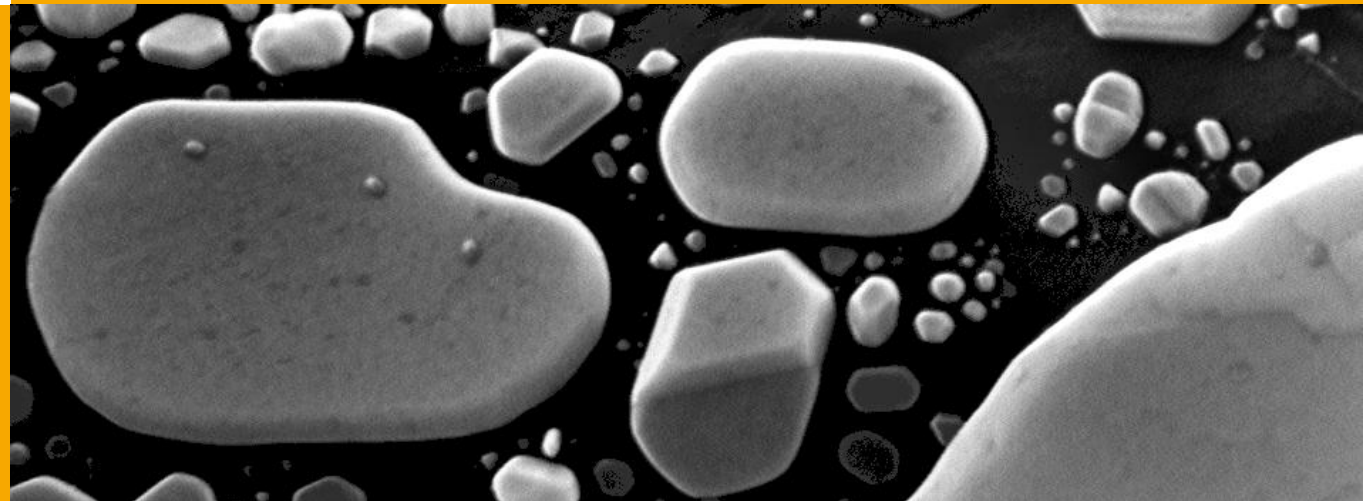




Simon Schnitzlein
Labor TecSa
Sonderanalytik



Partikelidentifizierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie

Simon Schnitzlein, CleanControlling GmbH

Warum weitergehende Analyse?



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

- Exakte Vermessung von Partikeln $< 50 \mu\text{m}$
- **Materialbestimmung** oder daraus abgeleitete Eigenschaften wie bspw. Härte von Partikeln, oder die elektrische Leitfähigkeit

Grundlagen REM/EDX

Partikelidentifikation mittels REM/EDX

IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

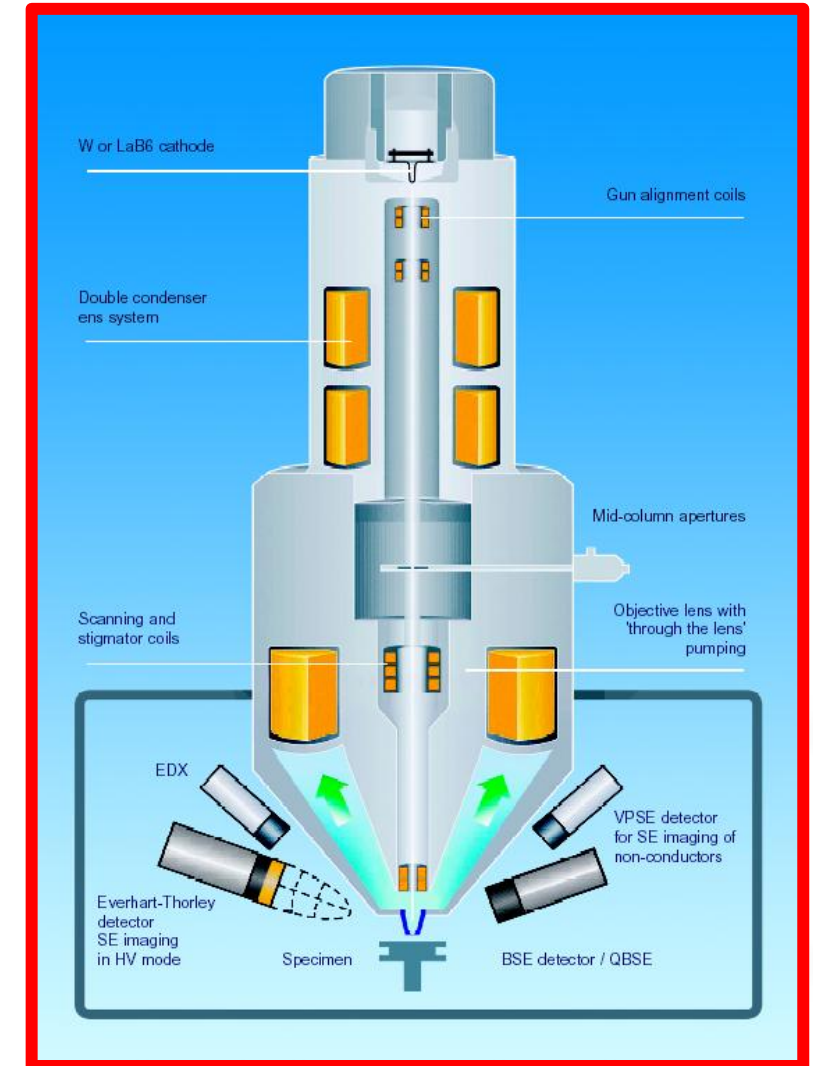
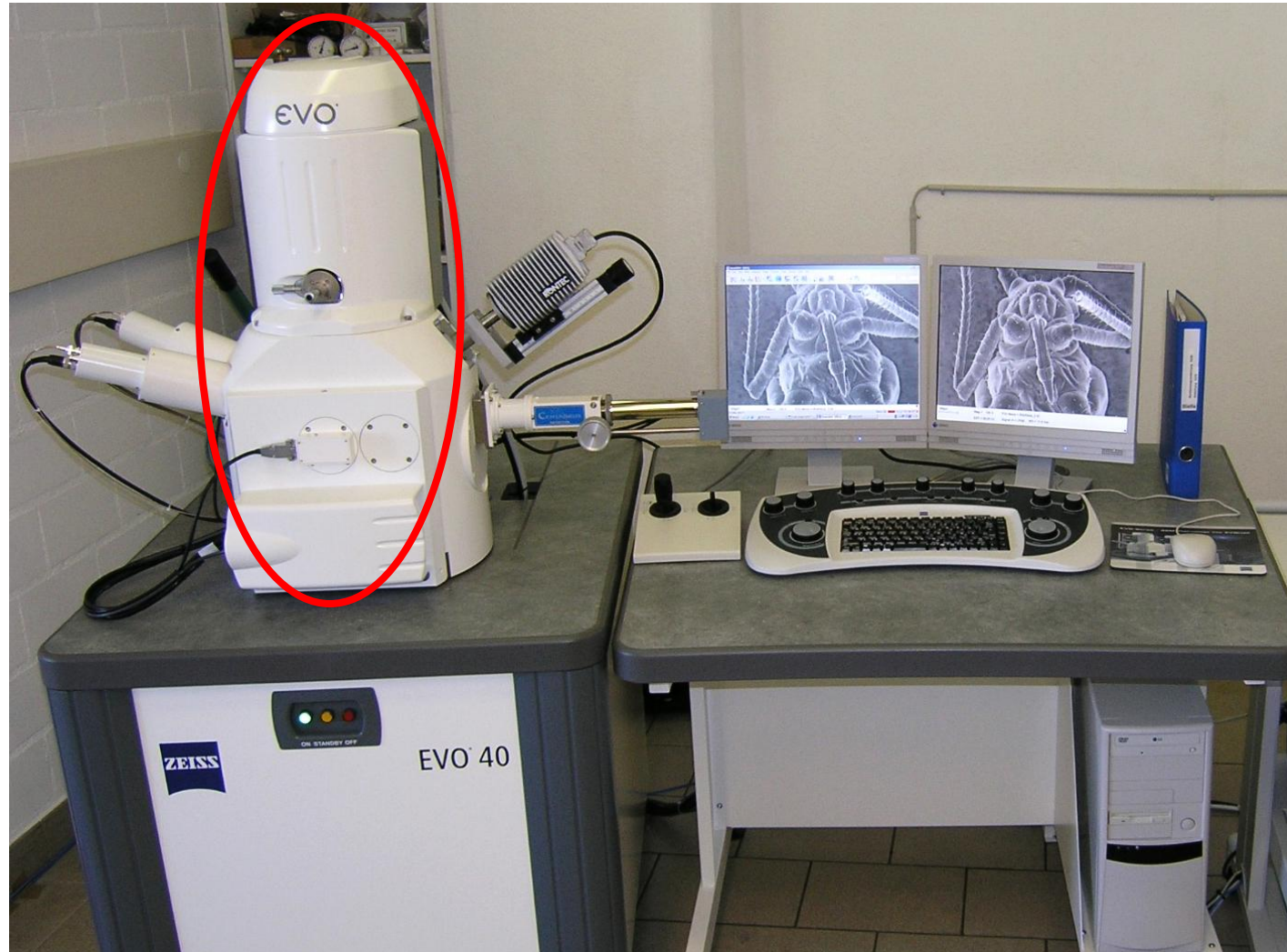
Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

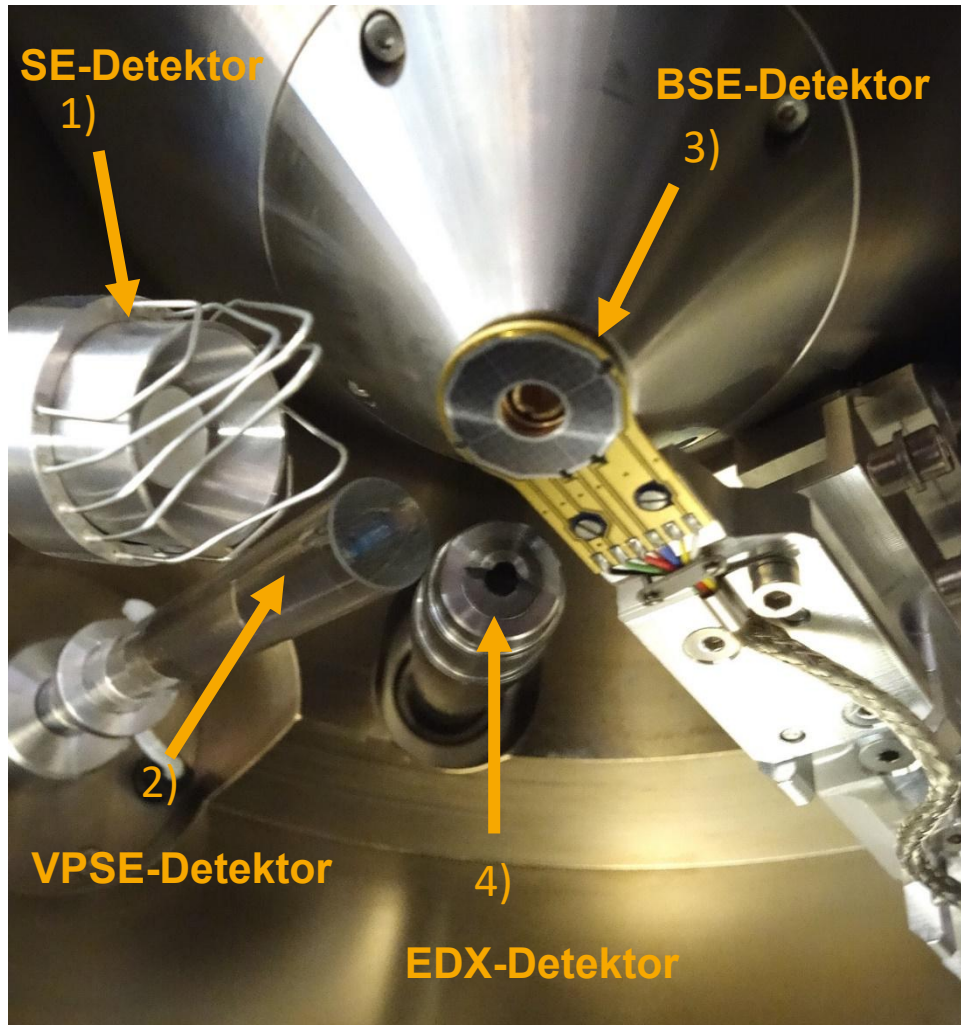
Möglichkeiten der Darstellung

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

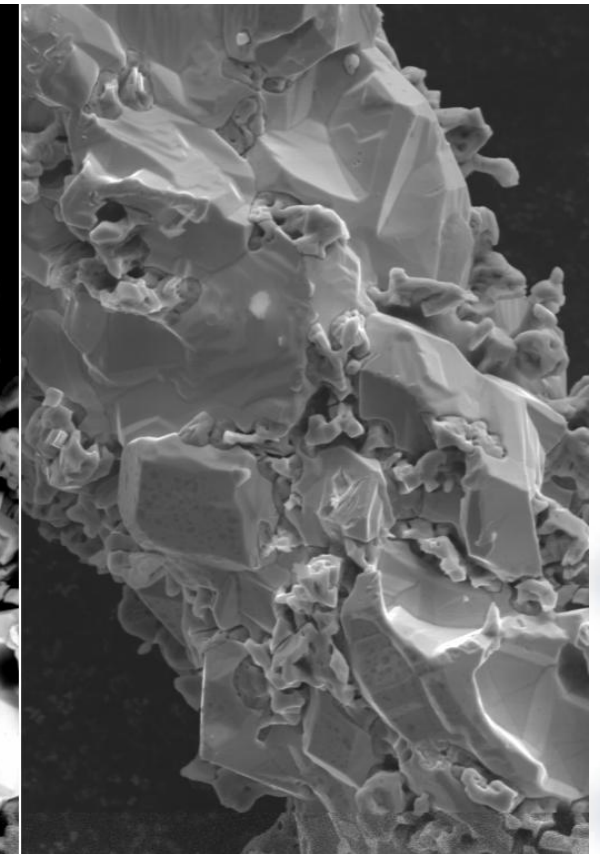




BSE-Detektor



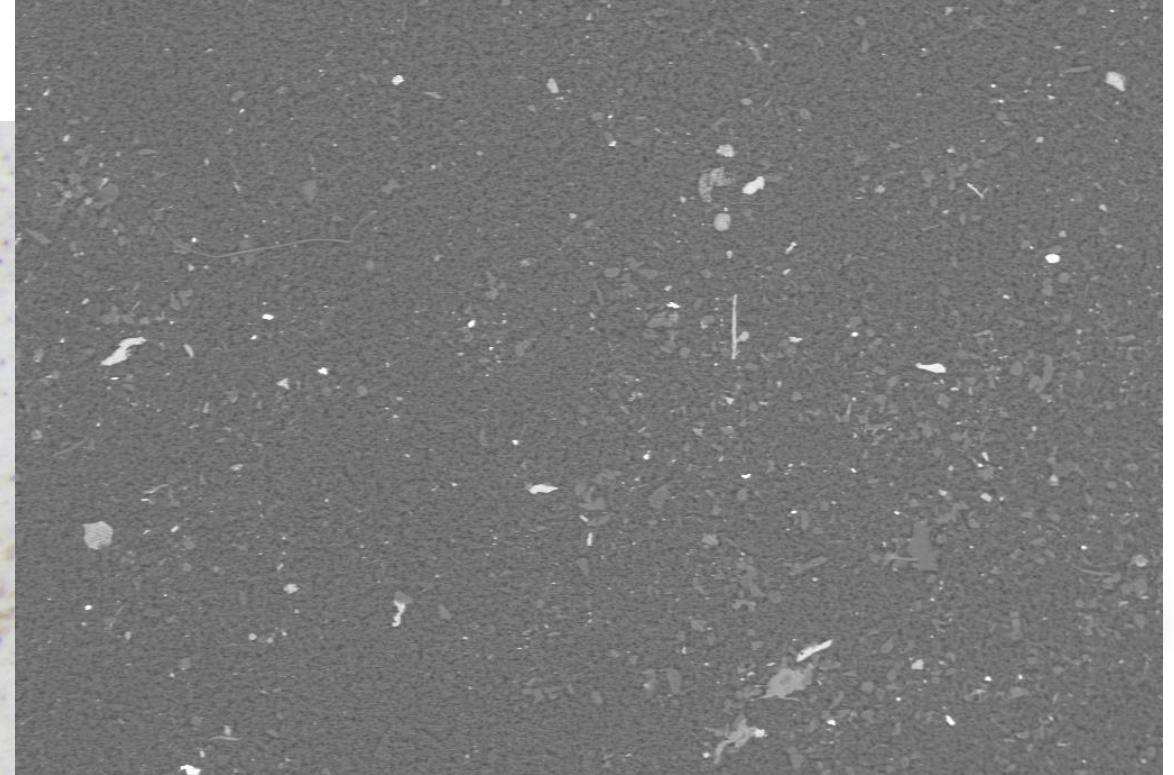
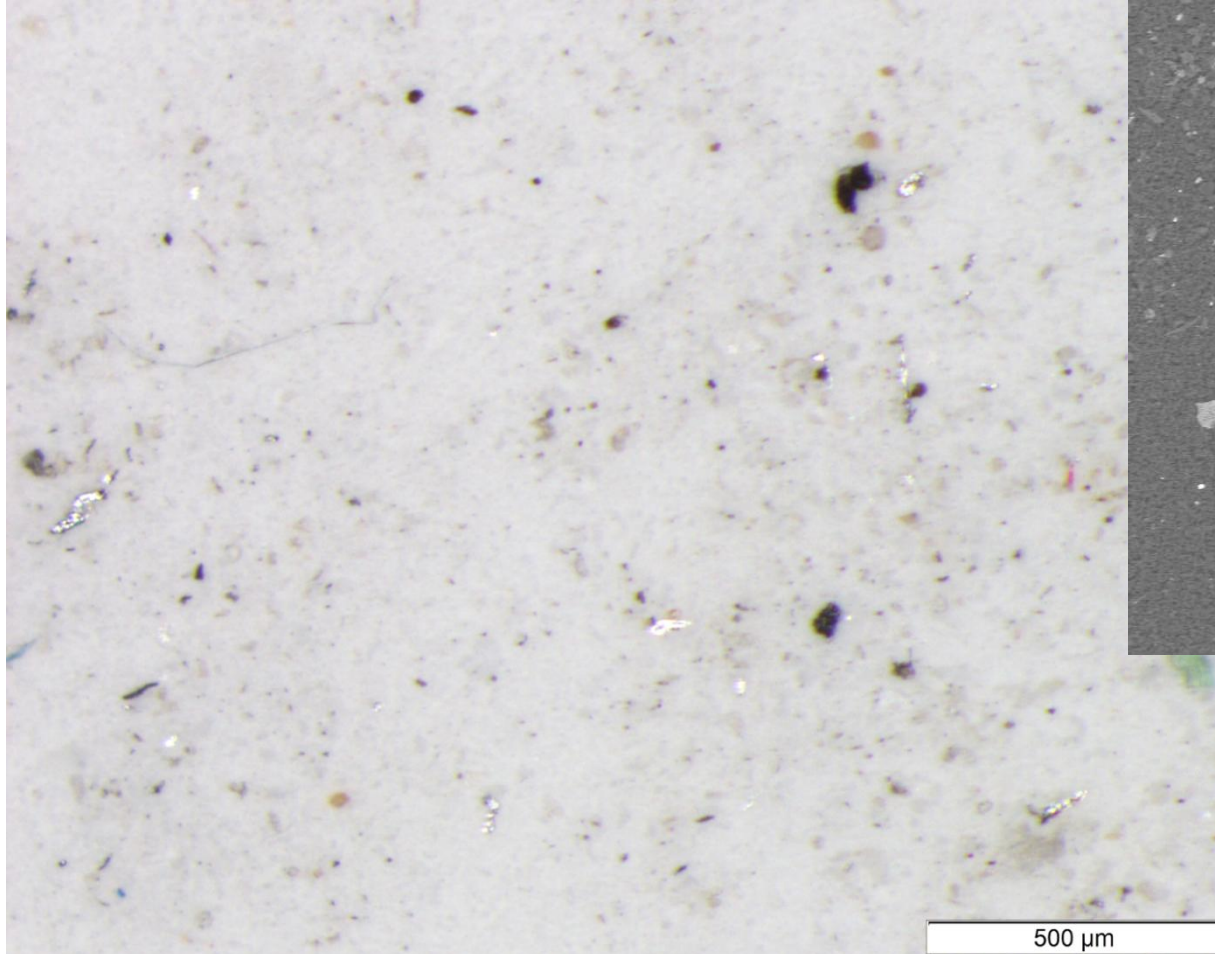
SE-Detektor



RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

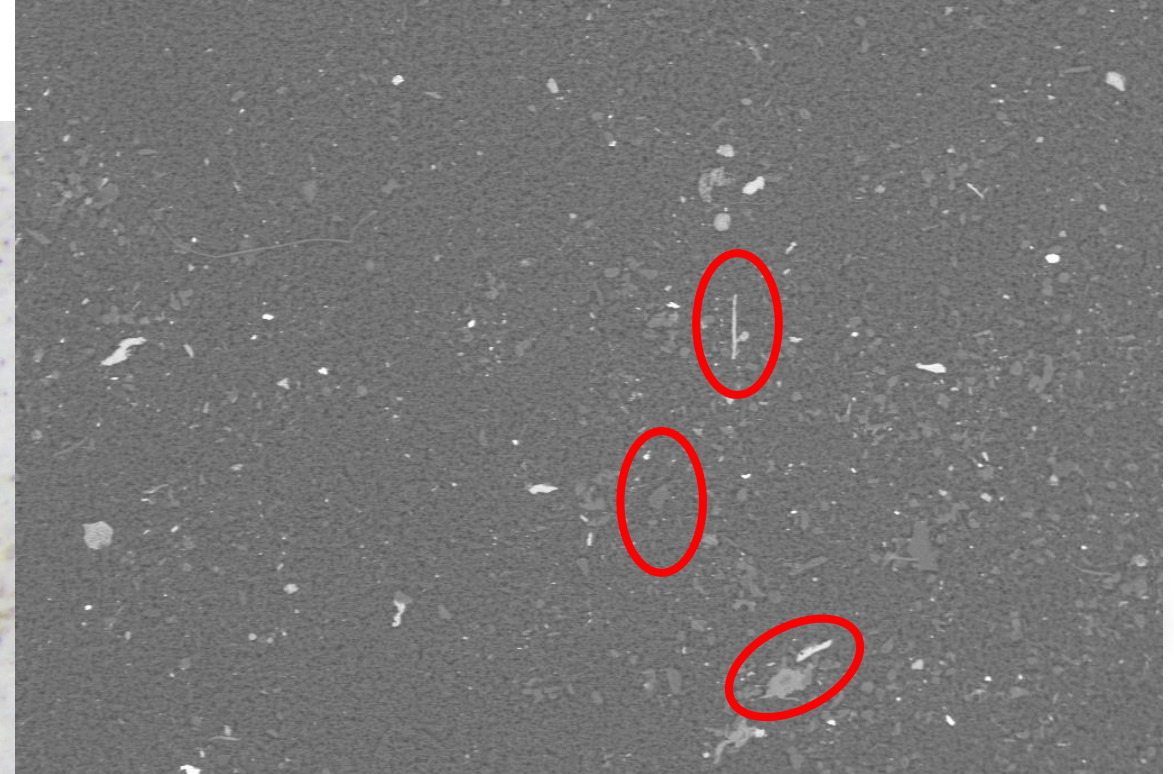
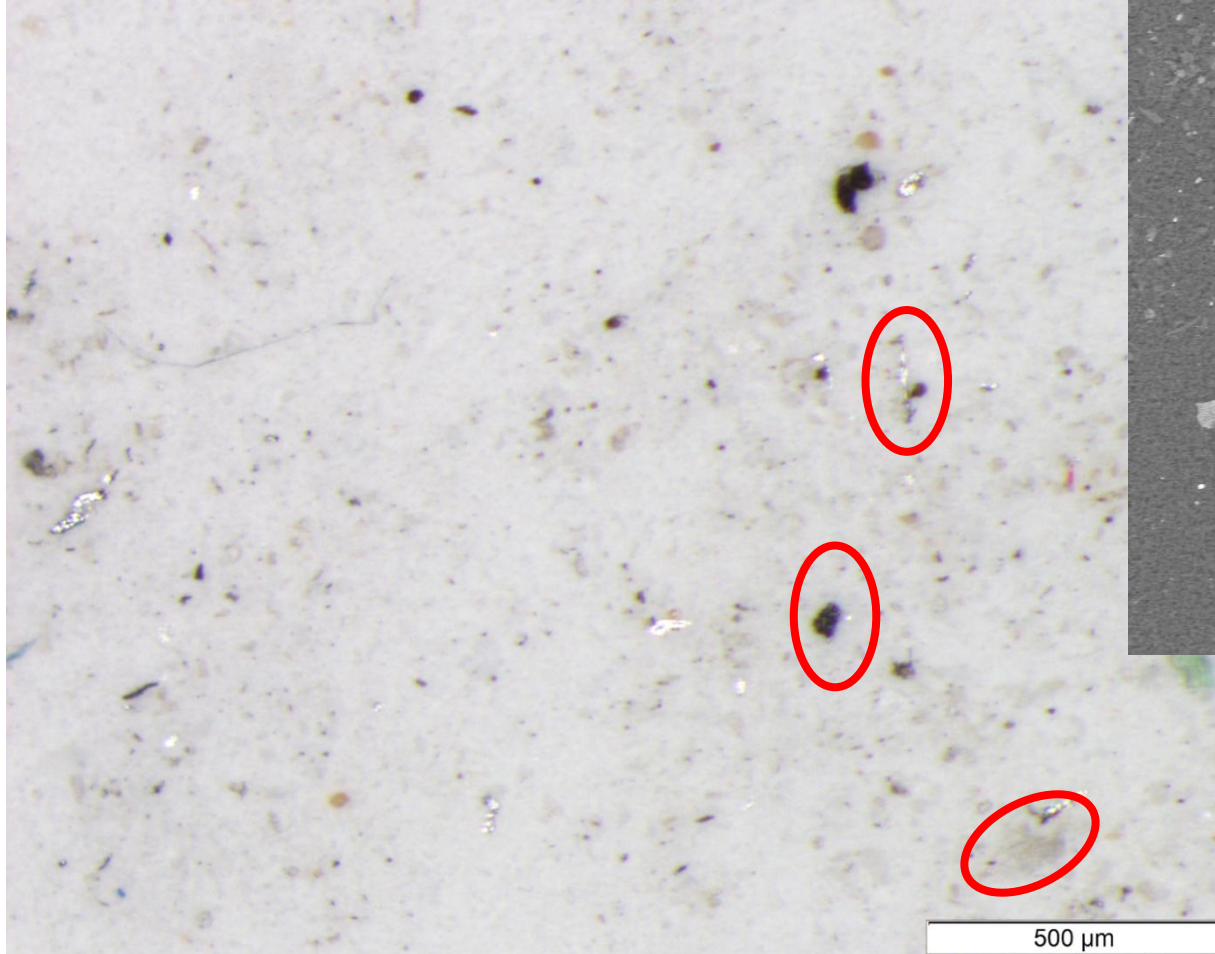
Darstellungsvergleich

Lichtmikroskop



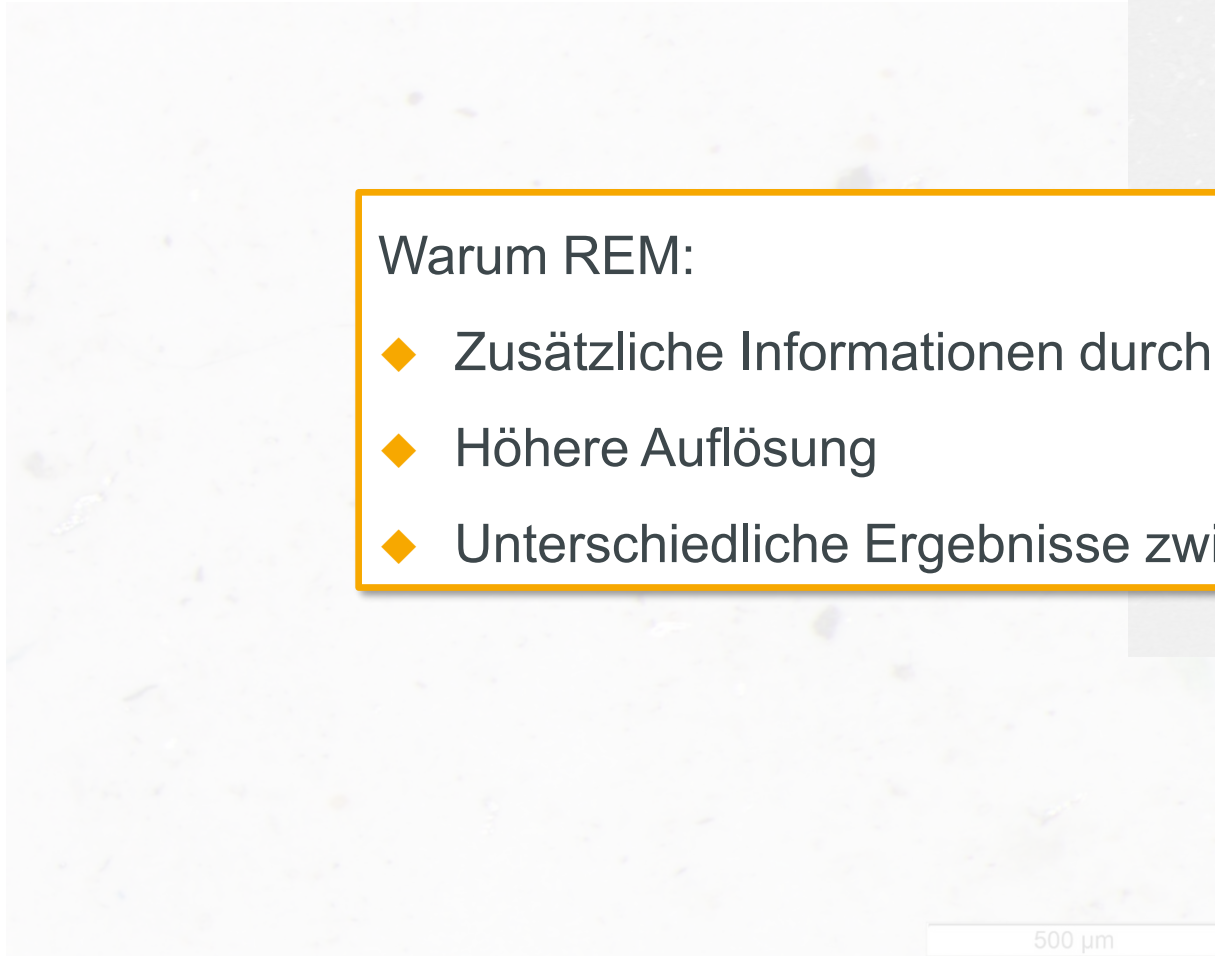
Elektronenmikroskop

Lichtmikroskop



Elektronenmikroskop

Licht-Mikroskop



Warum REM:

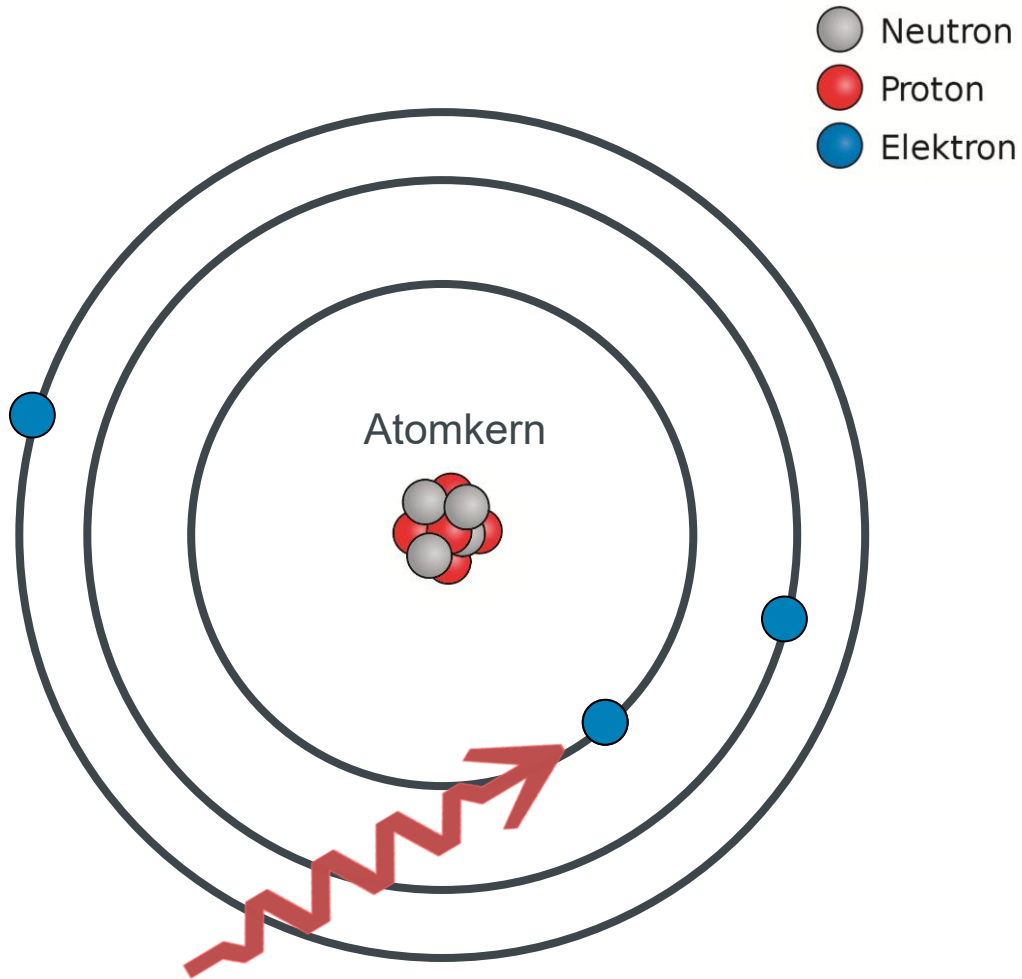
- ◆ Zusätzliche Informationen durch andere Mikroskopie-Technik
- ◆ Höhere Auflösung
- ◆ Unterschiedliche Ergebnisse zwischen REM und Lichtmikroskop



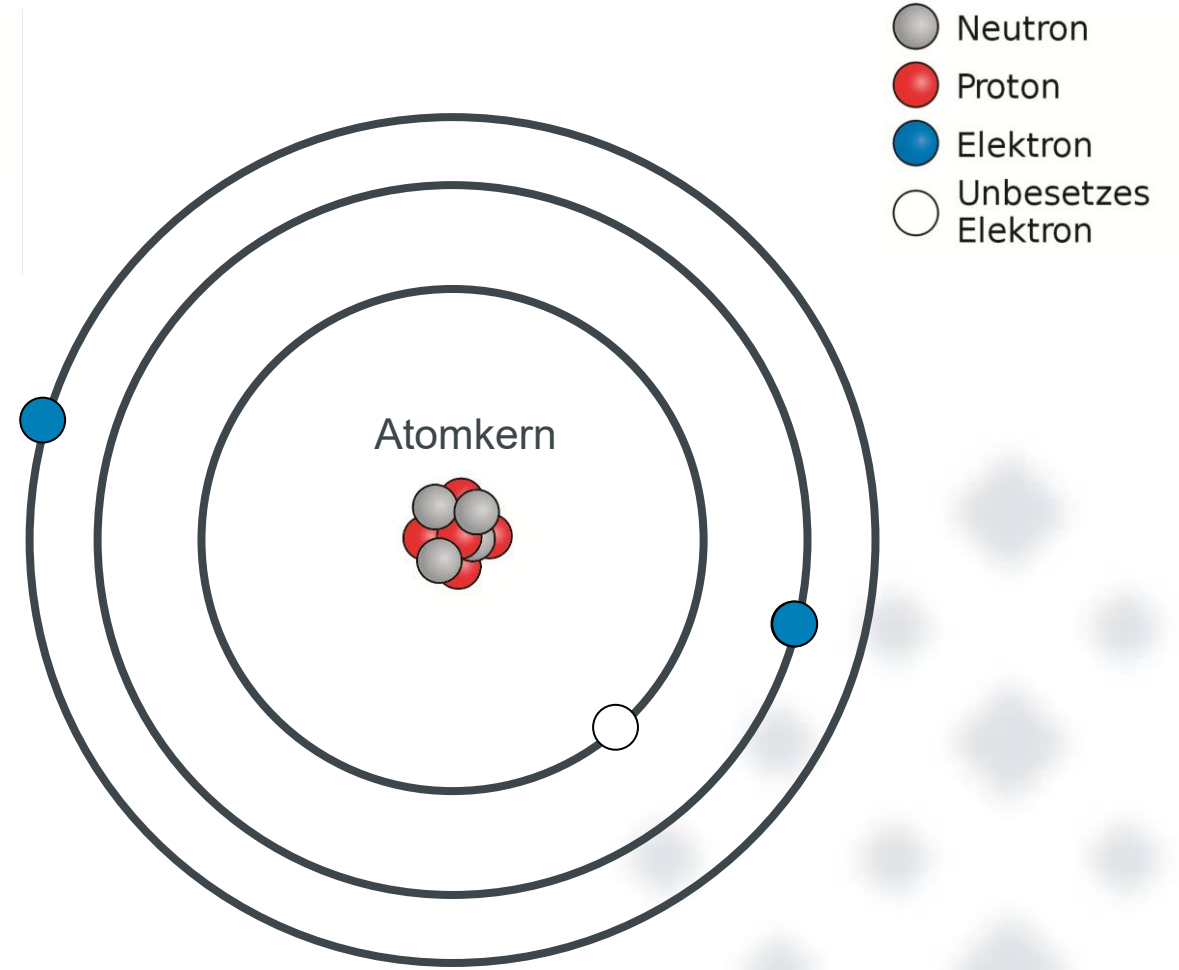
Elektronenmikroskop

ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

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

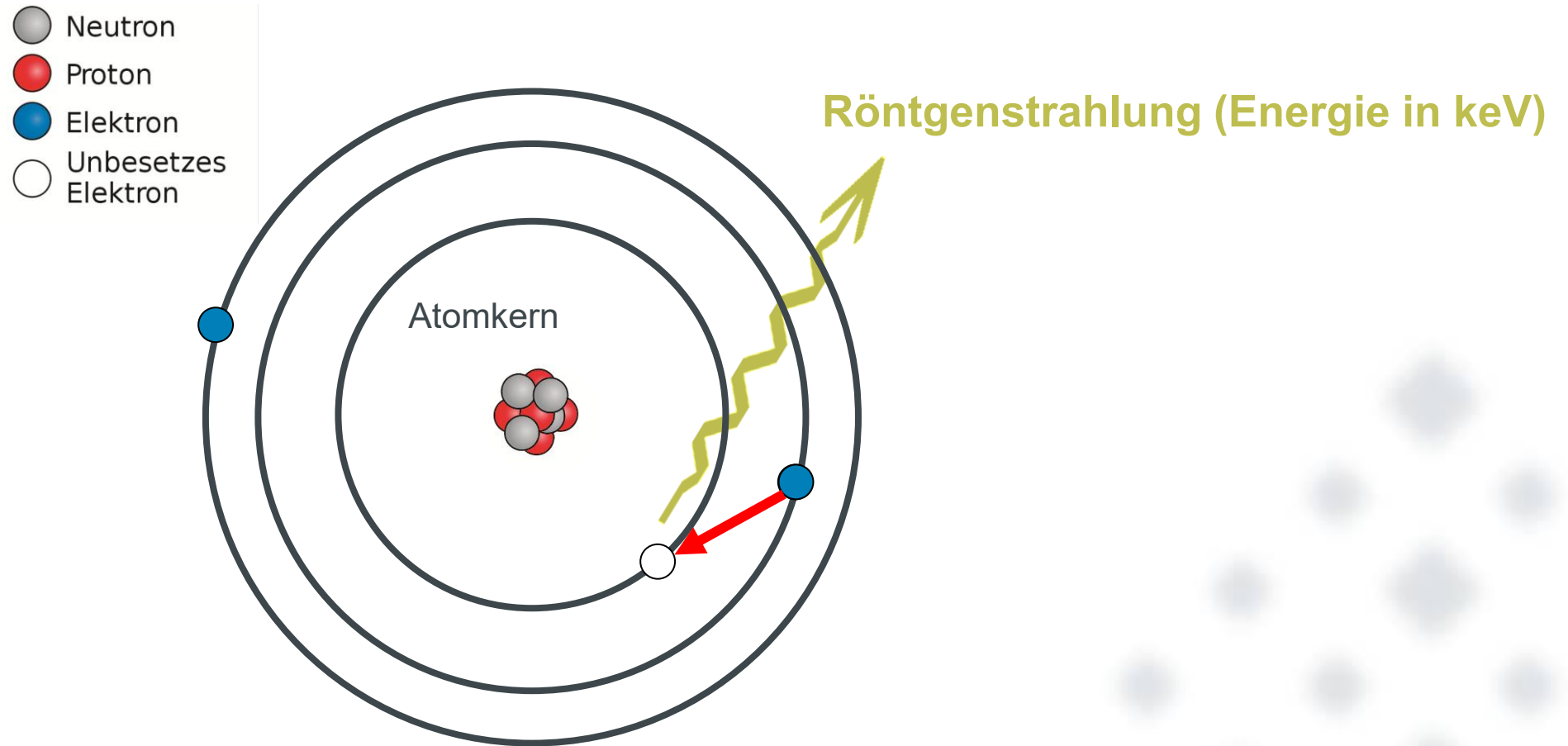


Anregung durch REM



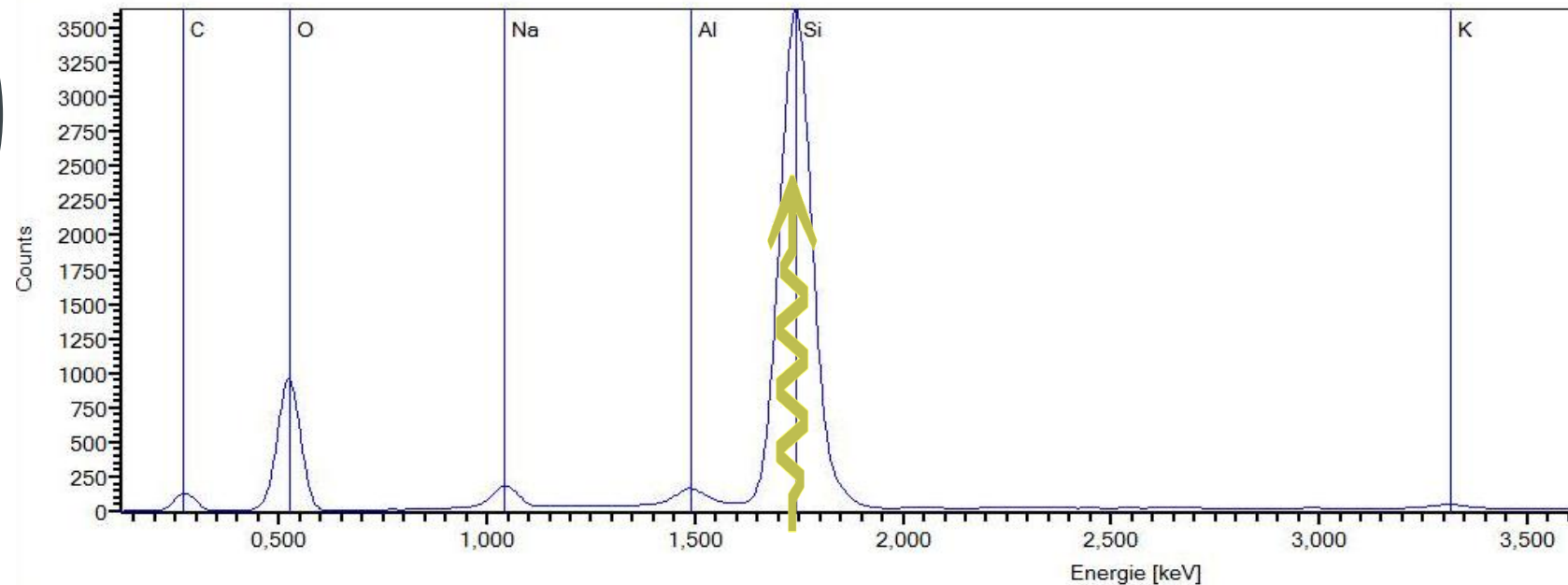
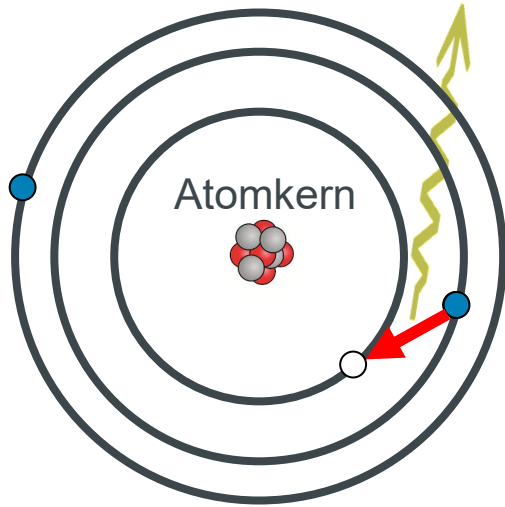
ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

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



ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENANALYSE (EDX)

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



O 57.5% Si 39.1% Na 1.6% Al 1.2% K 0.6%
SiO₂

Jedes chemische Element besitzt eine eindeutige EDX-Signatur!

→ Materialzuordnung möglich

Grundlagen REM/EDX

Partikelidentifikation mittels REM/EDX

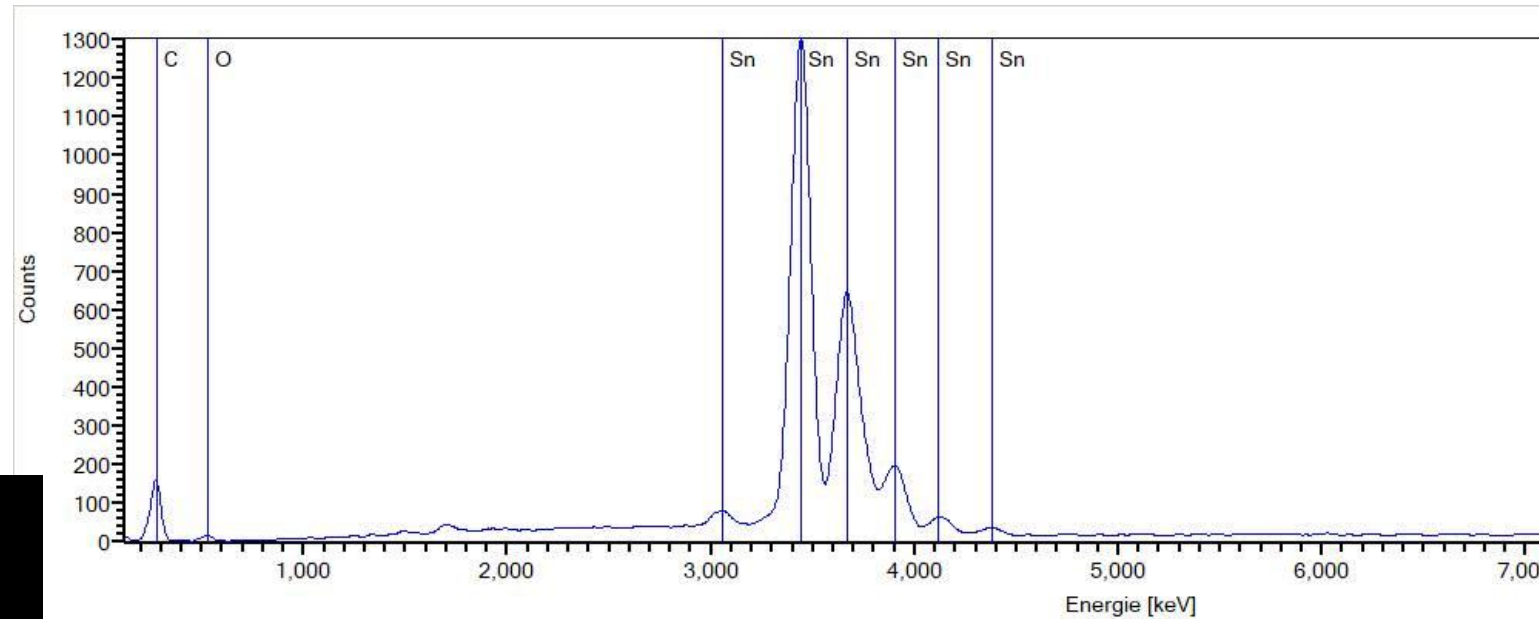
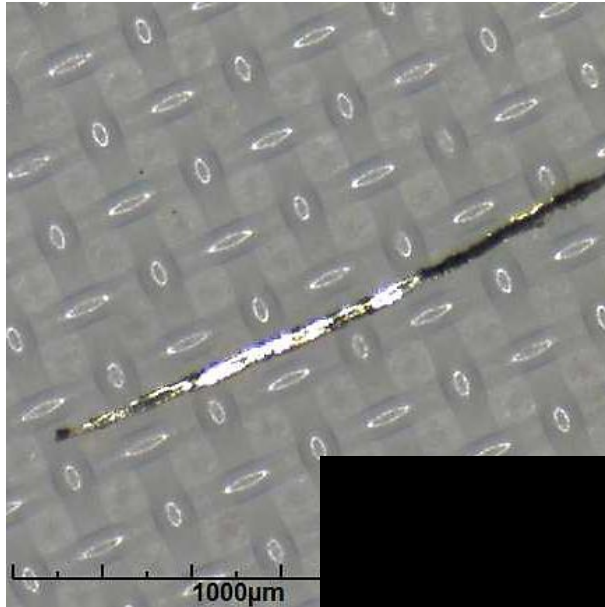
IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

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)

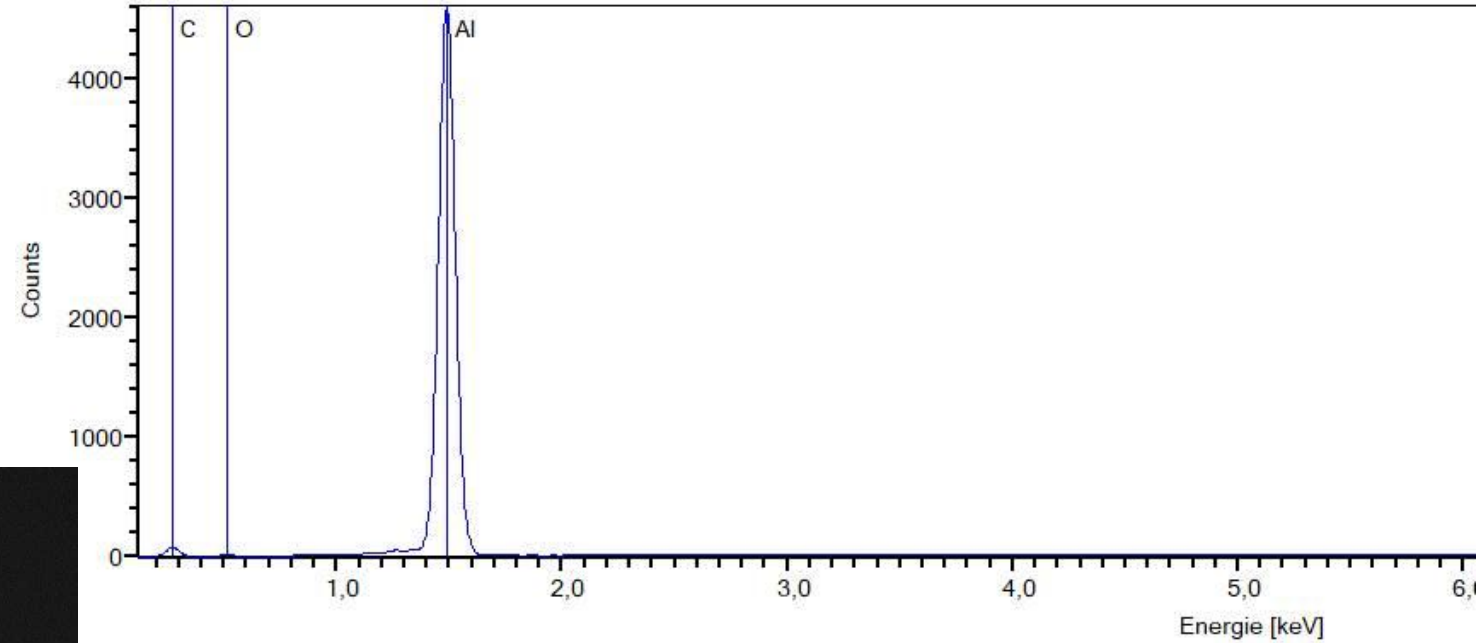
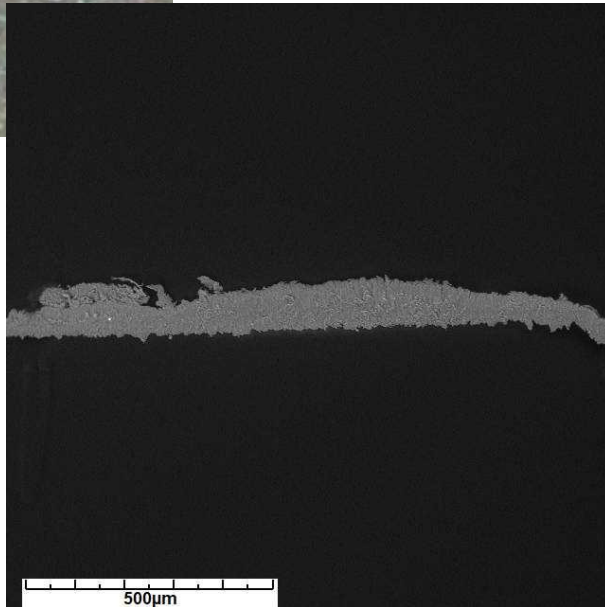
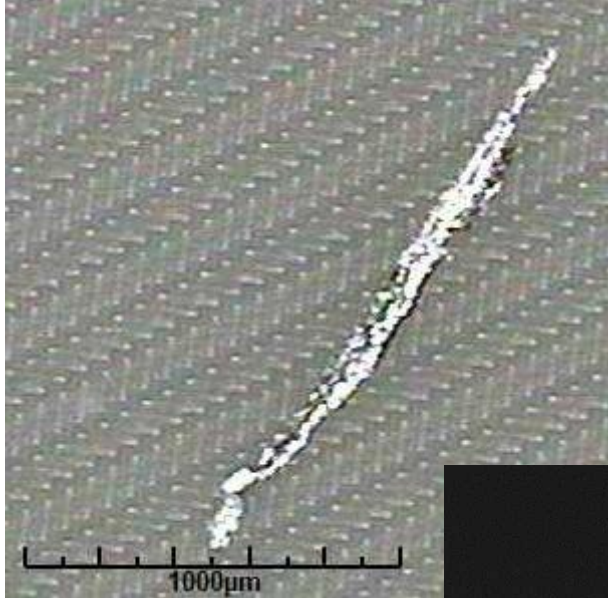




Sn 99.6% O 0.4%
Sn Alloy other

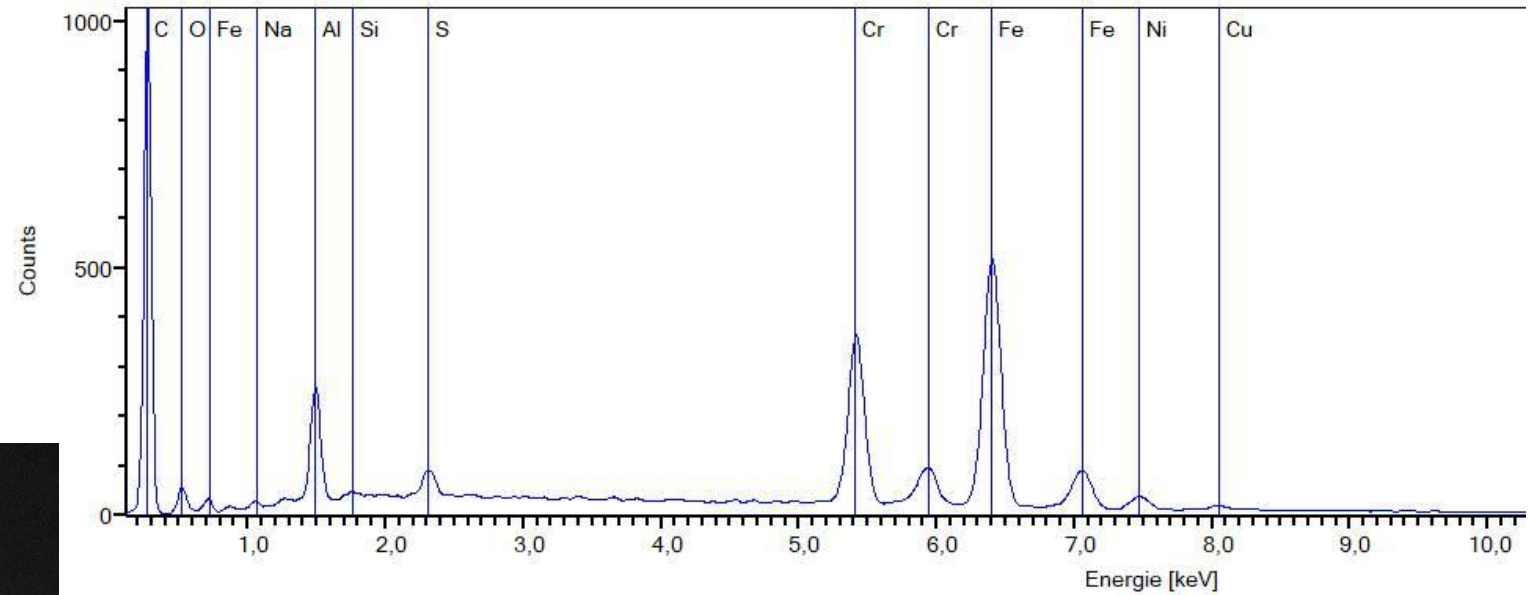
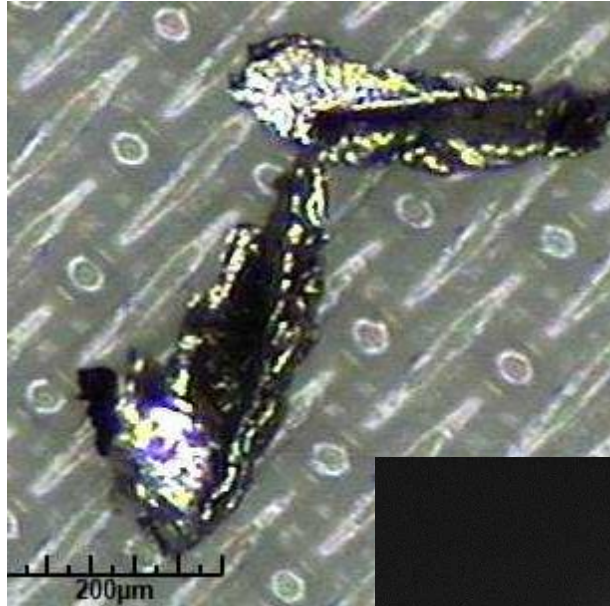
◆ Eindeutig ein Zinn Partikel!

Einzelpartikelanalyse



Al 100.0%
Al Alloy other

◆ Eindeutig ein Aluminium Partikel!



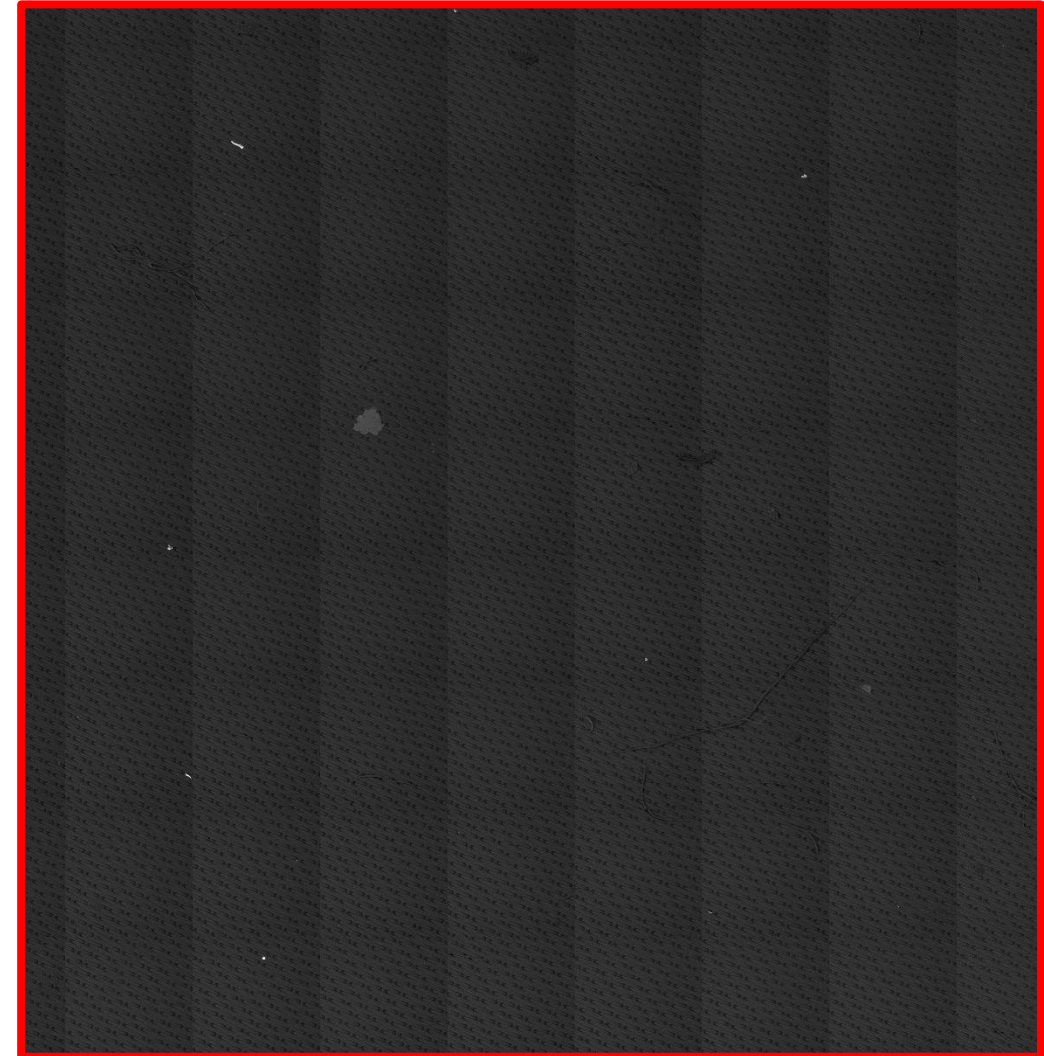
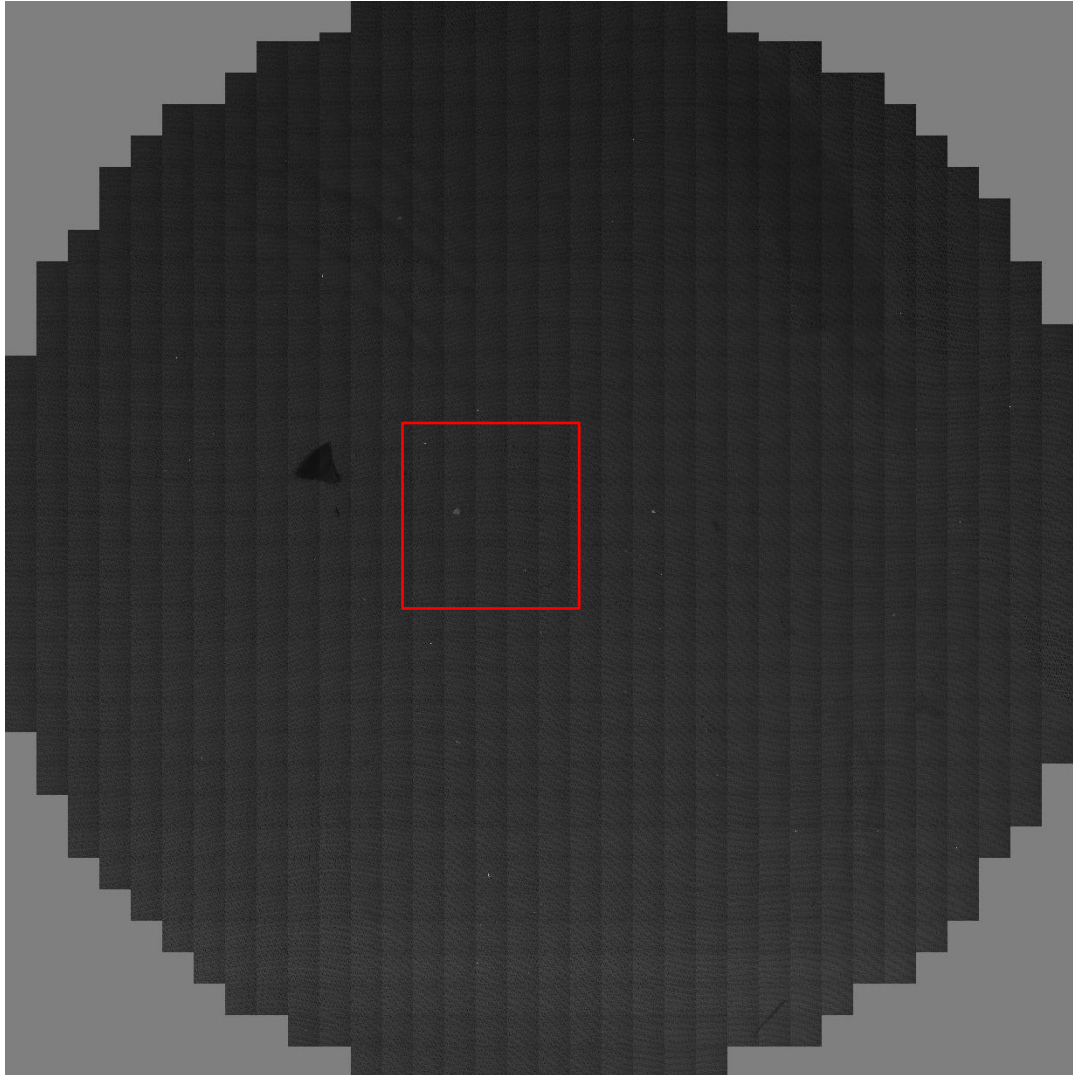
Fe 49.0% Cr 21.6% Al 16.5% Ni 4.5% Na 2.8% S 2.3% Cu 2.1% Si 1.1%
Fe Alloy other

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

◆ Filterscan

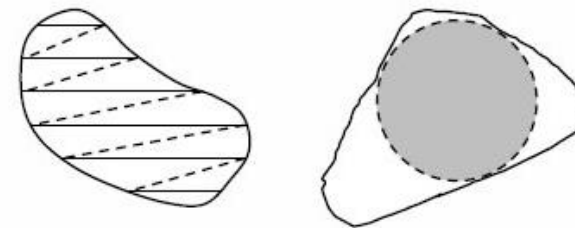
- + Scan der kompletten Filtermembrane
- + Materialübersicht aller anorganischer Partikel auf dem Filter
- + Erkennung von abrasiven Partikeln
- Höhere Kosten
- Längere Messdauer





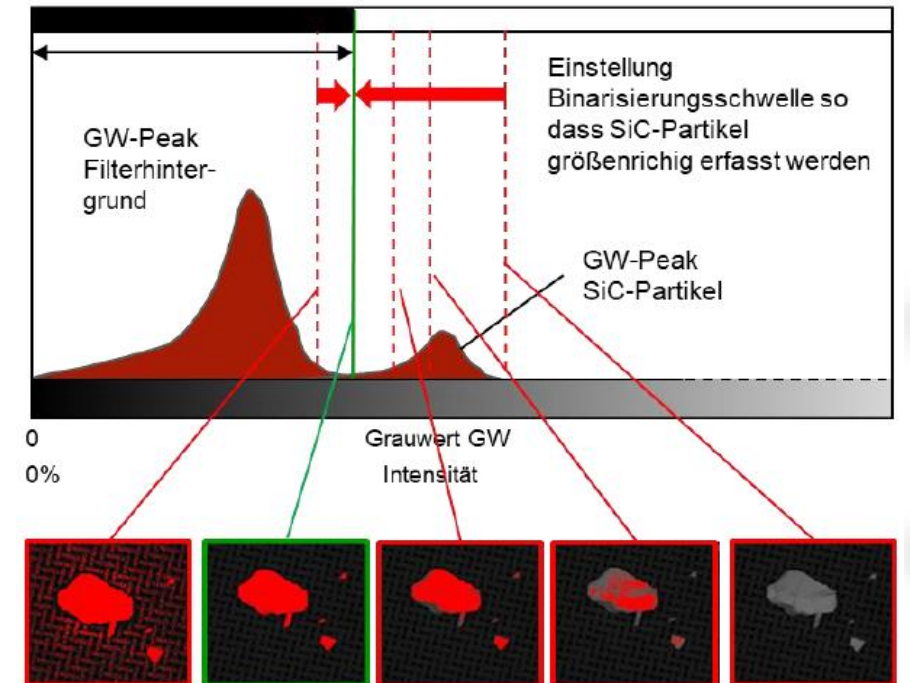
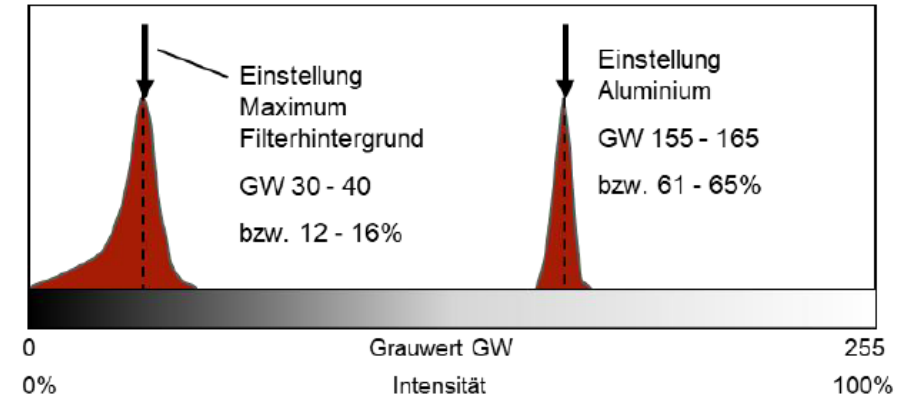
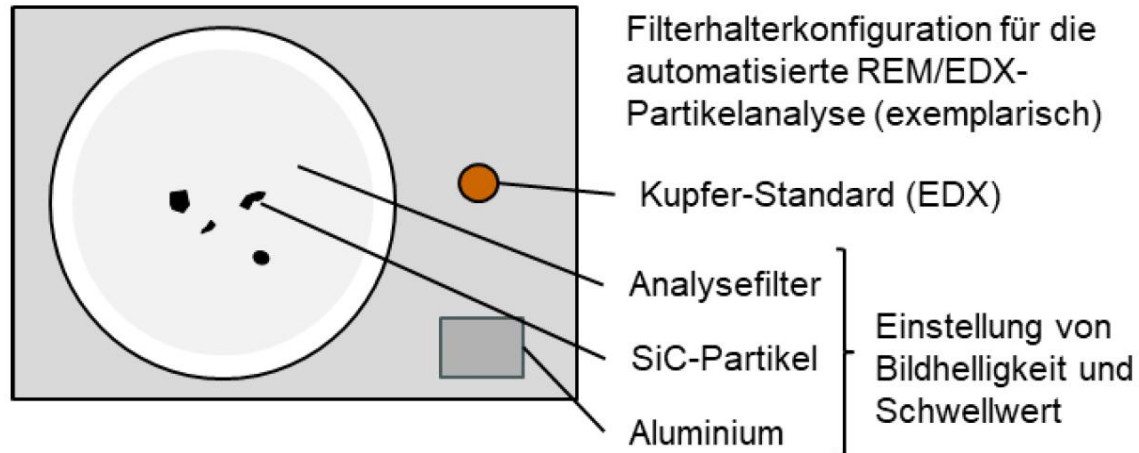
- Partikelgröße ab 50µm
- Verwendung von Niedervakuum, um Aufladungseffekte zu verhindern (Partikelkleber ist grundsätzlich möglich)
- Empfehlung einer Spannung von 20kV
- Bildaufnahme durch einen BSE-Detektor

	Partikel $\geq 50 \mu\text{m}$ (REM/EDX-Standardanalyse)
zu verwendender Filter	5 μm PET- bzw. PA-Siebgewebe
zu verwendende Auflösung (siehe Tabelle 8-4)	$\leq 5 \mu\text{m/pxl}$
ausgewertete Fläche des Filters	vollflächig (100 %)
EDX-Analyse (siehe Abbildung 8-36)	flächige EDX-Analyse

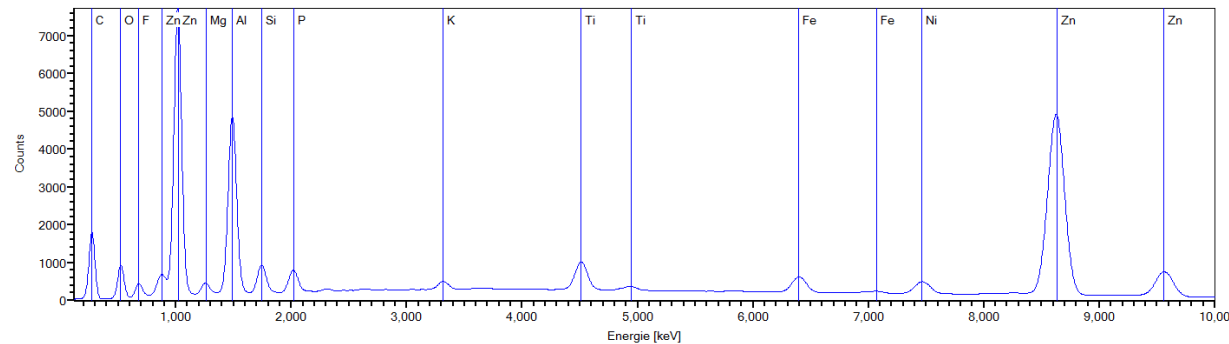


flächige EDX-Analyse (z. B. Inkreis)
geeignet bei größeren Partikeln

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



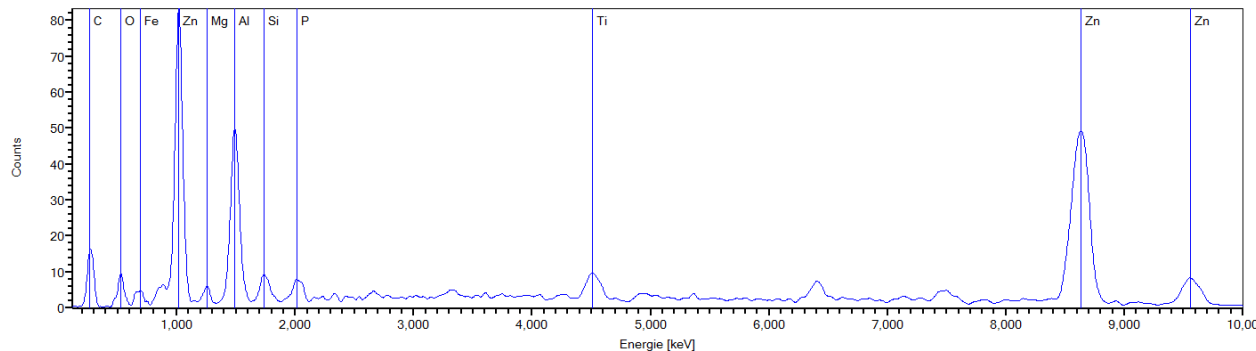
- Herausforderung: Vermessung einer gesamten Filtermembrane (oft >1000 Partikeln)
- Automatische Auswertung erforderlich (=Zuordnung des Spektrums zu einer Materialklasse)
- Es steht nur eine kurze Messzeit zur Verfügung (1-3 s/Partikel)



1 000 000 counts (~100 sec)

Zn 80.7% Al 5.3% Ni 3.3% Fe 2.8% Ti 0.5% S 0.1% P 0.8% F 0.6% K 0.5% Mg 0.3%

Zn coating



10 000 counts (1 sec)

Zn 83.0% Al 5.6% Fe 3.9% Ti 2.7% S 0.2% Si 1.0% P 0.9% Mg 0.6%

Zn coating

- 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

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



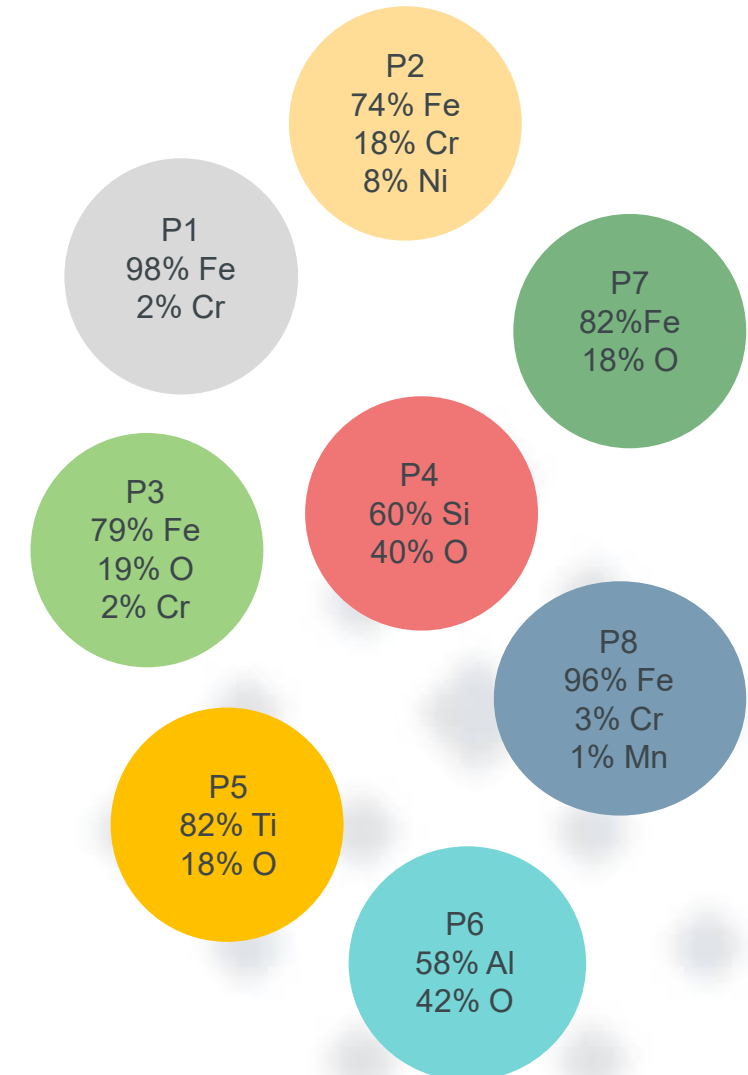
#	Name	Regel
1	Cr- Schicht	$P < 5$ AND $Fe \geq 10$ AND $E1 = Cr$ AND $(Fe + Cr) \geq 35$ AND $Zn < 20$ AND $Cu < 5$ AND $Mn < 5$ AND $Ti < 5$
2	Zn- Schicht	$P < 5$ AND $Fe \geq 10$ AND $E1 = Zn$ AND $(Fe + Zn) \geq 35$ AND $Cr < 20$ AND $Cu < 5$ AND $Mn < 5$ AND $Ti < 5$
3	Mn-Phosphate	$P \geq 5$ AND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

Materialklassen

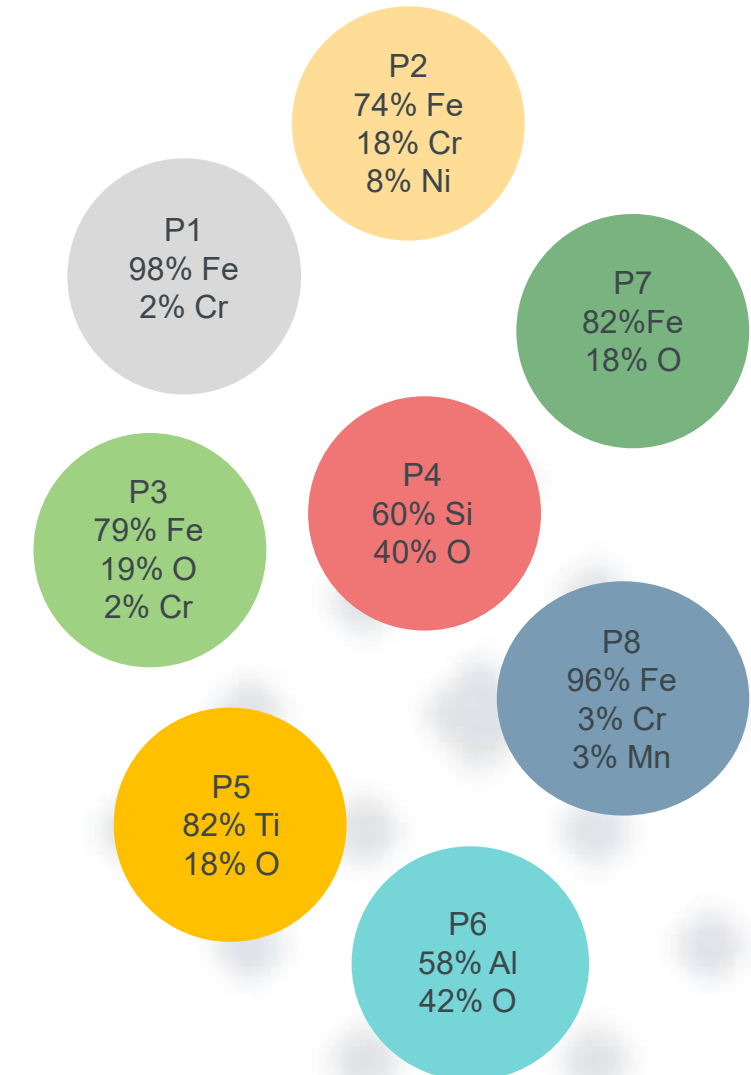
Reihenfolge der Klassen nicht sinnvoll

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



Reihenfolge der Klassen sinnvoll

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



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

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

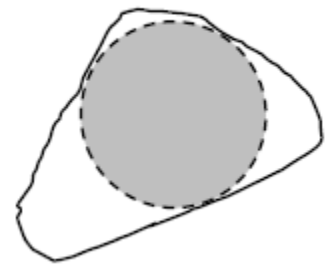
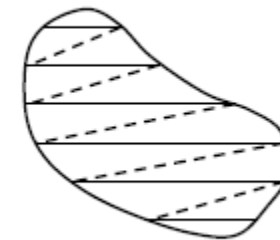
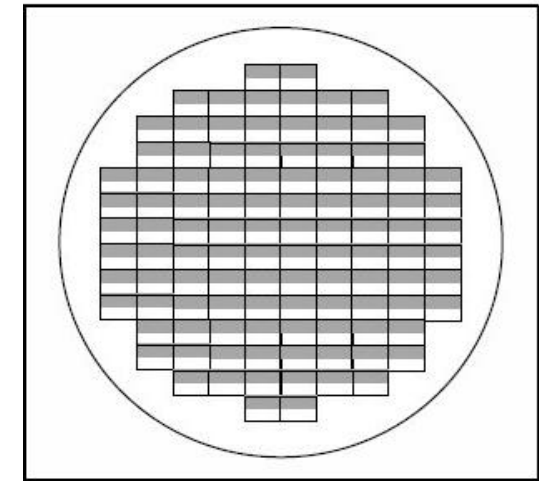
- Beispiel 1: Silikonpartikel wird auf Basis seiner Elementzusammensetzung einer Mineralklasse zugeordnet und damit als "potenziell hart"

- Beispiel 2: An einen großen Partikel mit kleinen, angelagerten Partikeln ergibt sich unter Umständen die Materialklasse der angelagerten Partikel

- ◆ **Manuelle Nachkontrolle notwendig!**

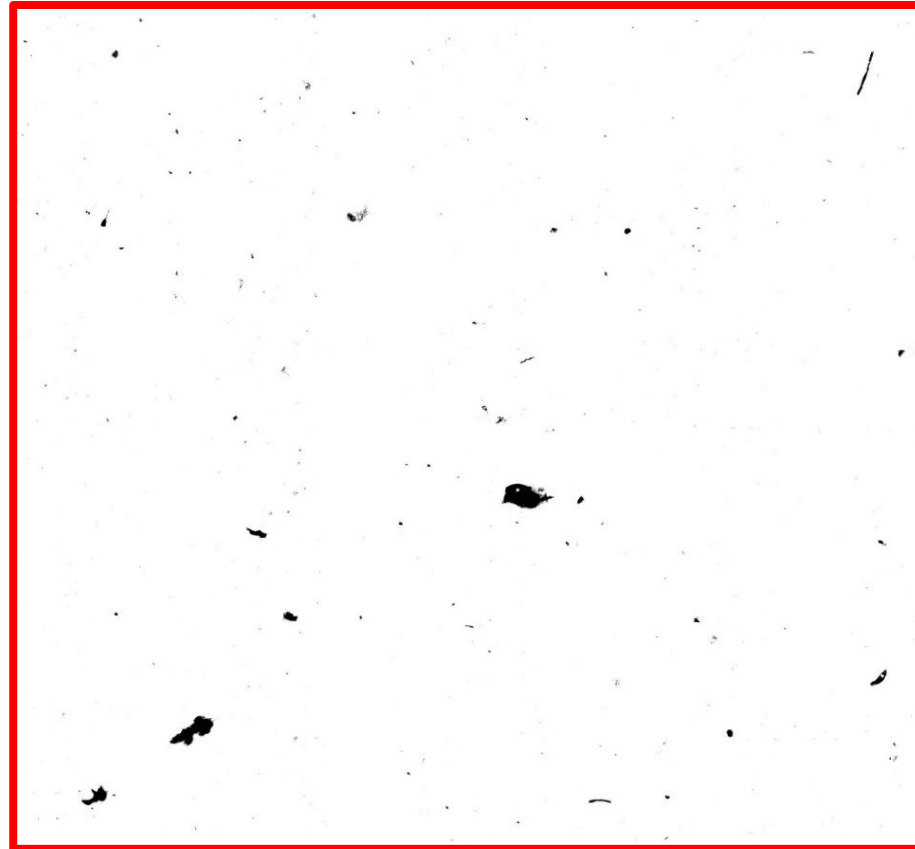
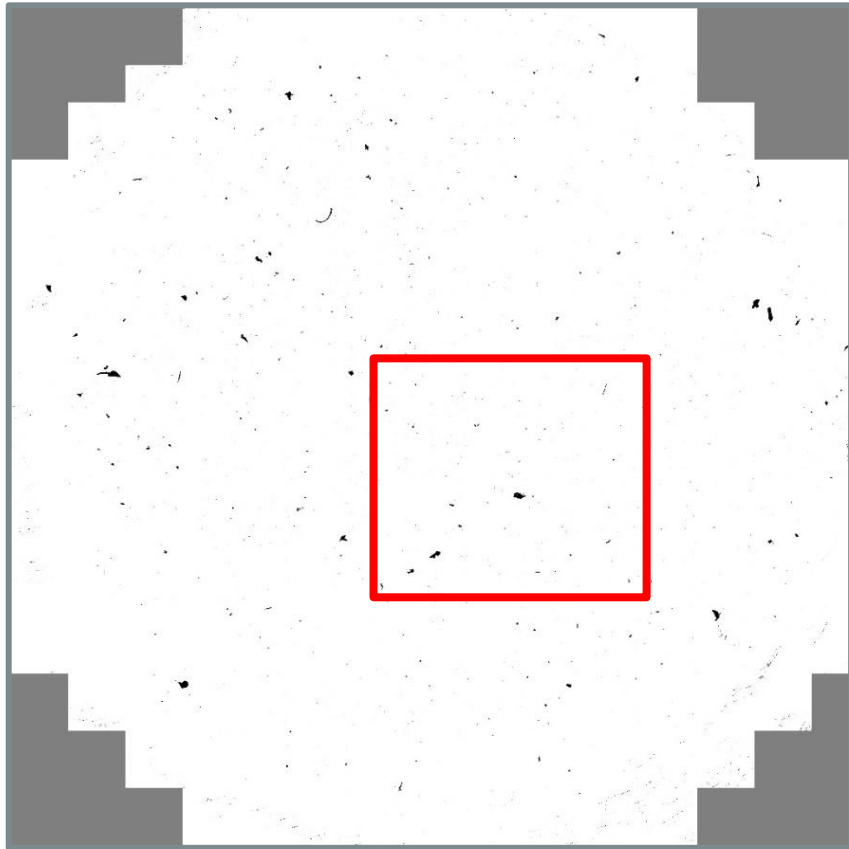
Abweichung der EDX-Standardanalyse

- Partikelmessung $< 50 \mu\text{m}$ 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



Metallbeschichteter Filter

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



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)

Grundlagen REM/EDX

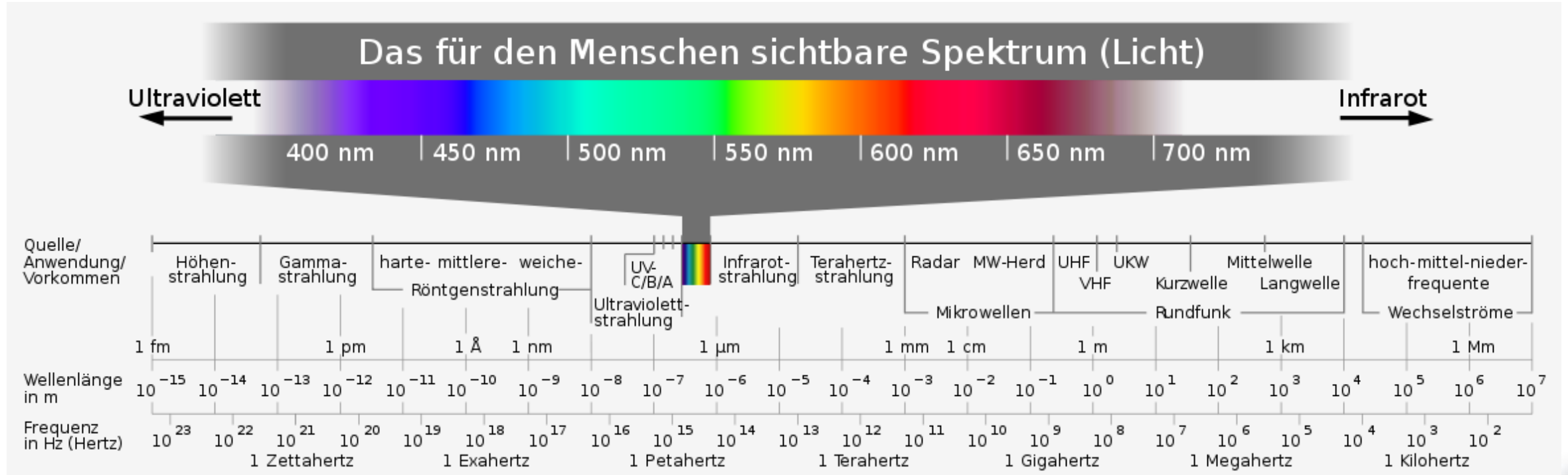
Partikelidentifikation mittels REM/EDX

IR-Spektroskopie & Partikelidentifikation

Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

IR-SPEKTROSKOPIE

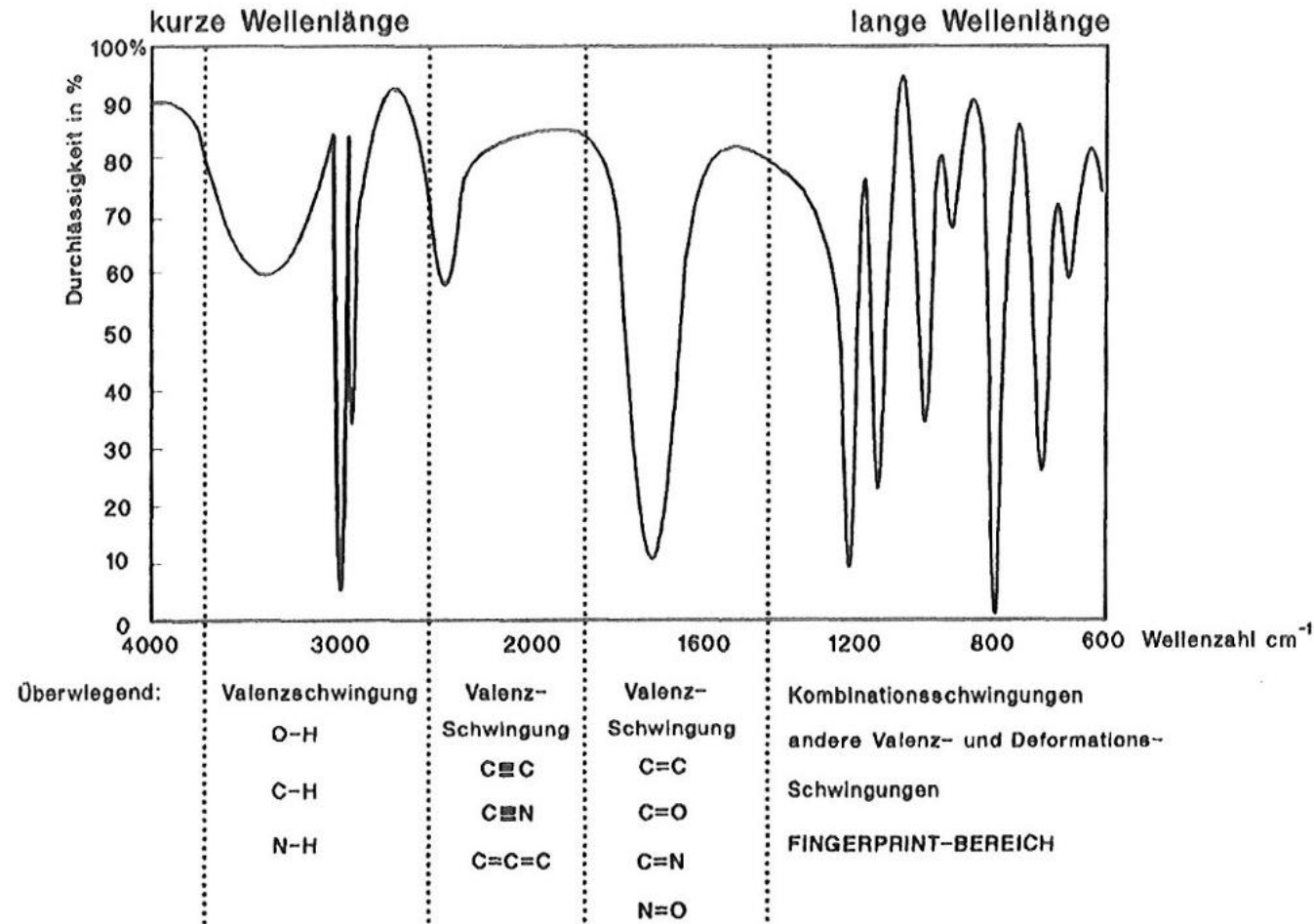
Grundlagen



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

IR-SPEKTROSKOPIE

Grundlagen



Einteilung nach Schwingungsform

IR-SPEKTROSKOPIE

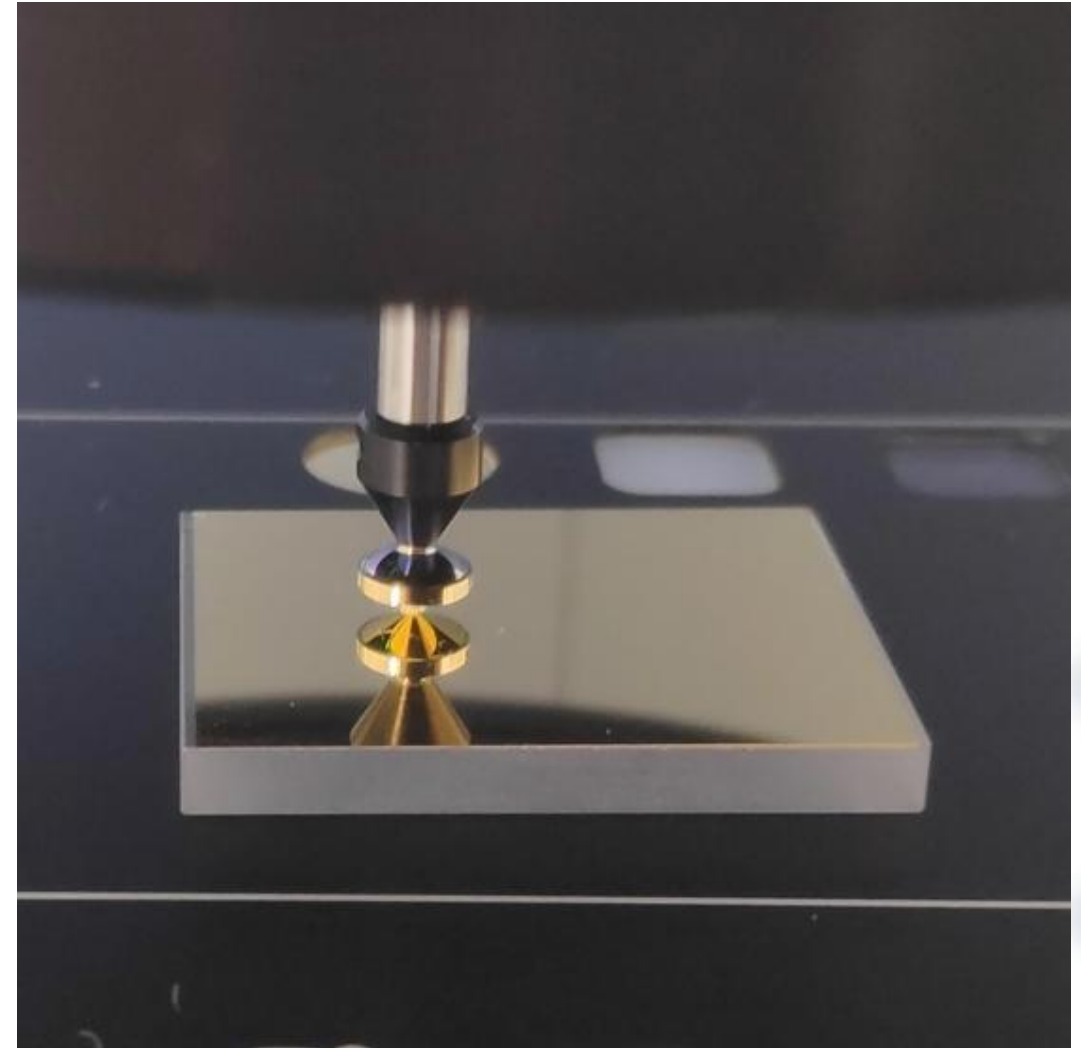
Grundlagen

Messung IR-Spektroskopie mittels IR-Mikroskop:

Herausforderungen:

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

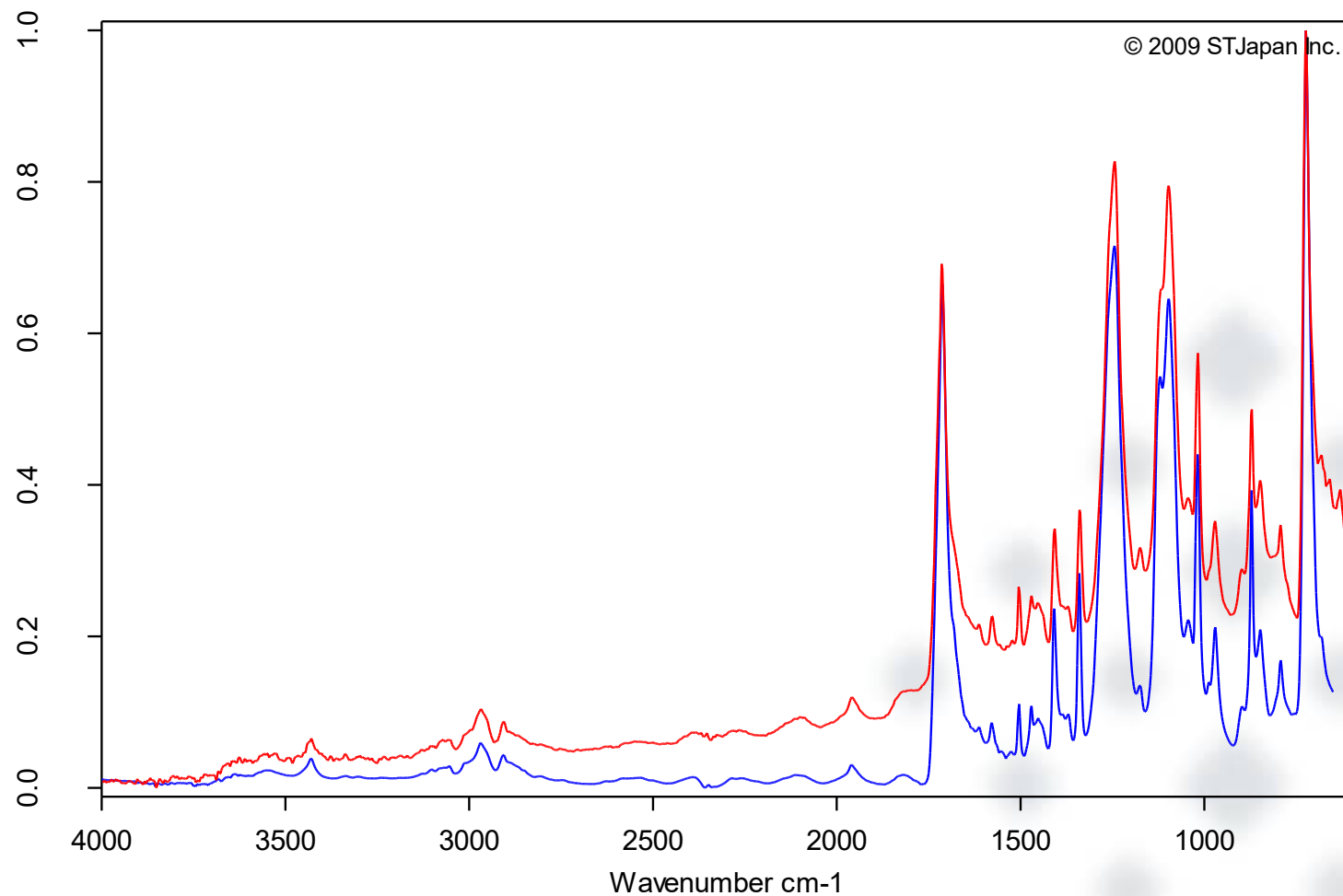
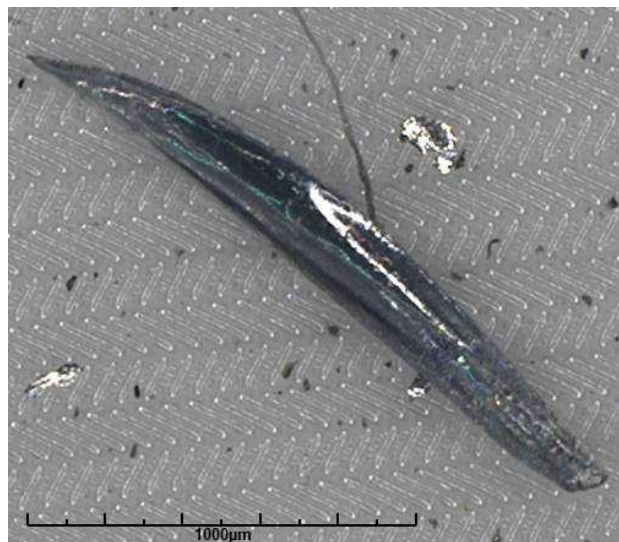
Je kleiner das Partikel, desto schwieriger!



IR-SPEKTROSKOPIE

Einzelpartikelanalyse

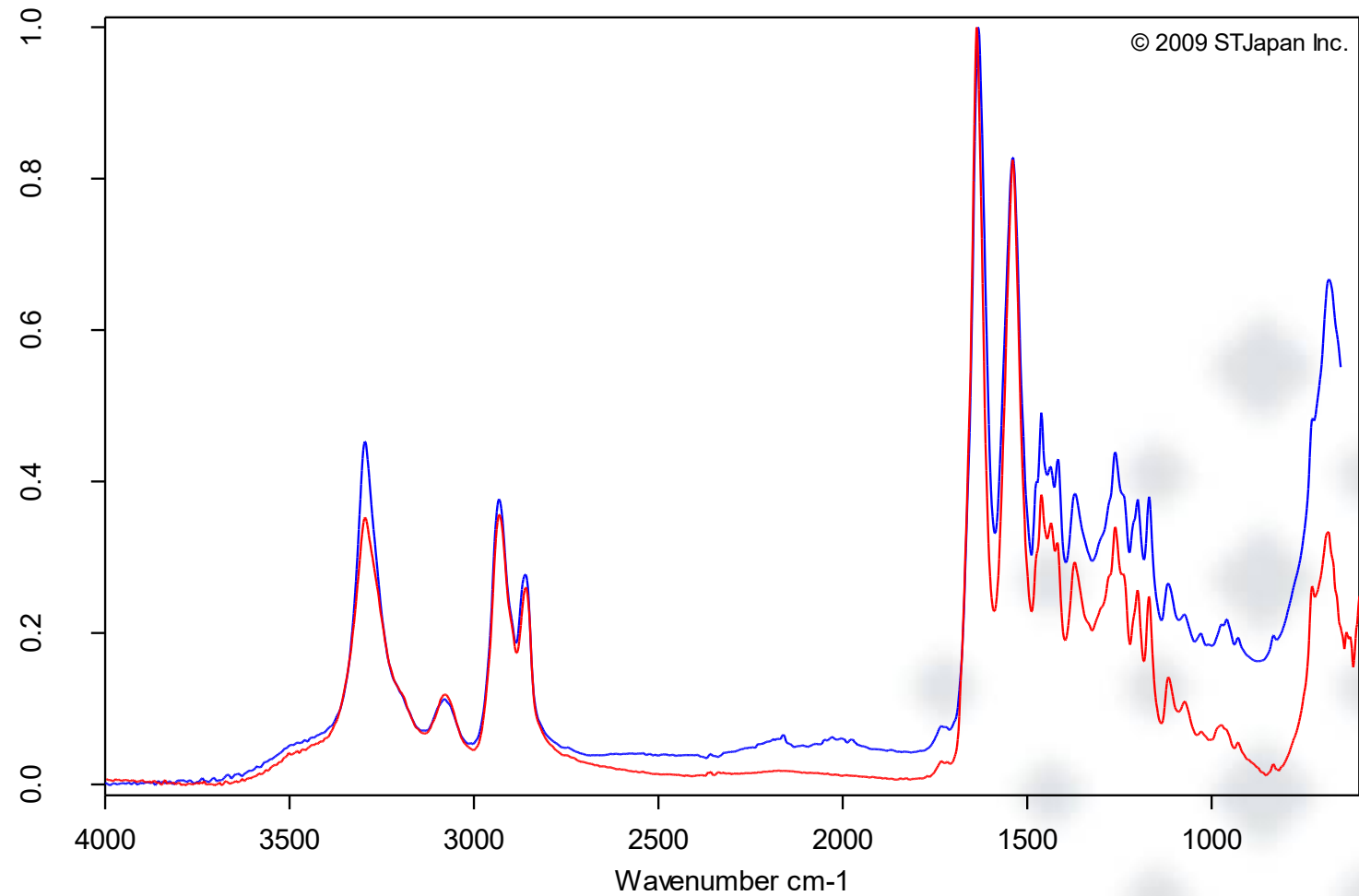
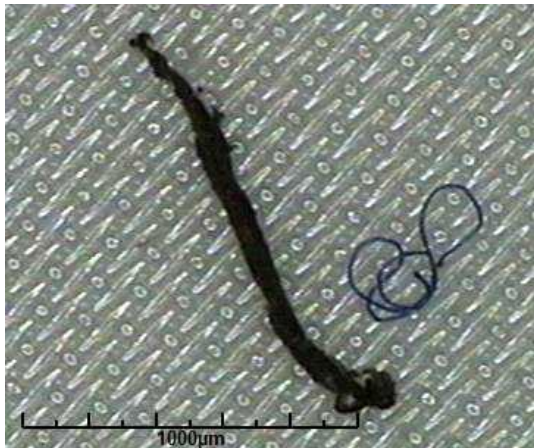
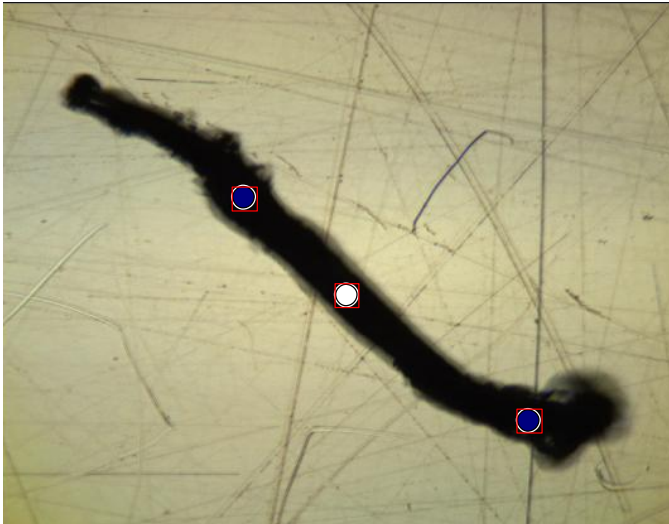
Polyester



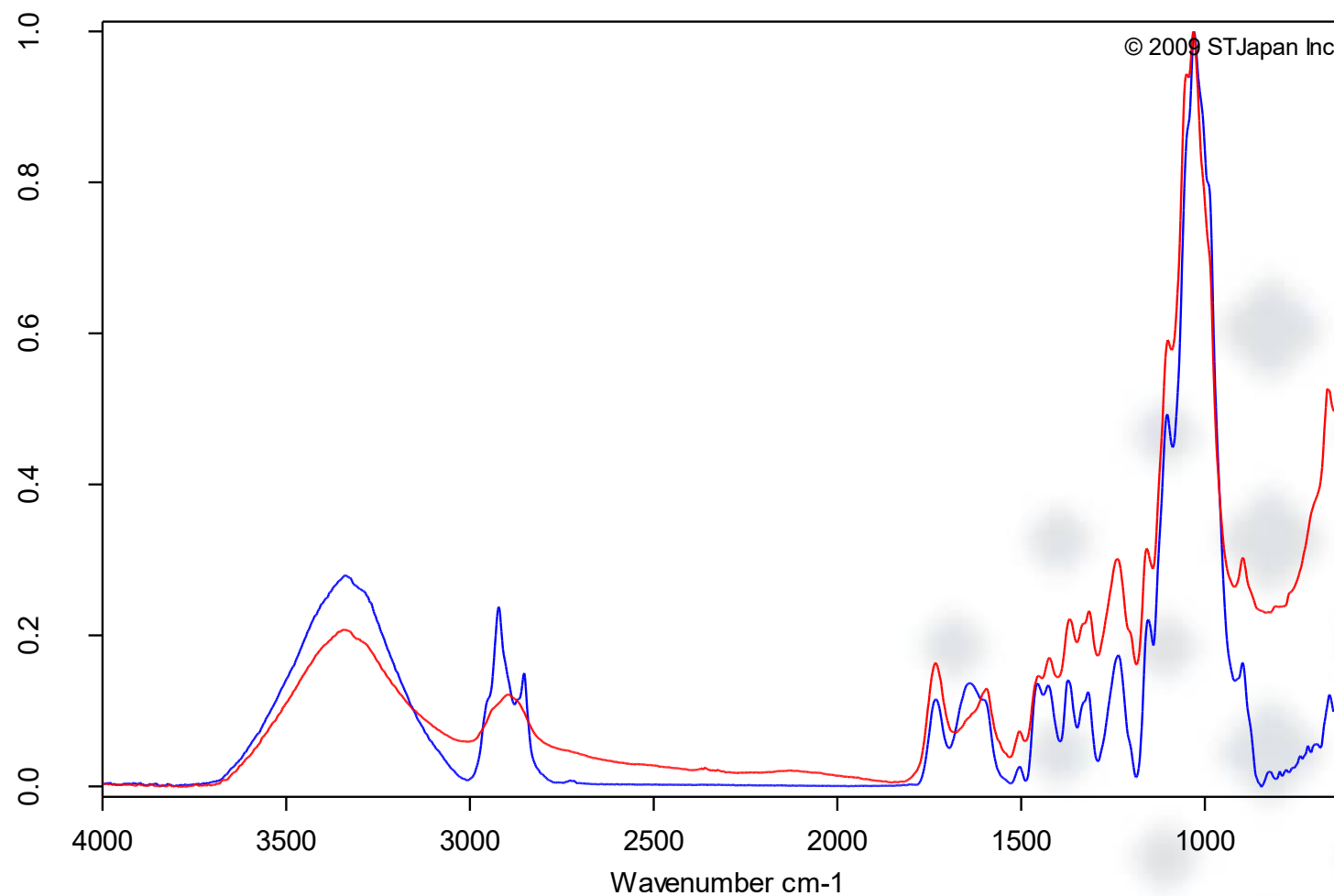
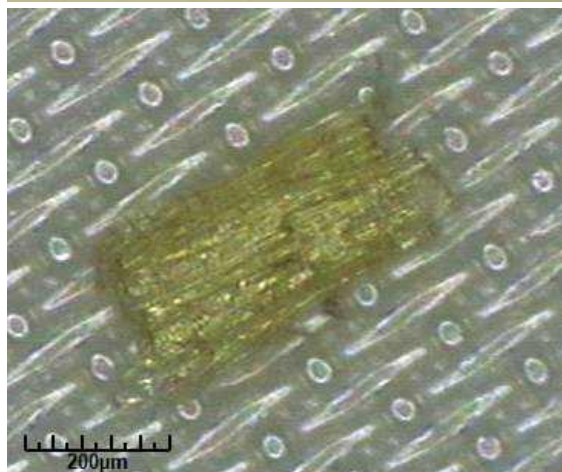
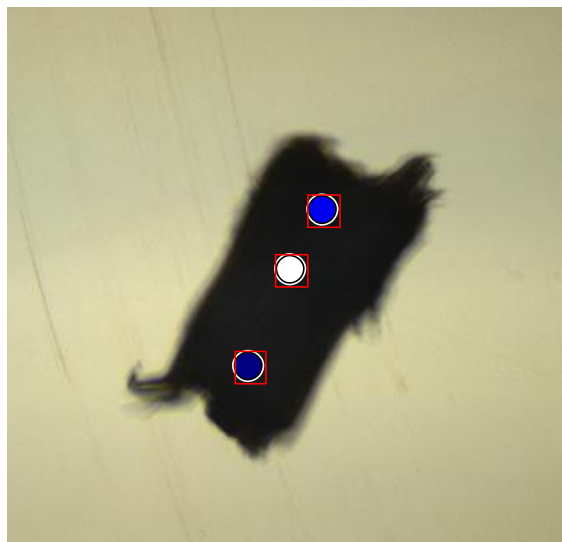
IR-SPEKTROSKOPIE

Einzelpartikelanalyse

Polyamid



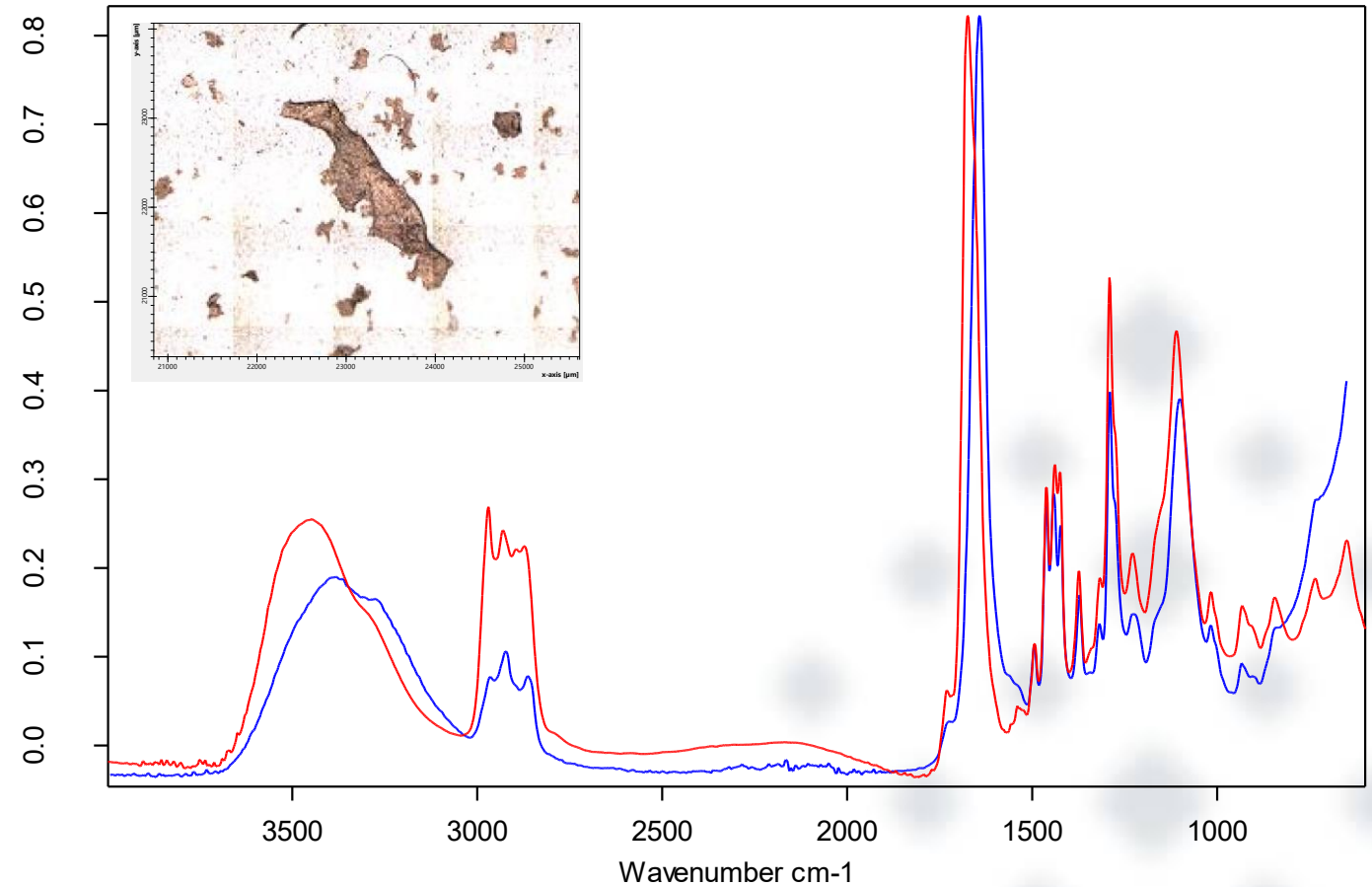
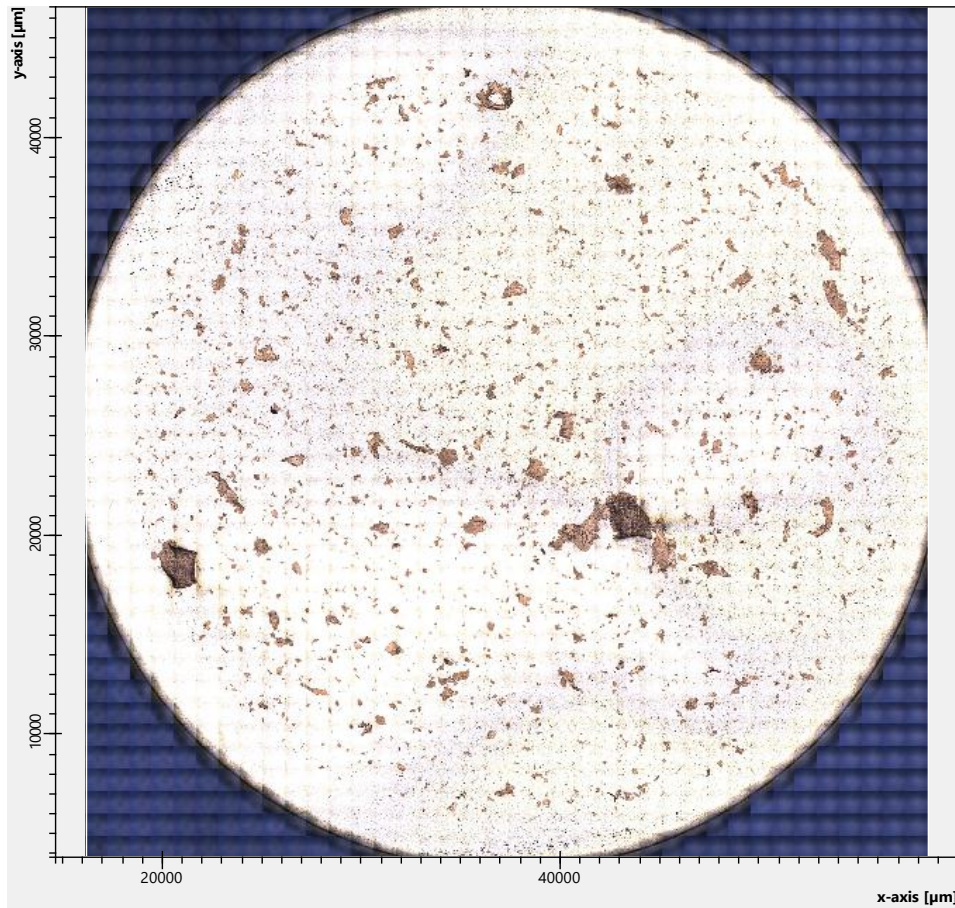
Cellulose



IR-SPEKTROSKOPIE

Filterscan

- ◆ Erfassung der organischen Partikeln und Fasern



PVP (Polyvinylpyrrolidon)

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

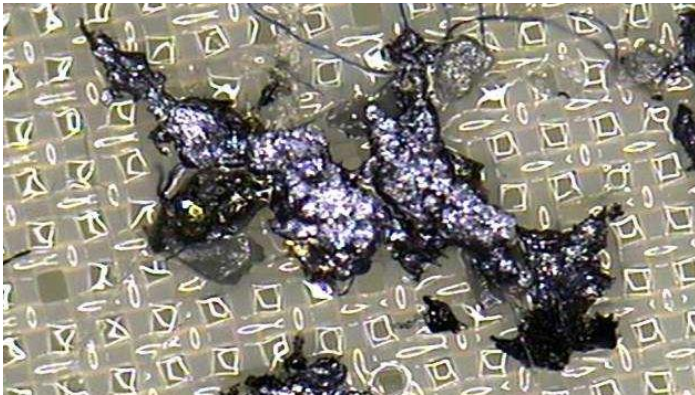
Analysemethoden zur Prüfung der Oberflächensauberkeit

ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

Grundlagen

Arten von Oberflächenverunreinigungen

Partikel



Organische Verunreinigungen



Anorganische Verunreinigungen

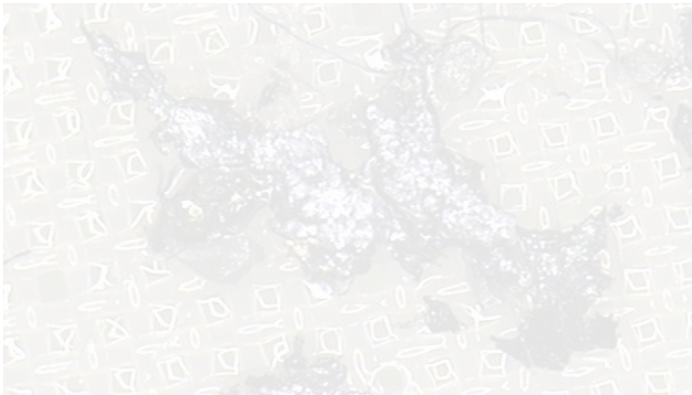


ANALYTIK ZUR PRÜFUNG DER OBERFLÄCHENSAUBERKEIT

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**aschromatographie mit **M**assenspektrometer)
 - Auftrennung und Charakterisierung eines Extrakts des Prüfteils

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



Haben Sie Fragen zu dem Vortrag?



Chat



E-Mail

seminar@cleancontrolling.de

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

