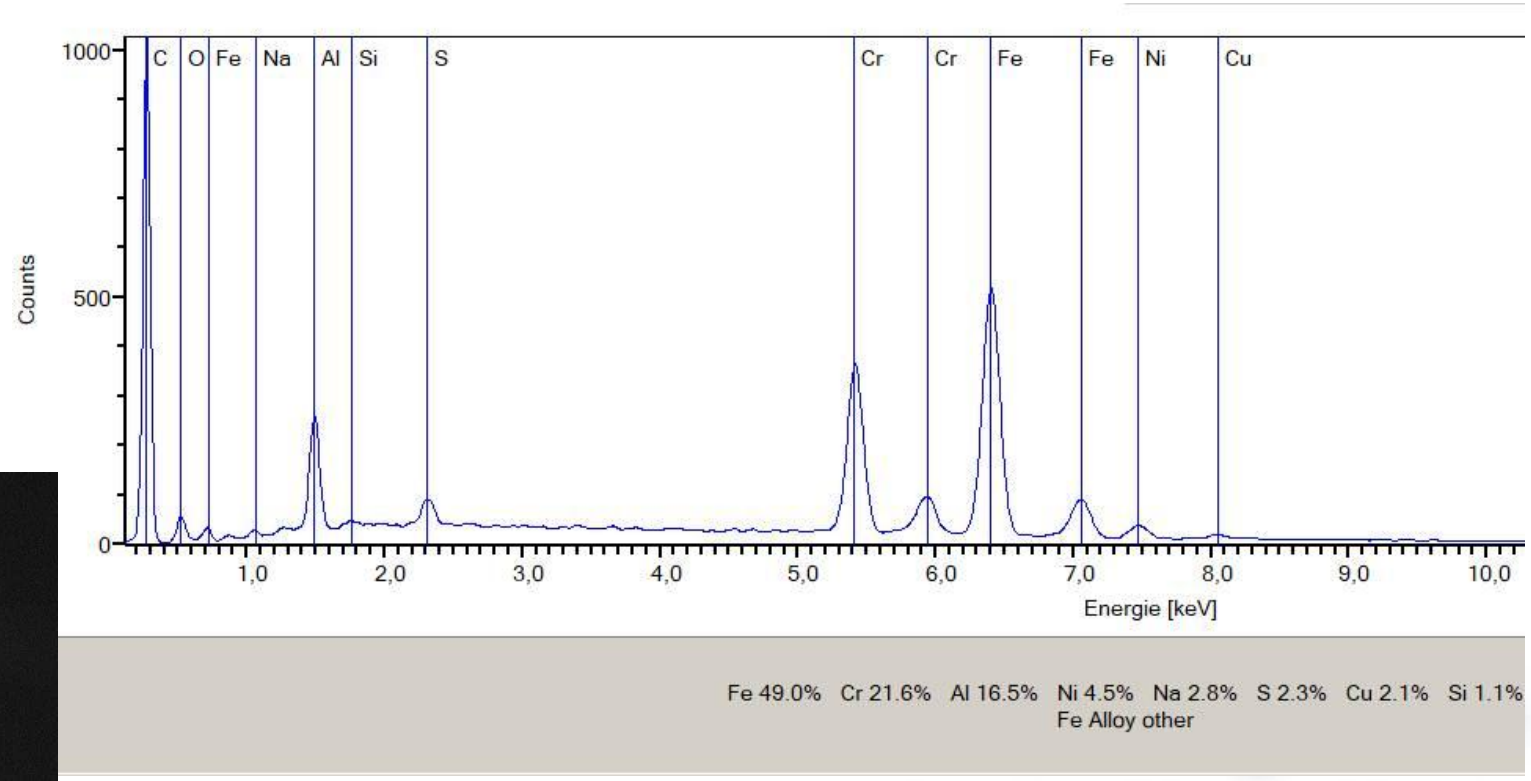
- Eindeutig ein Aluminium Partikel!

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Einzelpartikelanalyse







- Zuordnung erschwert:
- Verbund eines Aluminium und Stahl-Bauteils

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

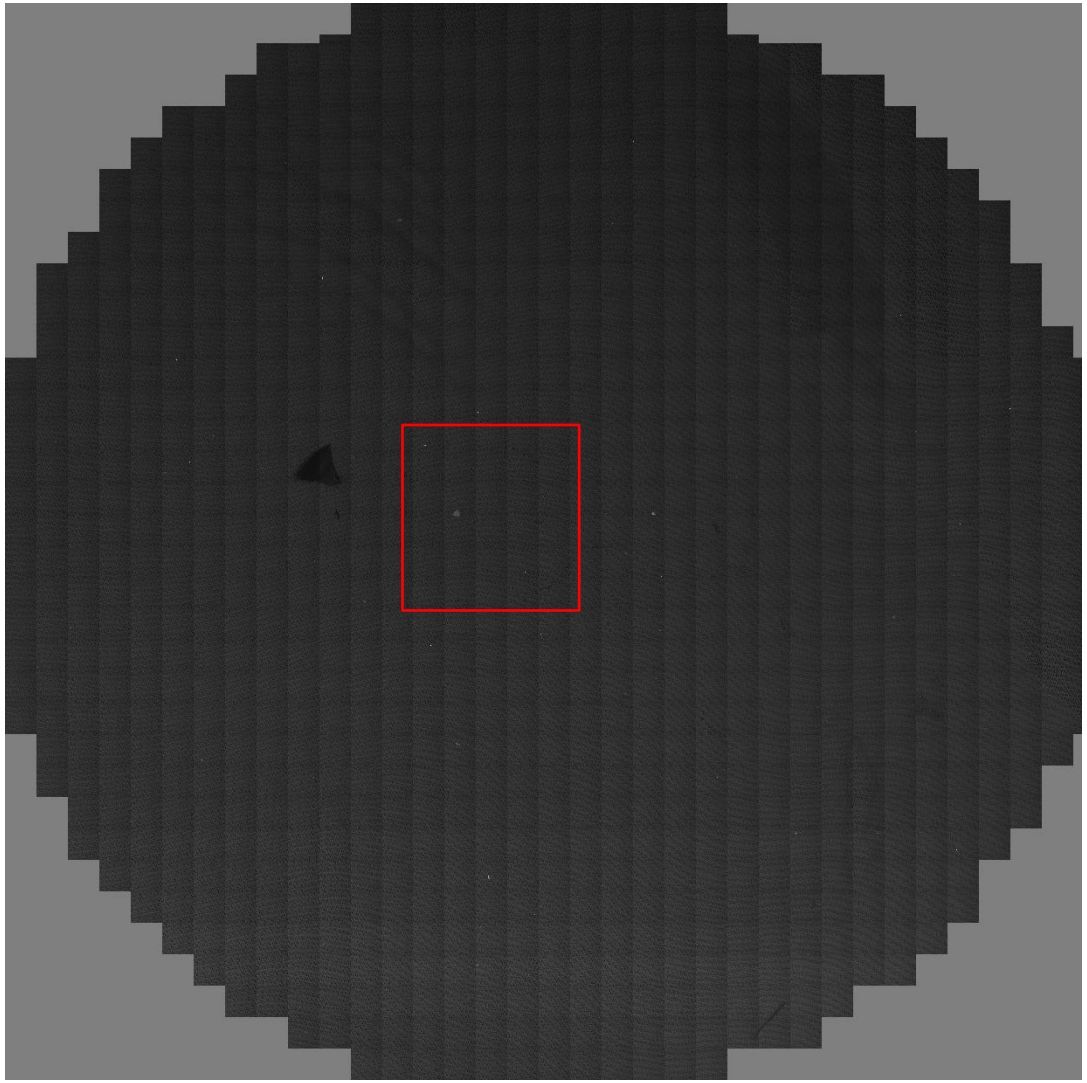
Filterscan

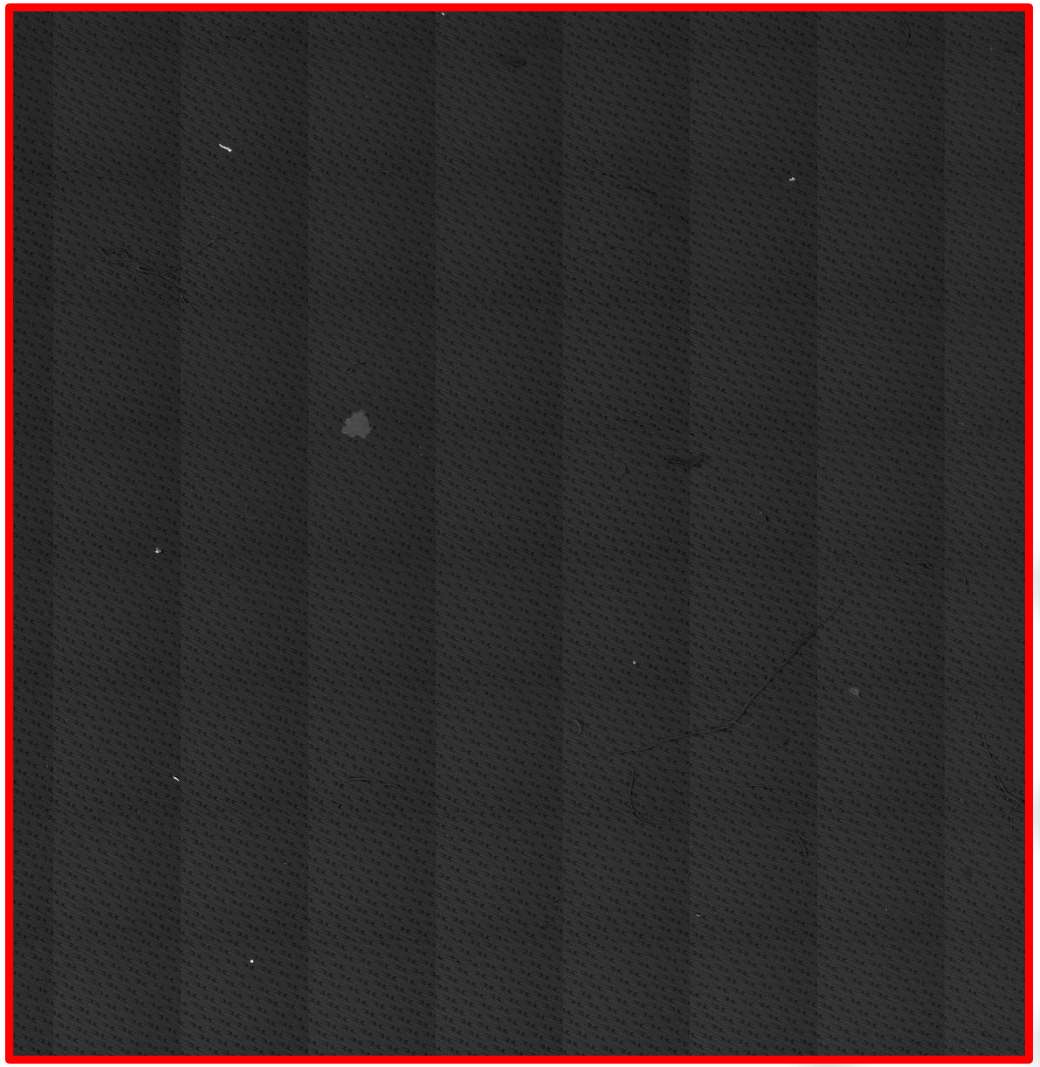
- Filterscan
  - \+ Scan der kompletten Filtermembrane
  - \+ Materialübersicht aller anorganischer Partikel auf dem Filter
  - \+ Erkennung von abrasiven Partikeln
  - \- Höhere Kosten
  - \- Längere Messdauer



PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Filterscan



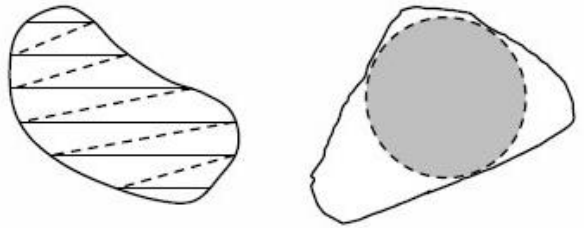


PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

REM/EDX Standardanalyse

- Partikelgröße ab 50µm
- Verwendung von Niedervakuum, um Aufladungseffekte zu verhindern (Partikelkleber ist grundsätzlich möglich)
- Empfehlung einer Spannung von 20kV
- Bildaufnahme durch einen BSE-Detektor

	Partikel ≥ 50 µm (REM/EDX-Standardanalyse)
zu verwendender Filter	5 µm PET- bzw. PA-Siebgewebe
zu verwendende Auflösung (siehe Tabelle 8-4)	≤ 5 µm/pxl
ausgewertete Fläche des Filters	vollflächig (100 %)
EDX-Analyse (siehe Abbildung 8-36)	flächige EDX-Analyse

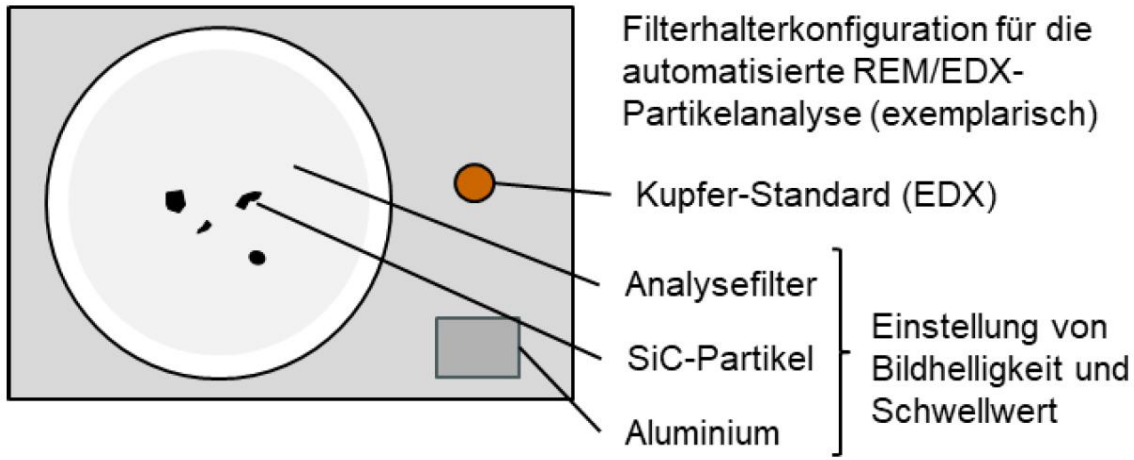


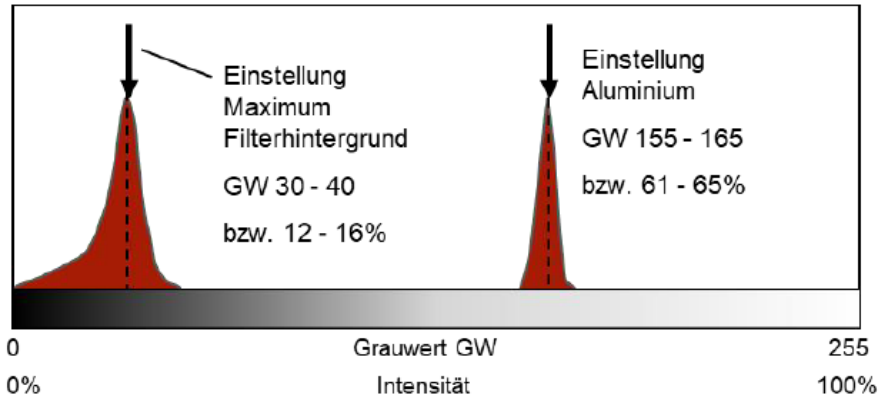
flächige EDX-Analyse (z. B. Inkreis)
geeignet bei größeren Partikeln

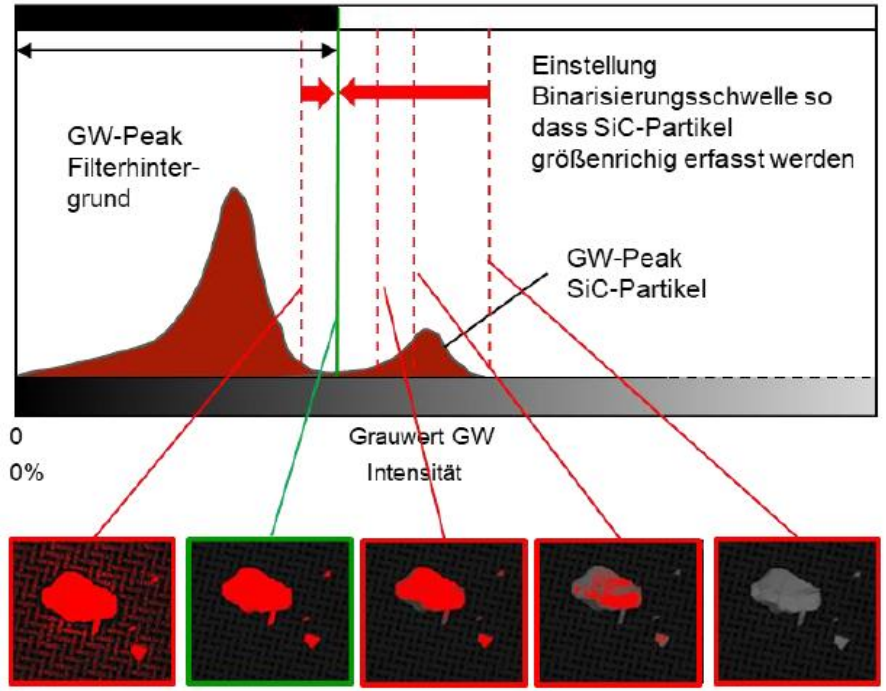
PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

REM/EDX Standardanalyse

- Schwellwertfestlegung über einen Referenzfilter mit Aluminium und SiC
- Einstellung Grauwert: Aluminium 160 / Filterhintergrund 35
- Einstellung des Schwellwert über SiC-Referenzpartikel



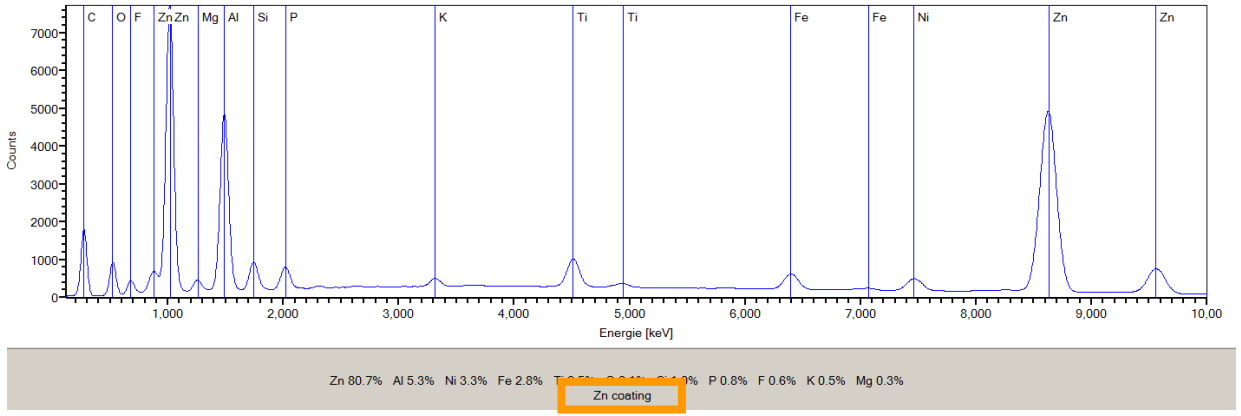




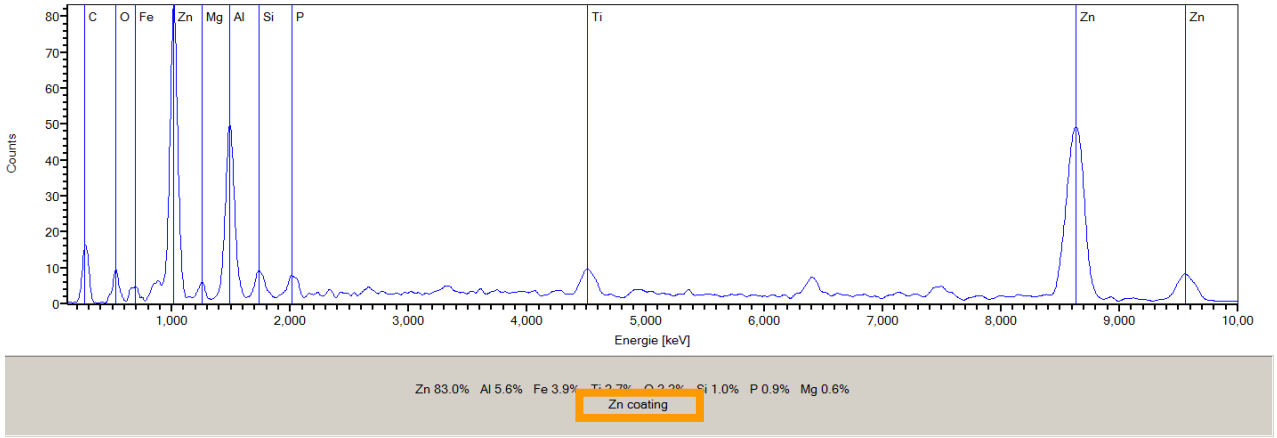
PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

REM/EDX Standardanalyse

- Herausforderung: Vermessung einer gesamten Filtermembrane (oft >1000 Partikeln)
- Automatische Auswertung erforderlich (=Zuordnung des Spektrums zu einer Materialklasse)
- Es steht nur eine kurze Messzeit zur Verfügung (1-3 s/Partikel)



1 000 000 counts (~100 sec)



10 000 counts (1 sec)

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

REM/EDX Standardanalyse

- Einschränkung aller Elemente im Periodensystem auf eine spezielle Auswahl: Linienüberlappungen als mögliche Probleme

Tabelle 8-1: für die Standardanalyse nach VDA 19.1 auszugebende Elemente

zu berücksichtigende Elemente
O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Sn, Ba, Au, Pb

- Einführung von „Zero Rules“ für eine bessere Materialklassenzuweisung

Zero-Element Rule (Element “x” wird auf “0” gesetzt, wenn...)	
O	(Al+Si)<15
O	O<15
O	Fe≥30

- Kurze Messdauer pro Messpunkt 3000 - 5000 Counts; bis zu 1 Sekunde

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Materialklassen

- Einführung von insgesamt 30 Materialklassen
- Materialklassen können auf Kundenwunsch geändert / angepasst werden
  - Überprüfung bei Einführung neuer Materialklassen an welchen Platz sie eingefügt wird
  - Überprüfung ob Zero-Rules einen Einfluss auf die Materialklasse haben



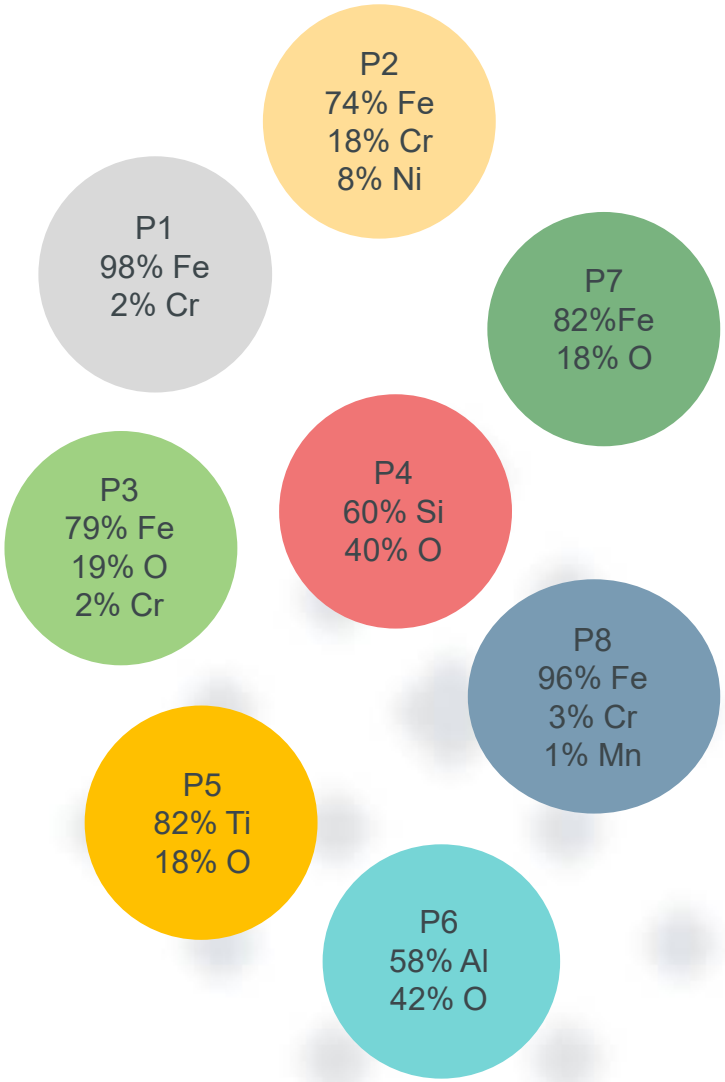
#	Name	Regel
1	Cr- Schicht	P<5 AND Fe≥10 AND E1=Cr AND (Fe+Cr)≥35 AND Zn<20 AND Cu<5 AND Mn<5 AND Ti<5
2	Zn- Schicht	P<5 AND Fe≥10 AND E1=Zn AND (Fe+Zn)≥35 AND Cr<20 AND Cu<5 AND Mn<5 AND Ti<5
3	Mn-Phosphate	P≥5 AND Mn≥10 AND Fe≥5 AND (P+Fe+Mn) ≥50 AND Cl<5 AND K<5 AND Zn<5 AND Cu<5 AND Ti<5 AND Cr<5
4	Zn-Phosphate	P≥5 AND Zn≥10 AND Fe≥5 AND Cr<2 AND (Fe+Zn+P)≥40 AND Cu<5 AND Mn<5 AND Ti<5
5	unlegierter Stahl	Fe≥75 AND Cr<1 AND Mn<1 AND Ni<0.5 AND Zn<5 AND Cu<5 AND Ti<3
6	niedrigleg. Stahl	Fe≥65 AND (Mn>0 OR Cr>0 OR Ni>0) AND (Cr+Mn+Ni)<5 AND Zn<5
7	hochleg. Stahl	Fe≥50 AND (Cr≥5 OR Mn≥5 OR Ni≥5)
8	mittelleg. Stahl	Fe≥65 AND (Mn<5 AND Cr<5 AND Ni<5) AND (Cr+Mn+Ni) ≥5 AND Zn<5
9	Eisen reich	E1=Fe AND Fe≥30
10	Si-O	((E1=Si AND E2=O) OR (E1=O AND E2=Si)) AND O≥20 AND Ca<3 AND Mg<3 AND Al<3 AND K<3 AND Na<3
11	Si - (SiC - SiN)	E1=Si AND Al<3 AND Mg<3 AND Ca<3 AND O<20 AND K<3 AND Na<3
12	Silikate (Si-XX-O)	(Si+Al+Ca+K+Na+Fe+O)≥60 AND Si≥10 AND K<50 AND Ca<50 AND Mg<5 AND Al<50 AND Na<50 AND O≥15
13	Si-Mg-O	(Si+Mg+O)≥60 AND Si≥10 AND Mg≥5 AND Mg<50 AND Ca<3 AND K<3 AND Al<3
14	Al-O	((E1=Al AND E2=O) OR (E1=O AND E2=Al)) AND Al<65 AND O≥25 AND Si<8 AND Ca<3 AND Mg<3 AND K<3 AND Cu<1 AND F<3
15	Aluminiumlegie-rung	E1=Al AND Al≥30 AND O<30 AND Si<22 AND Cu<12 AND Mg<8 AND Na<3 AND (K+Ca)<5
16	Zirkon reich	E1=Zr AND Zr≥30
17	Silizium reich	Si≥25 AND Al<60
18	Aluminium reich	E1=Al AND Al≥30
19	Messing	((E1=Cu AND E2=Zn) OR (E1=Zn AND E2=Cu)) AND Cu≥15 AND Zn≥15
20	Kupfer reich	E1=Cu AND Cu≥30
21	Zink reich	E1=Zn AND Zn≥30
22	Zinn reich	E1=Sn AND Sn≥30
23	Titan reich	E1=Ti AND Ti≥30
24	Nickel reich	E1=Ni AND Ni≥30
25	Silber reich	E1=Ag AND Ag≥30
26	Gold reich	E1=Au AND Au≥30
27	Fluor reich	E1=F AND F≥30
28	Festschmier-stoffe	(Mo+S+Pb+Ba)≥50
29	Chlor reich	E1=Cl OR E2=Cl
30	P/S/Na/Mg/K/Ca	E1=P OR E2=P OR E1=S OR E2=S OR E1=Na OR E2=Na OR E1=Mg OR E2=Mg OR E1=K OR E2=K OR E1=Ca OR E2=Ca

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Materialklassen

Reihenfolge der Klassen nicht sinnvoll

Klasse	Definition	Partikel im Siebturm
Eisenreich	Fe ≥ 30	
Niedriglegierter Stahl	Fe ≥ 65% und Cr+Mn+Ni < 5 und Zn < 5 und Mn/Cr/Ni > 0	
Hochlegierter Stahl	Fe ≥ 50 und Mn/Cr/Ni ≥ 5	
Silizium reich	Si ≥ 25 und Al < 60	
Titan reich	Ti ≥ 30	
Aluminium reich	Al ≥ 30	

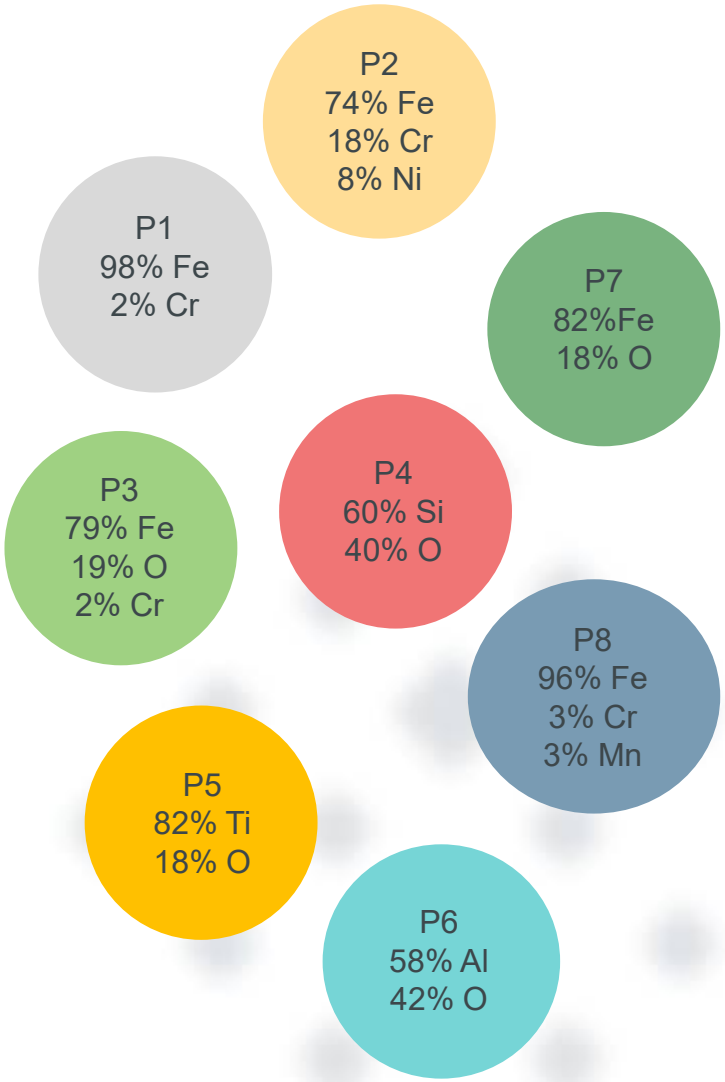


PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Materialklassen

Reihenfolge der Klassen sinnvoll

Klasse	Definition	Partikel im Siebturm
Niedriglegierter Stahl	Fe ≥ 65% und Cr+Mn+Ni < 5 und Zn < 5 und Mn/Cr/Ni > 0	
Hochlegierter Stahl	Fe ≥ 50 und Mn/Cr/Ni ≥ 5	
Eisenreich	Fe ≥ 30	
Silizium reich	Si ≥ 25 und Al < 60	
Titan reich	Ti ≥ 30	
Aluminium reich	Al ≥ 30	



PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Materialeigenschaften

- Verknüpfung der Materialien mit physikalischer Eigenschaft: Vickershärte und elektrische Leitfähigkeit
- Schädigungspotential wie Härte / Leitfähigkeit nicht direkt mittels EDX nachweisbar
  - Aus Elementkombination kann diese jedoch abgeleitet werden
- Kategorisierung der Materialklassen nach der Reinsubstanz und dem „worst case“ Szenario

Name	Potenziell hart	Potenziell leitfähig
Unlegierter Stahl	V2	+
Salze	V1	-
Titan/Titandioxid	V2	+
SiC	V3	-

V1: < 400 HV

V2: 400-1000 HV

V3: > 1000 HV

+: potenziell Leitfähig

-: nicht leitfähig

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Grenzen der EDX-Analyse

- Eingruppierung allein auf Basis der chemischen Bestandteile mittels EDX
  - Falsche Automatische Eingruppierung möglich
  - Überlappende Partikel
  - Geringe EDX Messzeit

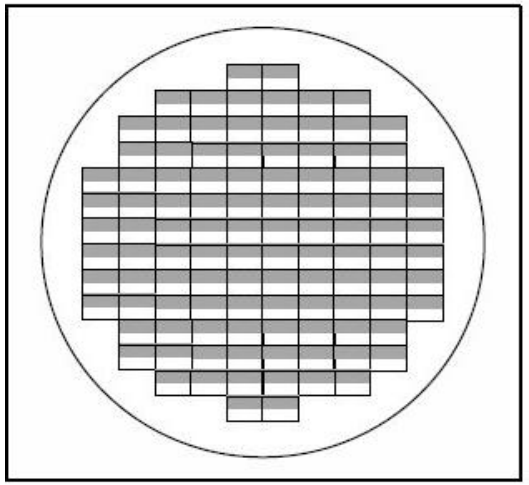
- Beispiel 1: Silikonpartikel wird auf Basis seiner Elementzusammensetzung einer Mineralklasse zugeordnet und damit als "potenziell hart"
- Beispiel 2: An einen großen Partikel mit kleinen, angelagerten Partikeln ergibt sich unter Umständen die Materialklasse der angelagerten Partikel

- **Manuelle Nachkontrolle notwendig!**

PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

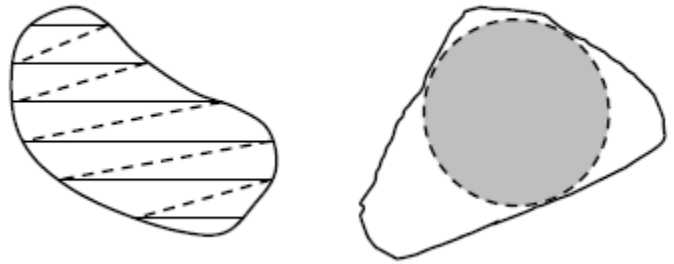
Abweichung der EDX-Standardanalyse

- Partikelmessung < 50 µm kein vollständiger Scan notwendig
  - Anteiliger Scan mit anschließender Hochrechnung erlaubt
    - Verwendung eines geschäumten Polyamidfilters
    - EDX-Analyse darf für die kleinen Partikel punktförmig sein
    - Evtl. Anpassung des Pixelkriteriums



- Verwendung von metallbeschichteten Filtern

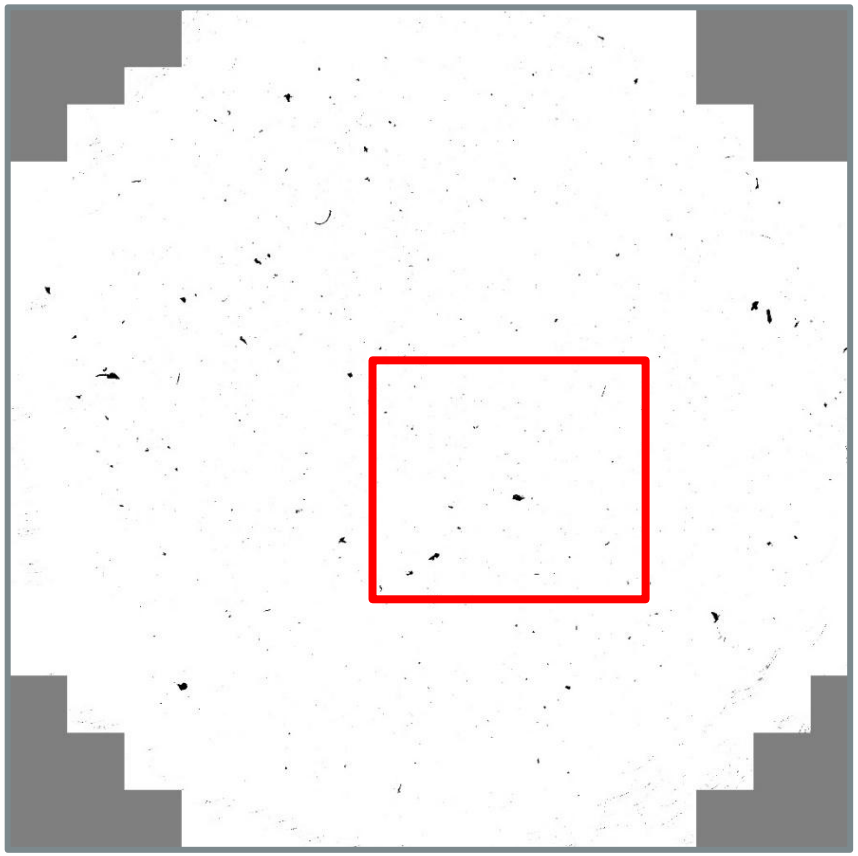


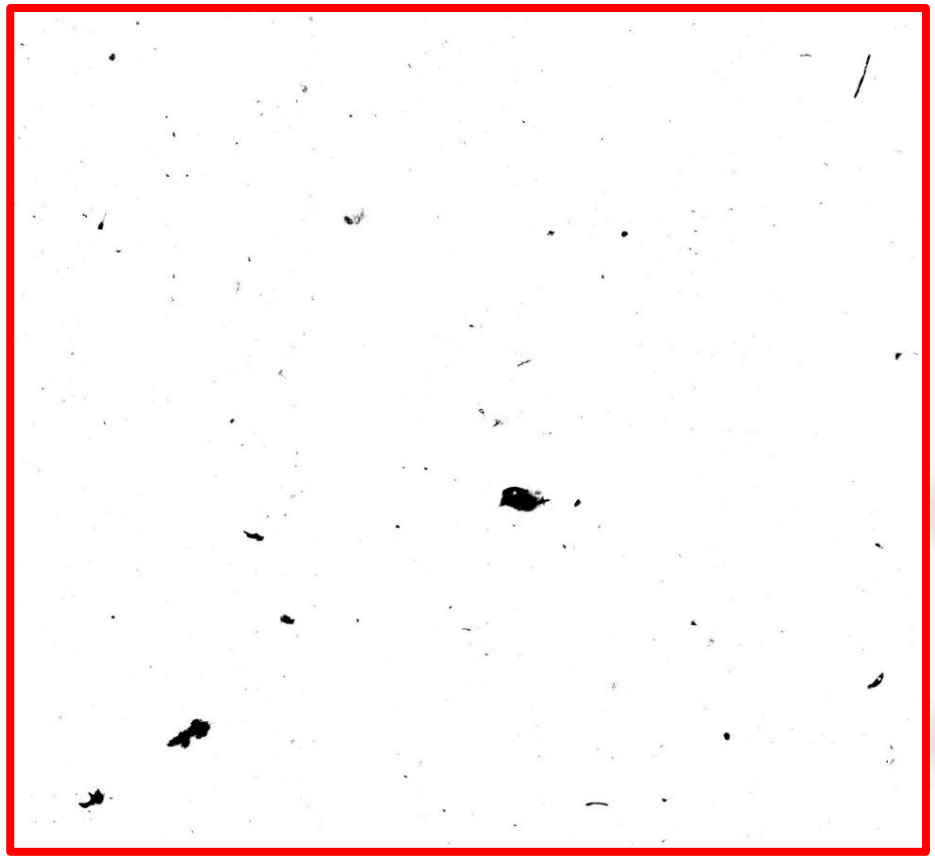


PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Metallbeschichteter Filter

- Erfassung aller Partikel welche eine geringere Ordnungszahl als Gold haben
- Erfassung und Materialbestimmung anorganischer und organischer Materialien





PARTIKELIDENTIFIKATION MITTELS REM/EDX

Automatisierte Partikelanalyse REM / EDX – Vor- und Nachteile

Vorteile

- Sichere Unterscheidung anorganischer und organischer Partikel (statt glänzend / nicht glänzend)
- (Bessere) Identifikation weißer, transparenter, abrasiver Partikel
- Elementare Zusammensetzung der Partikel
- Zuordnung bestimmter Materialeigenschaften möglich (Härte / elektr. Leitfähigkeit)

Nachteile

- Lange Messzeiten
- Einfluss der Umgebung (Untergrund, Strahlstreuung) und der Partikelqualität (Inhomogen, evtl. Kontamination mit Belägen) können sich massiv auf das Resultat der EDX-Messung auswirken
  - Manuelle Nachkontrolle ist notwendig
- Partikelverlust bei Übertragung oder im REM selbst (z.B. durch statische Aufladung)

IR-SPEKTROSKOPIE

Inhalt

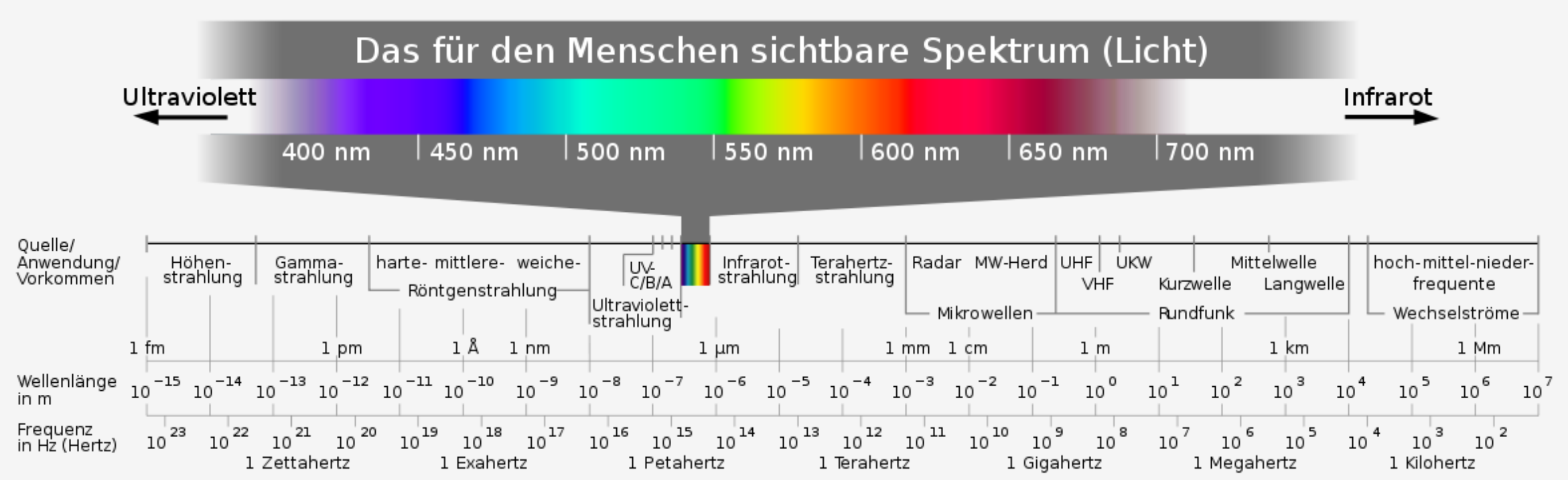
Grundlagen REM/EDX

Partikelidentifikation mittels REM/EDX

IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

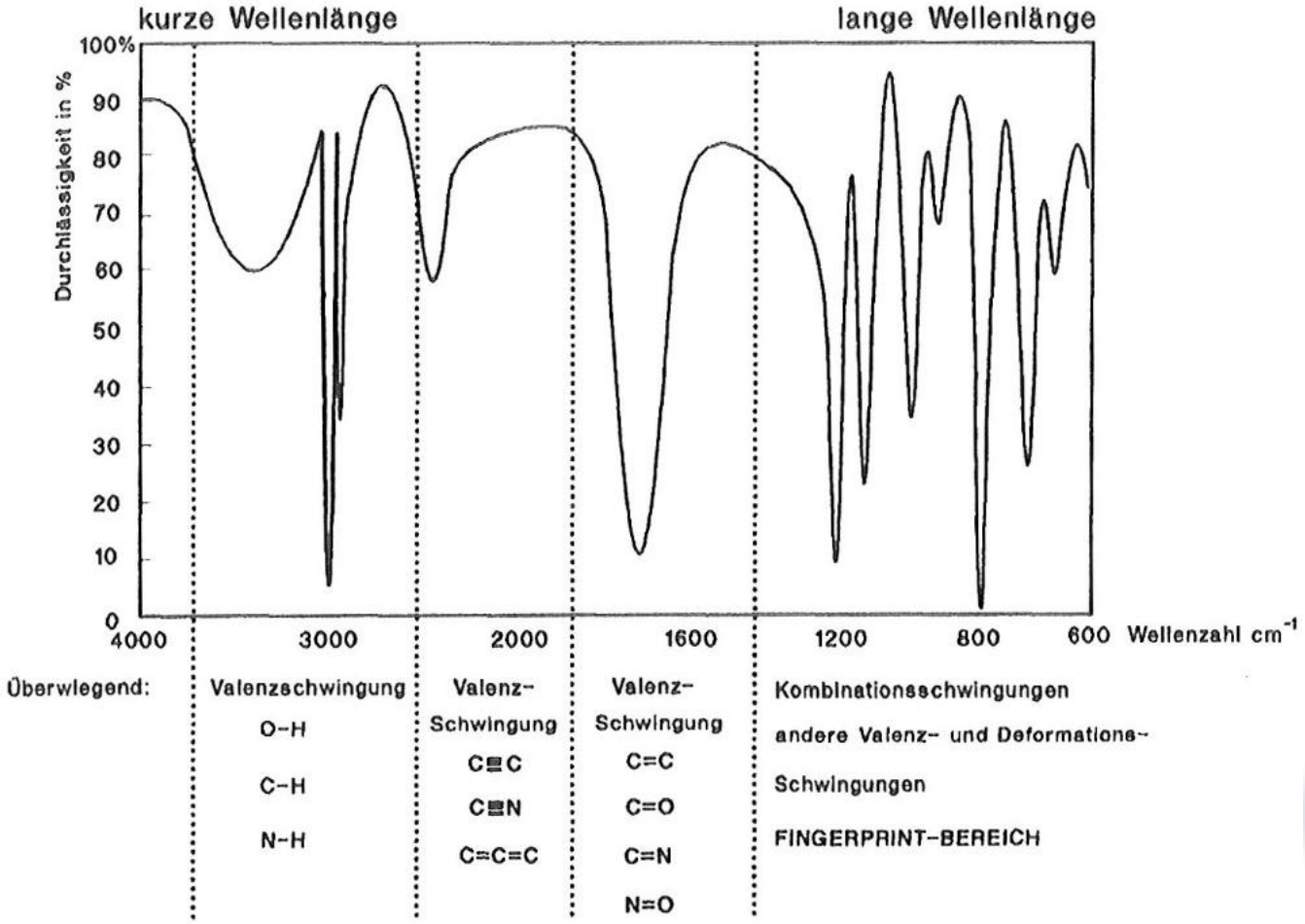
Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

IR-SPEKTROSKOPIE
Grundlagen



- Genutzter Wellenlängenbereich: 2,5 – 50 µm
- Organische Moleküle absorbieren spezifische Wellenlänge der IR Strahlung

IR-SPEKTROSKOPIE
Grundlagen



Einteilung nach Schwingungsform

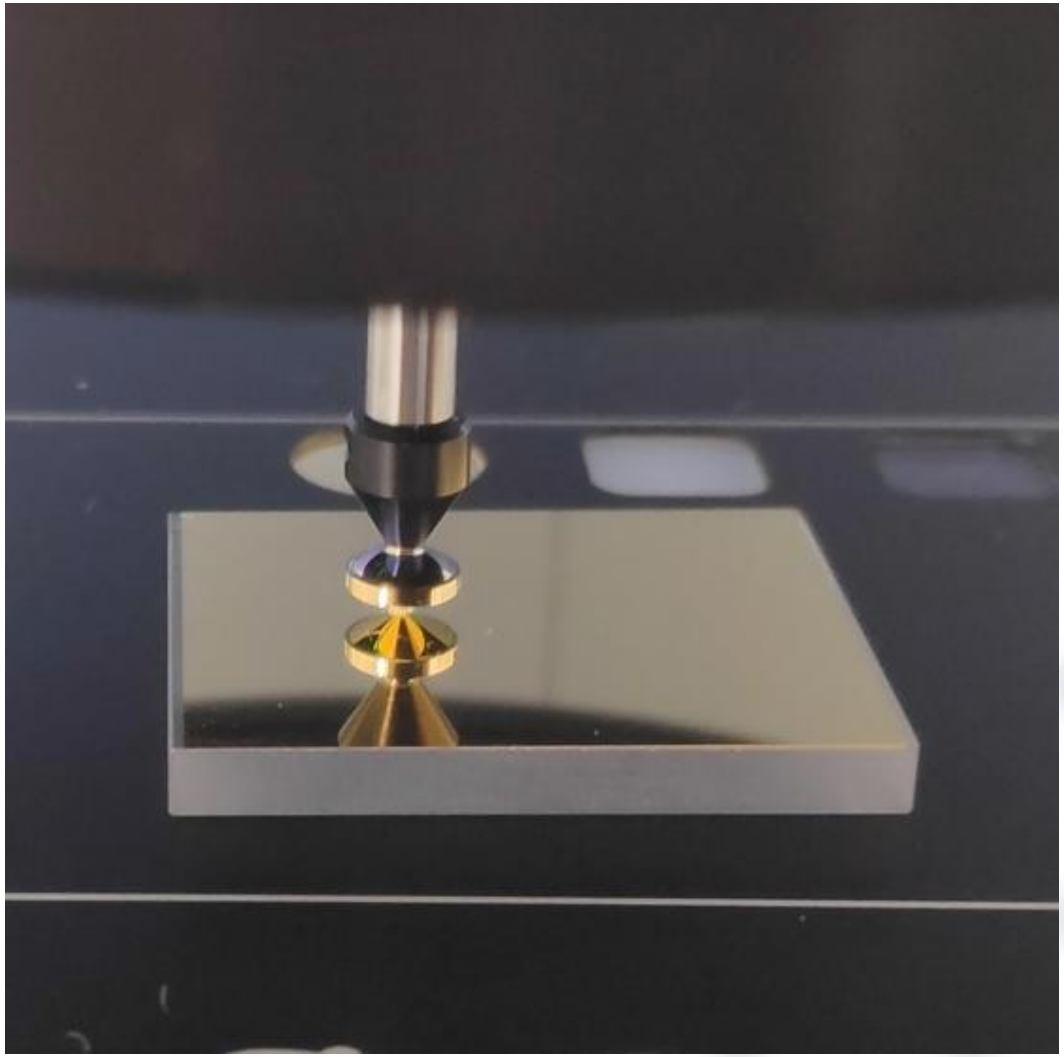
IR-SPEKTROSKOPIE
Grundlagen

Messung IR-Spektroskopie mittels IR-Mikroskop:

Herausforderungen:

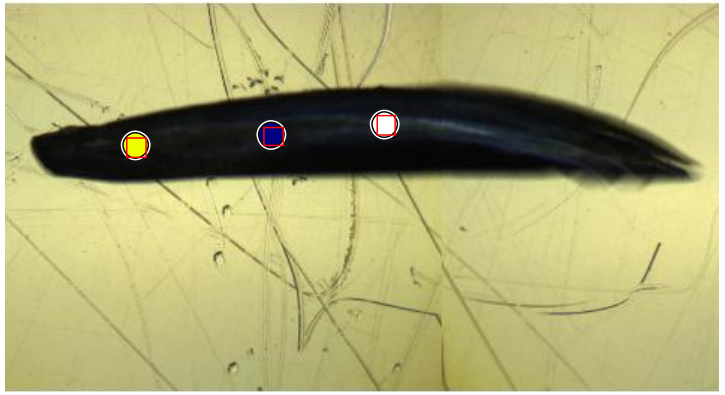
- Filtermaterial ist ebenfalls organisch
  - Partikel muss auf metallische Unterlage präpariert werden
  - Partikel muss groß genug sein

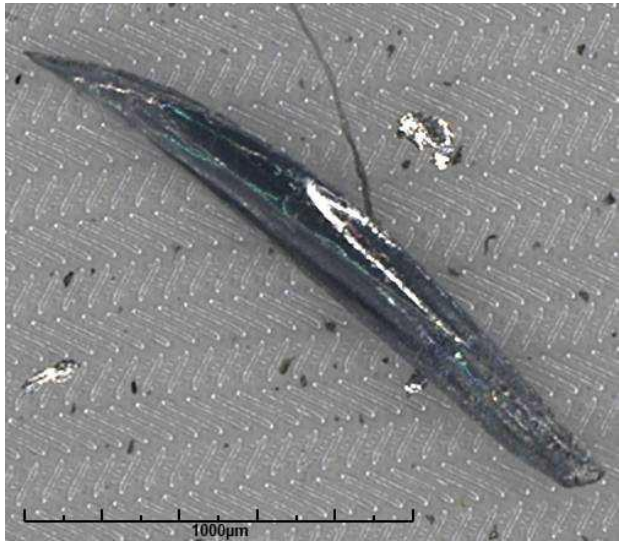
Je kleiner das Partikel, desto schwieriger!

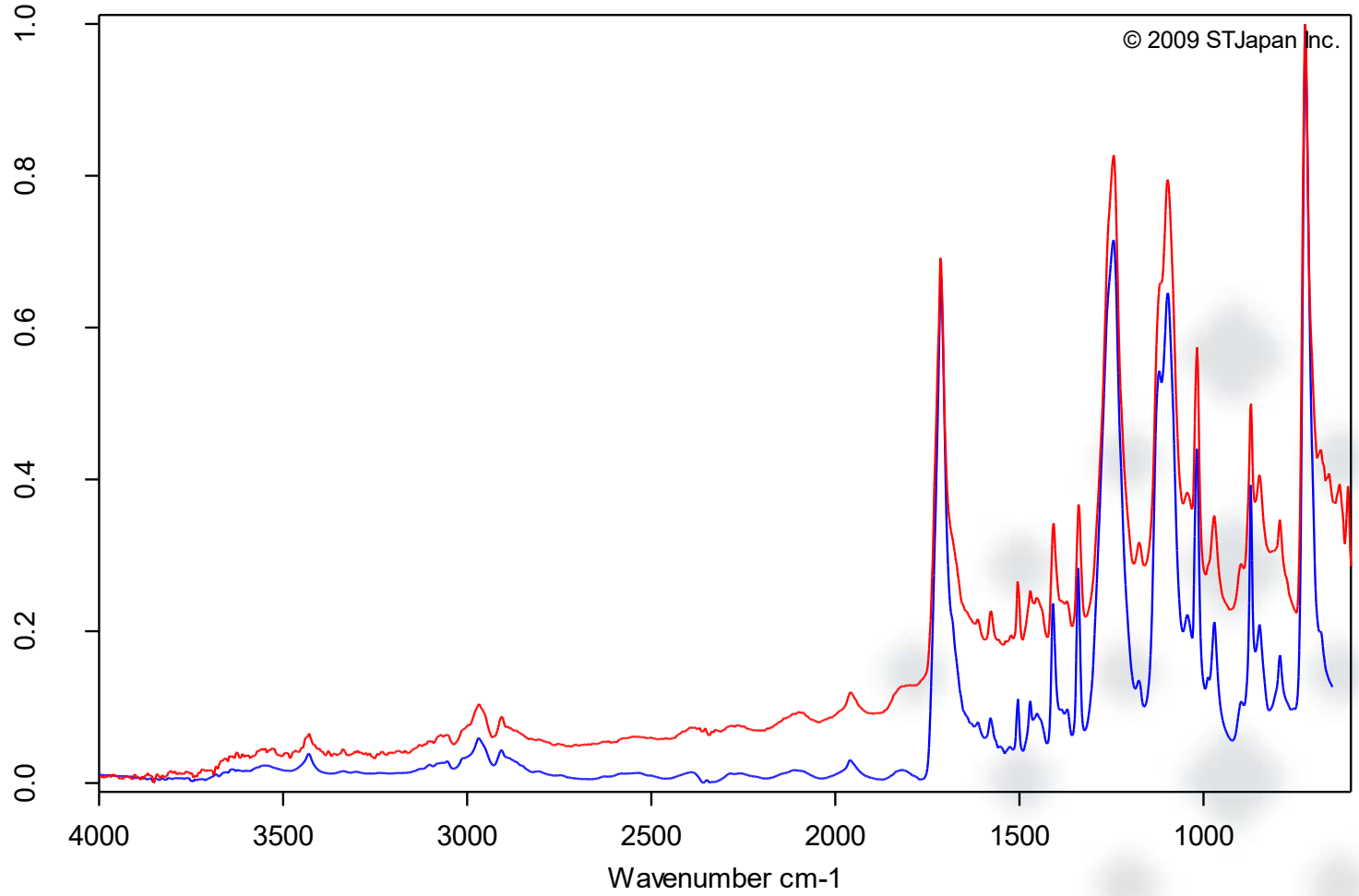


IR-SPEKTROSKOPIE
Einzelpartikelanalyse

Polyester

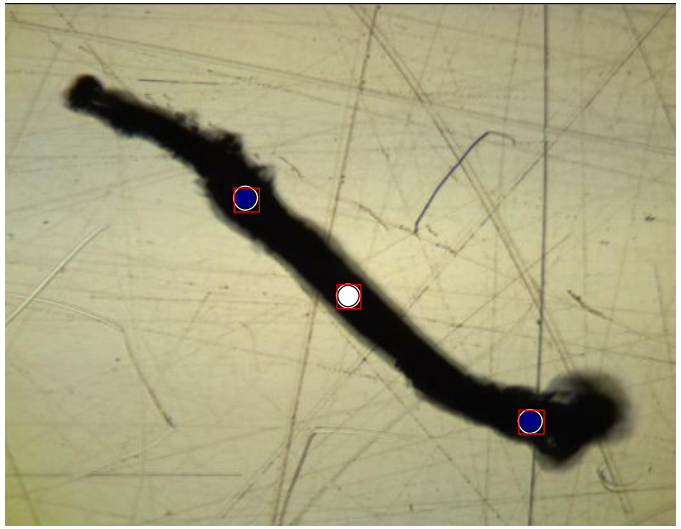


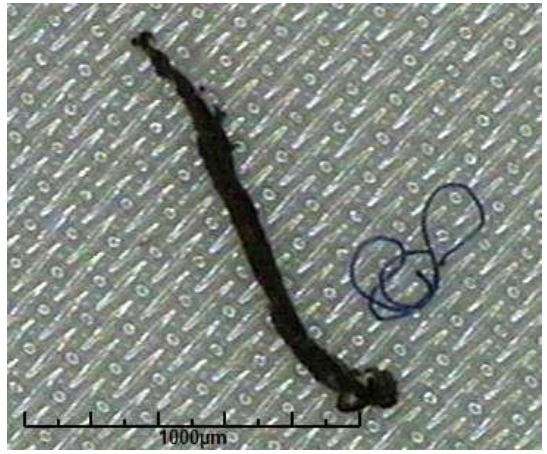


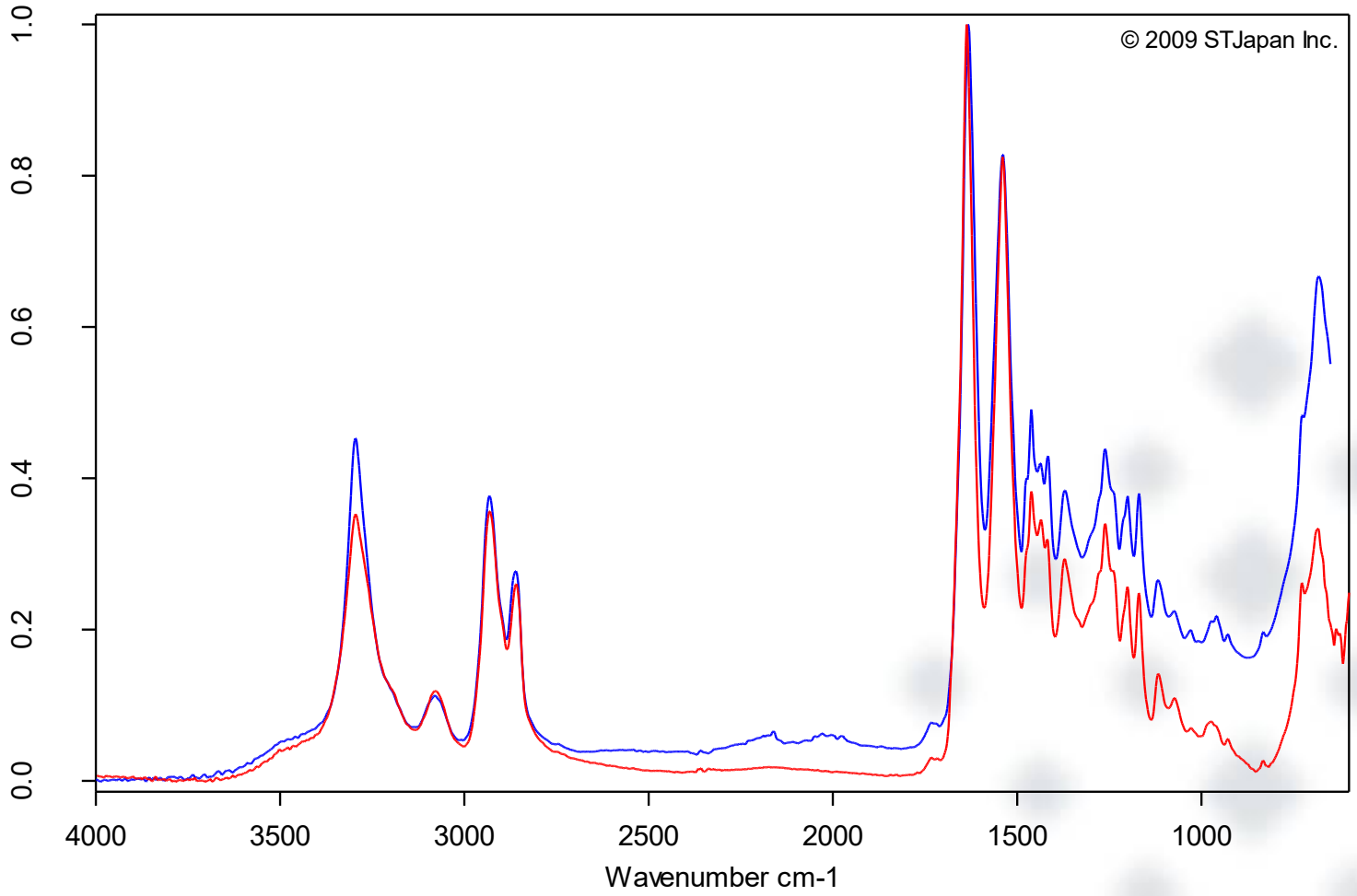


IR-SPEKTROSKOPIE
Einzelpartikelanalyse

Polyamid

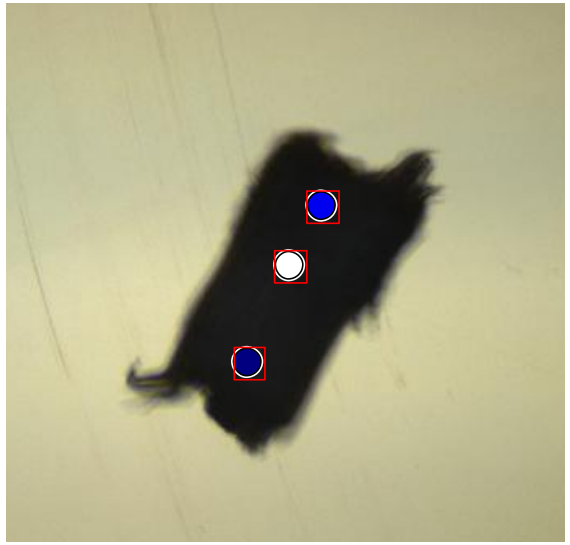


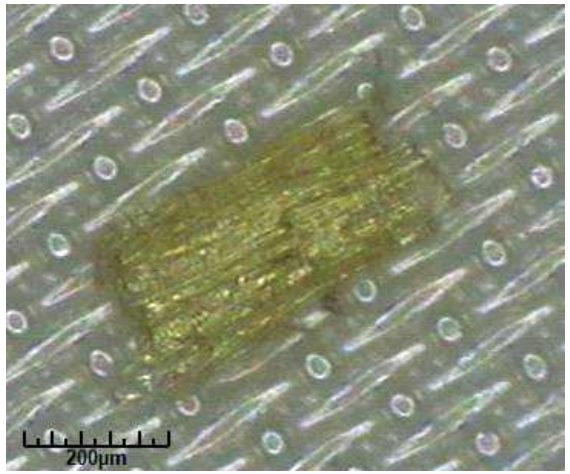


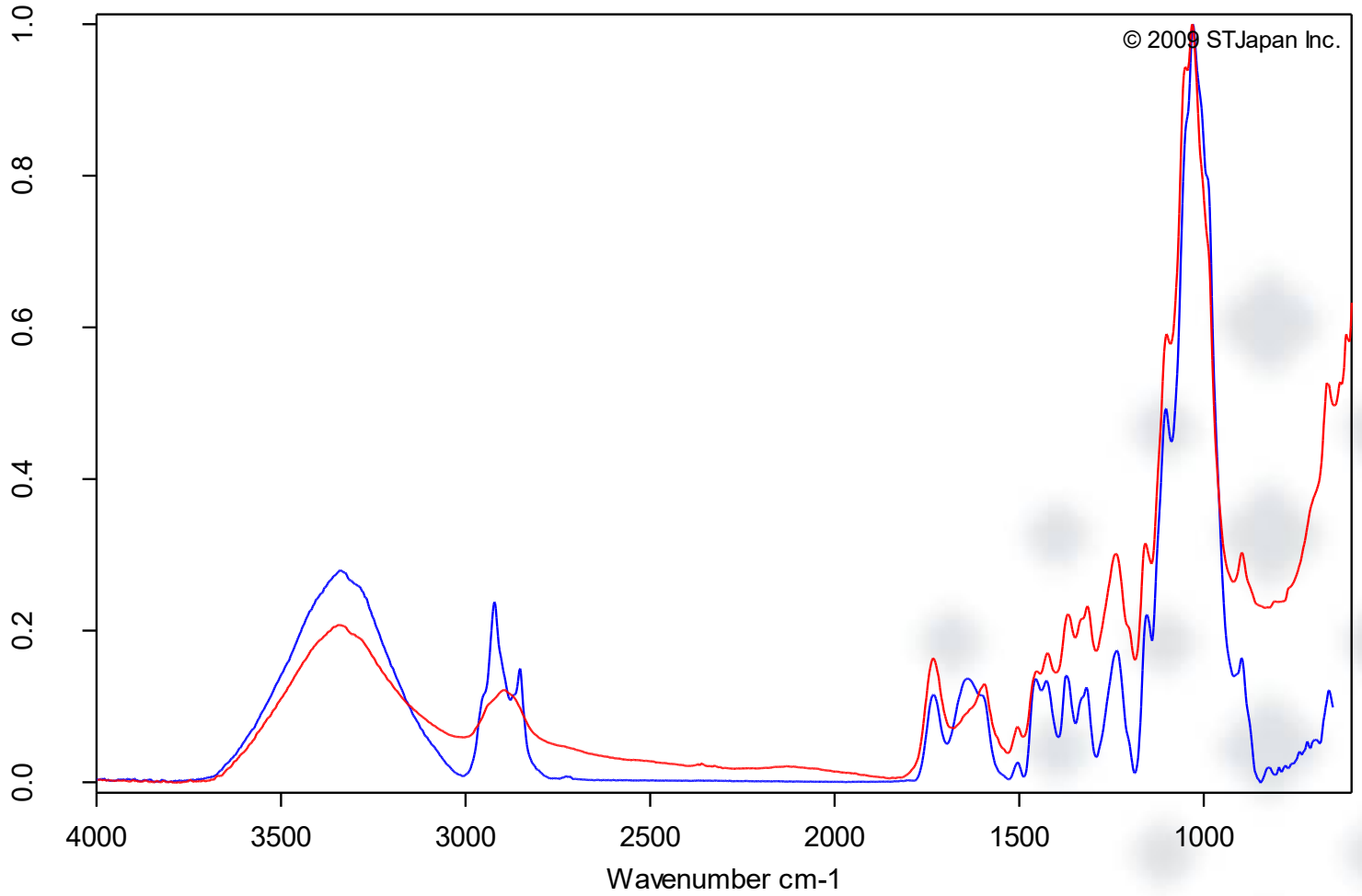


IR-SPEKTROSKOPIE
Einzelpartikelanalyse

Cellulose

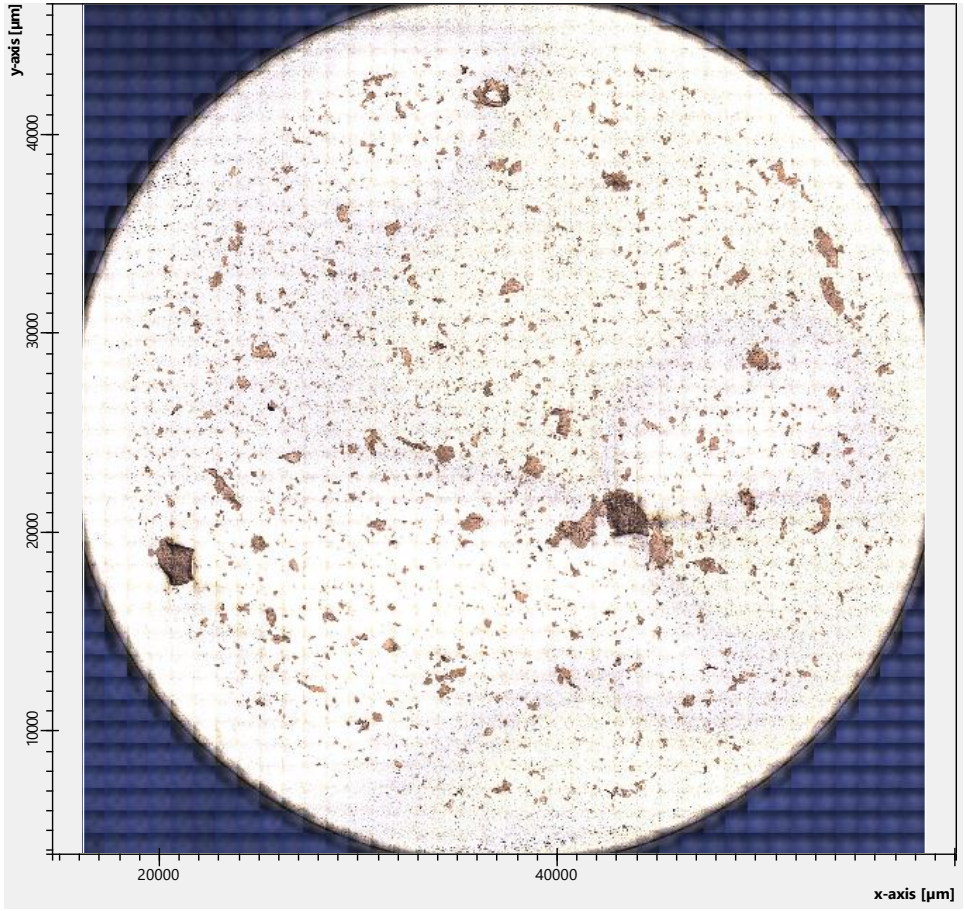


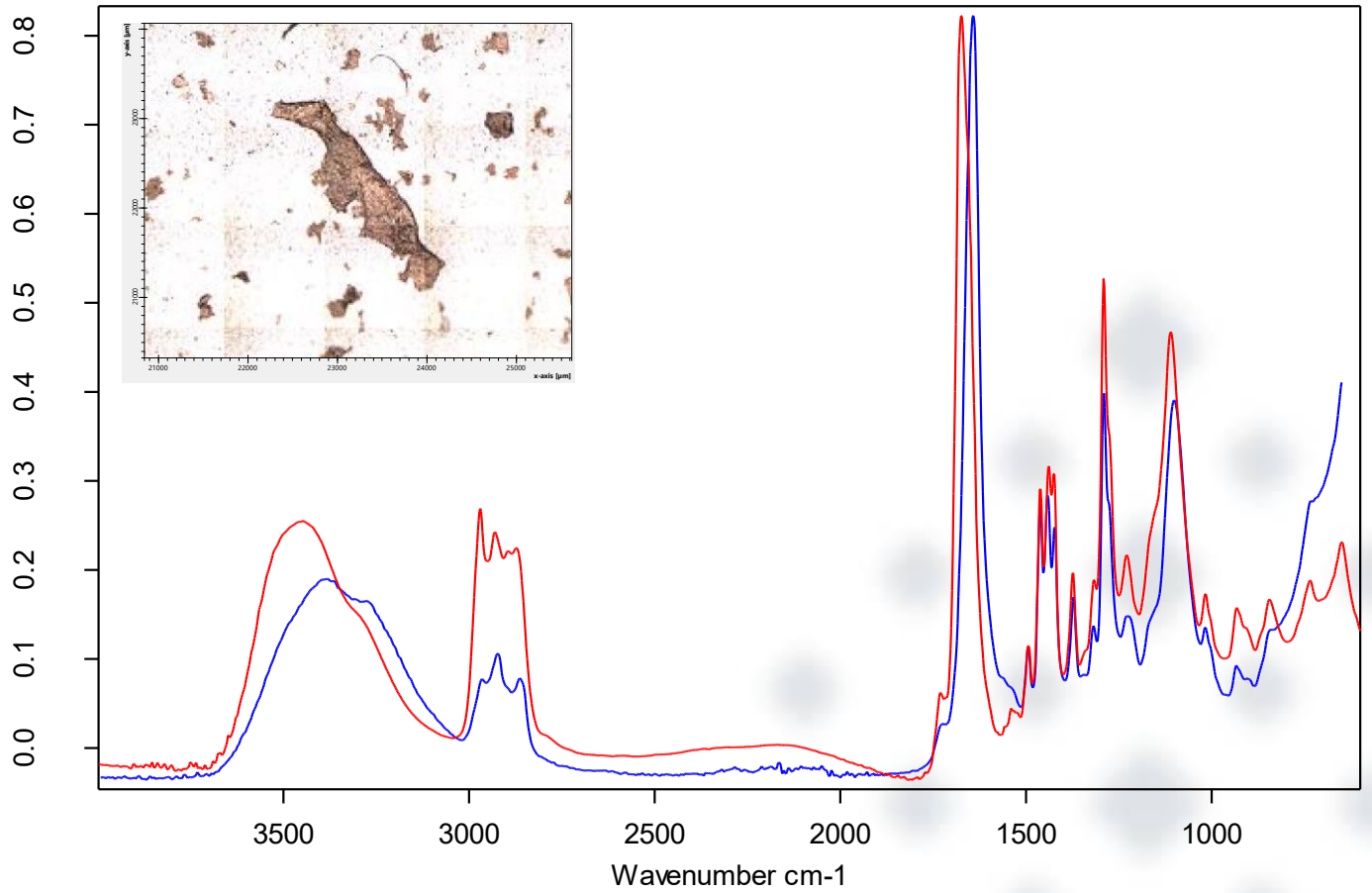




IR-SPEKTROSKOPIE
Filterscan

- Erfassung der organischen Partikeln und Fasern





PVP (Polyvinylpyrrolidon)

IR-SPEKTROSKOPIE

Zusammenfassung

Vorteile

- Material kann oft sehr exakt bestimmt werden aufgrund charakteristischer Absorption und Vergleich mit umfangreicher Datenbank
- Einzelpartikel als auch Scan-Analysen möglich

Nachteile

- Partikel müssen teilweise einzeln präpariert werden
- Detektion ab ca.100 µm
- Interpretation der gewonnenen Spektren erfordert Erfahrung/chemische Kenntnisse

WEITERGEHENDE ANALYSE & OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Inhalt

Grundlagen REM/EDX

Partikelidentifikation mittels REM/EDX

IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

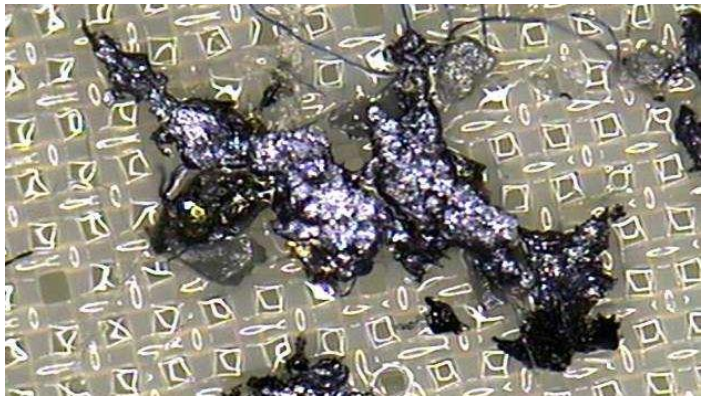
Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Grundlagen

Arten von Oberflächenverunreinigungen

Partikel



Organische Verunreinigungen



Anorganische Verunreinigungen



ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Grundlagen

Arten von Oberflächenverunreinigungen

Partikel

Organische Verunreinigungen

- Korrosionsschutz
- Maschinenöl
- Wachse



Anorganische Verunreinigungen

- Reinigungsrückstände
- Fertigungsrückstände (z.B. Lötmittel)



ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Grundlagen

Arten von Oberflächenverunreinigungen

Organische Verunreinigungen



Analytikmethoden:

Summenparameter:

- TOC (**T**otal **O**rganic **C**arbon)
  - wasserlösliche organische Verbindungen (z.B Tenside)
- AGREE (**A**nalysis of **G**ravimetrically detectable **R**esidues by **E**fficient **E**xtraction)
  - „Gravimetrische“ Bestimmung nicht-verdampfbarer Rückstände

Einzelparameter:

- GC-MS (**G**as**c**hromatographie mit **M**assen**s**pektrometer)
  - Auftrennung und Charakterisierung eines Extrakts des Prüfteils

ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Grundlagen

Arten von Oberflächenverunreinigungen

Anorganische Verunreinigungen



Analytikmethoden für ionische Verunreinigungen:

Summenparameter:

- ROSE (**R**esistivity **O**f **S**olvent **E**xtract)
  - Extraktion des Prüfteils, Messung des Anstiegs der Leitfähigkeit des Extrakts

Einzelparameter:

- IC (**I**onen**c**hromatographie)
  - Auftrennung und Charakterisierung eines Extrakts des Prüfteils

FRAGEN



Haben Sie Fragen zu dem Vortrag?

Chat



E-Mail

seminar@cleancontrolling.de

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



