

Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Ina Schaumann

geboren am 06.12.1981 in Hameln

2011

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Tag der Promotion: 31.10.2011

Kurzzusammenfassung

Innerhalb der letzten Jahre wurden zur zerstörungsfreien, tiefeauflösenden Analyse von Elementen in mehrschichtigen Proben mit organischer Matrix die dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (3D μ -RFA) sowie die dreidimensionale Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (3D μ -XANES) entwickelt. Zur Validierung dieser für die qualitative und quantitative Analyse sowie für die Elementspeziation geeigneten Methoden müssen geschichtete Referenzmaterialien aus einer polymeren Matrix und darin homogen verteilten Elementen ($Z > 17$) mit bekanntem Massenanteil und definiertem chemischen Zustand herangezogen werden. In dieser Arbeit wurden den speziellen Anforderungen der konfokalen röntgenanalytischen Verfahren entsprechende polymere Multischichtsysteme entwickelt und charakterisiert.

Aus einem EPDM-Kautschuk wurden Mischungen mit Oxiden oder Carbonaten der Elemente Si, Ca, Zn, Fe, Bi und Zr in einem Innenmischer angefertigt und mit Hilfe einer hydraulischen Presse Systeme aus fünf Schichten mit Schichtdicken im unteren Mikrometerbereich präpariert. Anhand der Schichtsysteme mit ZnO, welche die höchste Homogenität aufwiesen, konnte das Quantifizierungsmodell für die 3D μ -RFA bestätigt werden. Die rekonstruierten Zn-Massenanteile und Schichtdicken zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den über ICP-Optische Emissionsspektroskopie ermittelten Zn-Massenanteilen und den lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken.

Zur Validierung der 3D μ -XANES wurden zwei- bis dreischichtige Systeme mit CuO und Cu₂O sowie ZnO und ZnS in einem strahlenthärtenden Lack als organischer Matrix präpariert. Durch Ultraschalldispersion der Analytverbindungen und Schichtherstellung mit Rakeln wurden homogene Schichten mit konstanten und gut reproduzierbaren Schichtdicken erzeugt. Mit Hilfe der Schichtsysteme mit CuO und Cu₂O konnte die angewandte Rekonstruktionsmethode für 3D μ -XANES-Spektren verifiziert werden.

Um die Anwendbarkeit der 3D μ -RFA auf gebräuchliche polymere Schichtsysteme zu zeigen, wurden verschiedene Autolacke untersucht. Die erhaltenen Tiefenprofile sowie die rekonstruierten Elementgehalte in den einzelnen Schichten wurden mit den Ergebnissen aus energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX) und Laserablation-Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die 3D μ -RFA bei der Analyse dieser Systeme aus Schichten im unteren Mikrometerbereich mit hohen Anteilen an anorganischen Füllstoffen an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit stößt.

Schlagwörter: polymere Multischichtsysteme, hausinterne Referenzmaterialien, Tiefenprofilanalyse

Abstract

In recent years three-dimensional micro X-ray fluorescence spectroscopy (3D μ -XRF) and three-dimensional micro X-ray absorption near-edge spectroscopy (3D μ -XANES) have been developed for non-destructive, depth resolved analysis of elements in layered samples with an organic matrix. In order to validate these methods for qualitative and quantitative analysis and element speciation, appropriate stratified polymeric reference materials with homogeneously distributed elements ($Z > 17$) of known mass fraction and defined chemical state have to be used. In this work polymer multilayer systems meeting the requirements of confocal X-ray techniques have been developed and characterized.

Mixtures of an EPDM rubber and oxides or carbonates of the elements Si, Ca, Zn, Fe, Bi and Zr were made in a closed mixer followed by the preparation of systems consisting of five layers with thicknesses in the lower micrometer range by a hydraulic press. With the help of the multilayer systems with ZnO, which showed the best homogeneity, the quantification model for 3D μ -XRF could be verified. The reconstructed Zn mass shares and layer thicknesses agreed very well with the Zn mass shares determined by ICP-optical emission spectroscopy and the layer thicknesses measured by light microscopy.

For the validation of 3D μ -XANES systems with two or three layers with Cu₂O and CuO as well as ZnO and ZnS in an UV-curing lacquer as organic matrix have been prepared. By means of ultrasonic dispersion of the analyte compounds and layer preparation with wire-wound rods homogeneous layers with constant and reproducible thicknesses were obtained. The layer systems with CuO and Cu₂O served to verify the applied reconstruction method for 3D μ -XANES spectra.

In order to show the applicability of 3D μ -XRF for common polymer layer systems, several car paints were investigated. The obtained depth profiles and reconstructed element contents in the individual layers were compared with the results of energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). Finally, 3D μ -XRF turned out to reach its limits for the analysis of these layer systems in the lower micrometer range containing high amounts of inorganic fillers.

Keywords: polymer multilayer systems, in-house reference materials, depth profile analysis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bedeutung von Referenzmaterialien	5
2.1	Referenzmaterialien mit polymerer Matrix	8
2.2	Polymerschichten als Referenzmaterialien.....	11
2.3	Verfügbarkeit von polymeren Referenzmaterialien	15
3	Theoretische Grundlagen der verwendeten Analyseverfahren	18
3.1	Röntgenspektroskopische Verfahren	18
3.1.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	19
3.1.2	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse.....	24
3.1.3	Computertomographie.....	25
3.2	ICP-Optische Emissionsspektroskopie.....	27
3.3	Ultraschalldämpfungsspektroskopie.....	28
3.4	Statische Lichtstreuung.....	32
3.5	Laserablation-ICP-Massenspektrometrie	35
3.6	Dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse und Mikro-Röntgen- Nahkanten-Absorptionsspektroskopie	37
3.6.1	Hausinterne Standards für 3D μ -RFA und die 3D μ -XANES	46
4	Hausinterne Standards mit Kautschuk als polymerer Matrix	48
4.1	Theoretische Grundlagen.....	48
4.1.1	Kautschuktypen	48
4.1.2	Füllstoffe und Pigmente	53
4.1.3	Mischungsherstellung und Mischwerkzeuge bei Kautschuken	56
4.1.4	Formgebungsverfahren von Kautschuk	62
4.2	Herstellung der polymeren Schichtsysteme	66
4.2.1	Mischungsherstellung im Innenmischer.....	66
4.2.2	Schichtherstellung mit hydraulischer Presse.....	68
4.2.3	Untersuchung der Homogenität mit μ -RFA und Computertomographie	75
4.2.4	Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop.....	84
4.2.5	Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES	88
4.3	Anwendung zur Validierung der 3D μ -RFA	91
4.3.1	Tiefenscans der Schichtsysteme	91

4.3.2	Vergleich der rekonstruierten Schichtdicken und Analytkonzentrationen mit Referenzwerten.....	96
4.3.3	Fazit.....	101
5	Hausinterne Standards mit Lack als polymerer Matrix.....	104
5.1	Theoretische Grundlagen.....	104
5.1.1	Strahlenhärtender Lack	104
5.1.2	Füllstoffe und Pigmente	111
5.1.3	Mischungsherstellung und Dispergierwerkzeuge bei Lacken.....	114
5.1.4	Stabilität von Lackdispersionen	122
5.1.5	Schichtherstellungsverfahren aus Lack	125
5.2	Herstellung der polymeren Schichtsysteme	132
5.2.1	Mischungsherstellung durch Ultraschalldispersion	132
5.2.2	Schichtherstellung durch Rakeln.....	137
5.2.3	Untersuchung der Mikrohomogenität mit μ -RFA.....	142
5.2.4	Partikelcharakterisierung mit Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop	150
5.2.5	Partikelgrößenanalyse mit Ultraschalldämpfungsspektroskopie	153
5.2.6	Partikelgrößenanalyse mit statischer Lichtstreuung.....	158
5.2.7	Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop.....	166
5.2.8	Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES	171
5.2.9	Sedimentationsuntersuchungen mit ICP-OES	174
5.3	Anwendung zur Validierung der 3D μ -XANES.....	178
5.3.1	3D μ -RFA-Tiefenscans der Schichtsysteme	178
5.3.2	3D μ -XANES-Scans der Schichtsysteme	187
5.3.3	Fazit.....	193
6	Autolacke als Anwendungsbeispiele von polymeren Schichtsystemen.....	195
6.1	Aufbau und Bestandteile von Autolacken	196
6.2	Techniken zur Analyse von Autolacken.....	200
6.3	Analyse von Autolacken mit REM-EDX, 3D μ -RFA und LA-ICP-MS.....	205
6.3.1	Fazit.....	224
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	226
8	Anhang.....	230

1 Einleitung

Polymere Schichtsysteme erfüllen heutzutage in vielen Bereichen der modernen Werkstofftechnologie und im Alltag verschiedenste Aufgaben. Als Anwendungsbeispiele für diesen zunächst recht abstrakt klingenden Begriff lassen sich Verpackungsmaterialien für Lebensmittel, Beschichtungen von Möbeln und Werkstoffen sowie Autolacke nennen. Auch Membranen mit adsorptiven Eigenschaften, zum Ionenaustausch und zur Trennung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten bestehen häufig aus Folien auf polymerer Basis. Bestimmte Typen von Solar- und Brennstoffzellen haben aufgrund ihrer Flexibilität ebenfalls eine polymere Matrix, in welcher die für die Funktion verantwortlichen Komponenten enthalten sind. Des Weiteren spielen polymere Schichtsysteme auch in der Kunst eine Rolle. Gemälde und Malschichten auf kunsthistorischen Objekten sind meist aus mehreren Schichten aufgebaut. Sie bestehen aus Lacken mit verschiedenen organischen und anorganischen Pigmenten und Füllstoffen, die – wie auch bei Autolacken oder Möbellackierungen – bestimmte optische, mechanische und schützende Eigenschaften hervorrufen sollen. Im Fall von kunsthistorischen Objekten lässt die Art der verwendeten Pigmente und Füllstoffe häufig eine Datierung und Rückschlüsse auf die Herkunft eines Artefakts zu.

Die Funktionen dieser zum Schutz, zur Verzierung, zur Energieerzeugung oder zur Stofftrennung dienenden polymeren Schichtsysteme hängen ganz entscheidend von ihren mechanischen, optischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften ab. Diese Eigenschaften wiederum werden von der Konzentration und der Homogenität der Verteilung der die Funktion definierenden Komponenten bestimmt. In den genannten Beispielen sind das neben der Art des verwendeten Polymers vor allem die anorganischen Füllstoffe und Pigmente sowie organische Additive. Zudem haben die Schichtdicke sowie ihre Homogenität und die Fehlerfreiheit einen Einfluss auf die Erfüllung der gewünschten Funktion des Schichtmaterials. Aus diesen Gründen müssen die Schichtmaterialien vor ihrer Anwendung auf die Homogenität der Füllstoffverteilung und die Schichtdicken hin charakterisiert werden. Dies gilt sowohl bei der Entwicklung von neuen funktionellen Schichtsystemen als auch für die routinemäßige Qualitätskontrolle erzeugter Beschichtungen. Für die Charakterisierung kommen verschiedenste zerstörende als auch zerstörungsfreie Analyseverfahren in Frage. So können strahlungsinduzierte Verfahren wie die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Röntgentomographie, die Infrarotspektroskopie und die Raman-Spektroskopie zur

zerstörungsfreien Analyse von Haupt-, Neben- und Spurenkomponenten eingesetzt werden, während die Laserablation-Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie und die Glimmentladungs-Optische Emissionsspektroskopie zur (semi-)invasiven Schicht- und Tiefenprofilanalyse dienen. Weitere Verfahren, die zwar an sich zerstörungsfrei arbeiten, aber häufig eine die Probe unwiederbringlich verändernde Präparation erfordern, sind die Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie die Lichtmikroskopie. Meist werden zerstörungsfreie Verfahren gegenüber invasiven bevorzugt, da die Proben nach einer Analyse noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen oder ihrem eigentlichen Verwendungszweck zugeführt werden sollen. Darüber hinaus ist gerade für die Untersuchung von kunsthistorisch wertvollen Objekten eine zerstörungsfreie Arbeitsweise erforderlich. Die standardmäßig eingesetzten röntgenanalytischen Verfahren wie die Röntgenfluoreszenzanalyse eignen sich zwar für die Untersuchung einer großen Palette an Proben gut, liefern aber nur eingeschränkte Informationen über die örtliche Verteilung der röntgenaktiven Komponenten in der Probe. Eine laterale Auflösung des Messsignals der Analyten im unteren Mikrometerbereich bietet erst die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA). Allerdings ist mit dieser Methode keine räumlich aufgelöste Analyse in die Tiefe der Probe möglich, obwohl gerade bei der zerstörungsfreien Untersuchung von Schichtsystemen Informationen über die Analytverteilung in alle drei Raumrichtungen von großer Bedeutung sind.

Innerhalb der letzten Jahre wurde zu diesem Zweck an der Technischen Universität Berlin eine neue Variante der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse entwickelt. Die dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (3D μ -RFA) erlaubt eine räumlich aufgelöste Analyse von Proben aus einer polymeren Matrix mit Analyten ab einer Ordnungszahl von etwa 17 (Chlor) mit Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich. Die Tiefenauflösung wird durch die Anordnung von Röntgenoptiken im Anregungs- und Detektionskanal der Röntgenstrahlung erreicht. Um dieses Verfahren zu validieren, Auswertemethoden für die Quantifizierung von Analyten zu entwickeln und die Messtechnik zu verbessern, müssen Multischicht-Referenzmaterialien mit bekannter Analytkonzentration, homogener Analytverteilung und gleichmäßiger Schichtdicke verwendet werden. Da derartige Standards von den Herstellern von Referenzmaterialien, wie z.B. BAM, IRMM und NIST, nicht angeboten werden, wurden im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der Technischen Universität Berlin Multischichtstandards aus Kautschuk hergestellt, mit deren Hilfe das Quantifizierungsmodell der dreidimensionalen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt werden konnte. Der

verwendete Kautschuk wurde in der ersten Projektphase mit Kieselsäure und Zinkoxid und in der zweiten Projektphase mit Calciumoxid, Eisenoxid, Bismutoxid und Zirkoniumoxid im Innenmischer vermischt und daraus in einer hydraulischen Presse durch Vulkanisation dünne Filme gepresst, die anschließend zu Multischichtsystemen mit je fünf Schichten kombiniert wurden. Mit diesen Elementen wird ein relativ großer Energiebereich von 3,7 bis 15,7 keV der Röntgenfluoreszenzstrahlung abgedeckt. Zur Untersuchung der Homogenität der Füllstoffverteilung und -konzentration und der Schichtdicken wurden die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, die Röntgentomographie, die optische Emissionsspektroskopie und die Lichtmikroskopie eingesetzt. Die Ergebnisse der Validierung der 3D Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse anhand der Schichtsysteme mit ZnO sollen in dieser Arbeit zusammengefasst und bewertet werden, indem die mit dem Quantifizierungsmodell rekonstruierten Schichtdicken und Analytkonzentrationen mit den entsprechenden Werten aus Referenzmessungen mit ICP-Optischer Emissionsspektrometrie und Lichtmikroskopie verglichen werden. Dabei soll auch auf die Eignung des Herstellungsprozesses für die Präparation von Multischichtstandards aus Kautschuk im Labormaßstab eingegangen und seine Vor- und Nachteile diskutiert werden.

Eine weitere Variante der zerstörungsfreien, tiefensensitiven Schichtcharakterisierung stellt die dreidimensionale Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (3D μ -XANES) dar. Sie erlaubt eine räumlich aufgelöste Elementspeziation. Für die Validierung dieser Methode, die ebenfalls an der Technischen Universität Berlin entwickelt wird, sind polymere Multischichtstandards mit einem in verschiedenen Bindungsformen bzw. Oxidationszuständen vorliegenden Element erforderlich. Auf der Basis von Lacken mit verschiedenen Zink- und Kupferspezies als Analyten wurden durch einen sich vom ersten grundlegend unterscheidenden Herstellungsprozess polymere Schichtstandards präpariert. Durch Ultraschalldispersion wurden elementares Kupfer, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid sowie elementares Zink, Zinkoxid und Zinksulfid in einen strahlenhärtenden Lack eingemischt und mittels wiederholtem Rakeln auf einem Substrat und Aushärten der Lackschichten mit ultravioletter Strahlung Multischichtsysteme mit bis zu drei Schichten in verschiedenen Kombinationen hergestellt. Die Charakterisierung der Füllstoffverteilung und -konzentration sowie der Schichtdicke erfolgten mit den gleichen Methoden wie bei den Schichtsystemen aus Kautschuk. Zusätzlich wurde die dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse hier bereits zur Charakterisierung der In house-Standards genutzt.

Partikelgrößenanalysen wurden in den noch flüssigen Lackdispersionen mit statischer Lichtstreuung sowie Ultraschalldämpfungsspektroskopie durchgeführt.

Zur Validierung der 3D Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie stellten sich die Schichtsysteme mit unterschiedlichen Konzentrationen an Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxiden als am besten geeignet heraus. Die Ergebnisse dieser erfolgreichen Methodvalidierung werden in dieser Arbeit ebenso vorgestellt wie eine zusammenfassende Bewertung der Multischicht-Standardherstellung aus Lack.

Die Leistungsfähigkeit der mit Hilfe der polymeren Schichtstandards validierten 3D Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse wird abschließend an der Analyse von Autolacken gezeigt, die eine repräsentative Gruppe von im Alltag weit verbreiteten polymeren Schichtsystemen darstellen. Die aus den Tiefenscans erhaltenen rekonstruierten Elementgehalte werden mit den entsprechenden quantitativen Ergebnissen aus der Röntgenanalyse mit Elektronenanregung (REM-EDX) und qualitativen Ergebnissen aus der Laserablation-ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) verglichen.

2 Bedeutung von Referenzmaterialien

Überall wo quantitative Bestimmungen von Stoffen mit relativen Messverfahren durchgeführt werden, ist der Einsatz von Referenzmaterialien unerlässlich. Nur wenige analytische Verfahren, wie beispielsweise die Gravimetrie, die Volumetrie und die Coulometrie, zählen zu den Absolut-Bestimmungsmethoden, bei denen zwischen dem Analyten und der gemessenen physikalischen Größe, wie z.B. der Masse, dem Volumen oder der Ladung, ein fester und bekannter Zusammenhang, häufig in Form eines Faktors, besteht. Viele der heutzutage routinemäßig verwendeten Analysenverfahren erlauben dagegen nur eine quantitative Bestimmung eines Analyten mit Hilfe von Kalibrierstandards, die den Analyten in einer bekannten Menge enthalten. Mit den Kalibrierstandards wird ein Zusammenhang zwischen der Größe des Messsignals und der Analytkonzentration hergestellt. Aus diesen Daten kann eine Kalibrierkurve bzw. eine Kalibrierfunktion erhalten werden, die schließlich eine Berechnung von unbekanntem Probengehalt aus den entsprechenden Messsignalen erlaubt (Cammann, 2001). Die Zuverlässigkeit und Richtigkeit von Messergebnissen hängt daher von der Verfügbarkeit, der Güte und der Stabilität von geeigneten Kalibrierstandards ab. Als Kalibrierstandards können Referenzmaterialien und zertifizierte Referenzmaterialien verwendet werden. Nicht nur Elementgehalte können in Referenzmaterialien als Bezugswerte dienen, auch die Größe bestimmter physikalischer Eigenschaften, wie z.B. elektrische oder Wärmeleitfähigkeit, kann durch ein Referenzmaterial vorgegeben werden. Die offizielle Definition von Referenzmaterialien wird durch den ISO-Leitfaden 30 gegeben.

Referenzmaterial: „Material oder Substanz von ausreichender Homogenität, von dem bzw. der ein oder mehrere Merkmalswerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können.“ (ISO-Leitfaden 30, 1996)

Zertifiziertes Referenzmaterial: „Referenzmaterial mit einem Zertifikat, in dem unter Angabe der Unsicherheit und des zugehörigen Vertrauensniveaus ein oder mehrere Merkmalswerte mit Hilfe eines Ermittlungsverfahrens zertifiziert sind, das die Rückverfolgbarkeit der Werte auf eine genaue Realisierung der Einheit ermöglicht.“ (ISO-Leitfaden 30, 1996)

Die entscheidenden Parameter, welche sowohl ein Referenzmaterial (RM) als auch ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) kennzeichnen, sind seine Homogenität und seine Beständigkeit. Ein Referenzmaterial kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Zur Eignung als Referenzmaterial muss ein Material oder eine Substanz genau bestimmte physikalische, chemische, biologische oder technologische Merkmalswerte besitzen, die für seine Verwendung als Kalibrierstandard von Bedeutung sind. Das kann zum Beispiel die Konzentration eines bestimmten Elements in metallischen, keramischen oder polymeren Materialien oder die Konzentration von organischen Toxinen in Lebensmittelproben sein.

Der für die Analyse wichtige Merkmalswert muss über das Referenzmaterial homogen verteilt bzw. einheitlich in Bezug auf Struktur und Zusammensetzung sein. Konkret bedeutet das, dass bei der Entnahme von Stichproben bestimmter Größe aus einer charakterisierten Charge der Merkmalswert innerhalb der angegebenen Unsicherheitsgrenzen übereinstimmt. Zudem muss ein Referenzmaterial den angegebenen Merkmalswert unter definierten Lagerbedingungen über eine bestimmte Zeit in festgelegten Grenzen beibehalten.

Weitere Definitionen und Bedingungen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien und ihrer Zertifizierung sowie Anforderungen an die Hersteller von Referenzmaterialien werden in den ISO-Leitfäden 31-35 gegeben (ISO-Guide 31, 2000), (ISO-Guide 32, 1997), (ISO-Guide 33, 2000), (ISO-Guide 34, 2000), (ISO-Guide 35, 2006).

Referenzmaterialien müssen immer auf die mit einem bestimmten Analyseverfahren zu untersuchende Probe abgestimmt sein. Zunächst müssen der Aggregatzustand von Untersuchungsobjekt und Referenzmaterial und darüber hinaus auch die Matrix übereinstimmen. Soll beispielsweise eine Metalllegierung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht und ihre Bestandteile quantifiziert werden, müssen die zur Kalibration verwendeten Standards eine ähnliche Zusammensetzung haben wie die Metalllegierung. Es müssen also die gleichen Elemente in vergleichbaren Massenanteilen in den Standards vorhanden sein wie in der Probe. Der Grund hierfür liegt in dem Auftreten von Matrixeffekten oder Interferenzen, d.h. dem Einfluss von Begleitsubstanzen der Probe auf das Messsignal des Analyten. Im Fall von Metalllegierungen ist der Hauptbestandteil eine störende Begleitsubstanz, wenn man einen Neben- oder Spurenbestandteil untersuchen möchte, das gleiche gilt natürlich auch umgekehrt. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden Matrixeffekte besonders durch Sekundäranregung und Absorption der Strahlung von leichten durch schwere Elemente verursacht. Um die Einflüsse solcher Effekte auf das Messsignal und

damit auf die Quantifizierung zu minimieren, müssen matrixangepasste Standards verwendet werden, die dem Messobjekt so ähnlich wie möglich sind. Aufgrund von unbegrenzten Möglichkeiten von Probenzusammensetzungen sind im Prinzip für jedes Analysenproblem abgestimmte Standards erforderlich, so dass ein großer Bedarf an Referenzmaterialien besteht.

In Deutschland wurden die ersten Referenzmaterialien im Jahr 1912 von der Vorgängerinstitution der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Stahl hergestellt. Inzwischen werden von der BAM etwa 300 Referenzmaterialien mit unterschiedlichen Anwendungsbereichen angeboten. Die BAM kooperiert bei der Herstellung und Prüfung von Referenzmaterialien mit regionalen Materialprüfinstituten, mit der Industrie und qualifizierten Laboratorien. Neben der BAM sind in Europa das Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Belgien und das Laboratory of the Government Chemist (LGC) in Großbritannien namhafte Einrichtungen für die Entwicklung, die Zertifizierung und den Vertrieb von Referenzmaterialien. Weltweit spielt das National Institute of Standards and Technology (NIST) eine wichtige Rolle als Referenzmaterialproduzent.

Bei der Entwicklung neuer Referenzmaterialien spielen die Präparationstechnik, die Charakterisierung, die Kontrolle z.B. der Haltbarkeitsdauer, die Dokumentation und Zertifizierung und der Vertrieb eine gleichermaßen wichtige Rolle. Mit diesen Faktoren sind normalerweise Kosten verbunden, wobei der größte Anteil entgegen allgemeiner Annahmen nicht im einmaligen Entwicklungs- und Zertifizierungsprozess sondern in den fortlaufend anfallenden Fixkosten wie Vertriebskosten und Kosten zur Haltbarkeitskontrolle besteht. Diese Überlegungen gelten allerdings nur für die Produktion größerer Chargen (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010), (Pauwels, et al., 2001). Werden Referenzmaterialien auf Anforderung für einen speziellen Kundenwunsch entwickelt und somit nur in Einzelstücken angefertigt, stellen die Entwicklungs- bzw. die „Know-how“-Kosten den größten Anteil dar.

Über die Verwendung als Kalibrierstandards für Messgeräte hinaus werden Referenzmaterialien für die Entwicklung und Validierung von Messverfahren, zur ständigen Qualitätskontrolle, zur Ermittlung von Messunsicherheiten, zur Definition von Messskalen, zur Vergleichsmessung zwischen Laboratorien für ihren Kompetenznachweis sowie auch zur qualitativen Analyse genutzt (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010).

In den Abschnitten 2.1 und 2.2 sollen einige von unabhängigen Forschergruppen auf unterschiedlichen Ansätzen basierende Methoden zur Herstellung von polymeren Referenzmaterialien als Vollkörper und als dünne Schichten überwiegend für röntgenanalytische Verfahren vorgestellt werden.

2.1 Referenzmaterialien mit polymerer Matrix

Die Anwendungen für Referenzmaterialien mit polymerer Matrix können sehr verschiedene Hintergründe haben. Die Elementanalyse in der Polymerindustrie stellt dabei den größten Anteil dar, denn polymere Werkstoffe finden sich in fast allen Bereichen der modernen Technik und des Alltags. So werden sie als Verpackungsmaterialien, Dichtungsmassen, Reifen und elektronische Bauteile auf der einen Seite sowie Spielzeuge, Haushaltsgeräte und -gegenstände, Elektronikgeräte sowie Baumaterialien auf der anderen Seite verwendet. Bei der Entwicklung, Produktions- und Qualitätskontrolle derartiger Produkte müssen mehr als 60 Elemente identifiziert und quantifiziert werden. Die Elemente kommen als Additive, die eine bestimmte Produkteigenschaft hervorrufen sollen, als katalytische Rückstände oder als Verunreinigungen in Konzentrationen von einigen Prozent bis ng/kg in der polymeren Matrix vor (Quevauviller, 2001). Um diese immense Aufgabe zu bewältigen, kommen bevorzugt festkörperanalytische Methoden in Frage, die eine zeit- und ressourcensparende Untersuchung ohne vorhergehenden nasschemischen Aufschluss sowie eine zerstörungsfreie Analyse der Probe erlauben. Dabei haben die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) eine besondere Bedeutung erlangt. Hieraus resultiert wiederum ein erhöhter Bedarf an angepassten Kalibrationsstandards auf polymerer Basis. Auch die EG-Richtlinien 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS „Restriction on use of certain Hazardous Substances“) und 2002/96/EG zur Reduktion des Abfalls aus Elektro- und Elektronikgeräten (WEEE „Waste Electrical and Electronic Equipment“) tragen zum erhöhten Bedarf an polymeren Referenzmaterialien bei. Gemäß dieser Richtlinien sind die Gehalte der toxischen oder umweltgefährdenden Elemente Blei, Quecksilber, Chrom und Brom in Form von polybromierten Biphenylen und polybromierten Diphenylethern auf 1000 mg/kg und von Cadmium auf 100 mg/kg zu beschränken (Pauwels, et al., 1994).

Vor diesem Hintergrund wurden von verschiedenen Forschergruppen Referenzmaterialien mit polymerer Matrix entwickelt. Bereits im Jahr 1994 wurden von Pauwels et al. Referenzmaterialien zur Bestimmung von Cd in Polyethylen zertifiziert (Pauwels, et al., 1994). Im Auftrag des Verbands der Automobilindustrie e.V. wurden die Cd-Massenanteile sowie die Homogenität der Cd-Verteilung in vier durch Cd-Pigmente verschieden gefärbten Kunststoffen im Bereich von 40-400 mg/kg über Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie und Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie überprüft. Die Kunststoffe wurden von der damaligen BASF Lacke und Farben AG zur Verfügung gestellt, es erfolgte also keine Entwicklung und Herstellung von Referenzmaterialien aus verschiedenen Mischungskomponenten sondern es wurden fertige Produkte zertifiziert. Lediglich eine Homogenisierung des als Drahtkorn vorliegenden Materials wurde in einem Turbular-Mischer vorgenommen. Die Standards mit vier unterschiedlichen Massenanteilen an Cd wurden vor dem Hintergrund der EG-Richtlinie 91/338/EEC zum Verbot von Cadmiumpigmenten für die Einfärbung von Lacken und Kunststoffen und von Cadmium als Stabilisator oder zum Korrosionsschutz auf den Markt gebracht.

Von Lamberty et al. (Lamberty, et al., 2001) wurden nach Vorversuchen (van Borm, et al., 1999) zertifizierte Referenzmaterialien aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) mit Verbindungen der Elemente As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb und S in Hinsicht auf die Umsetzung der EG-Richtlinie 94/62/EC zu Verpackungen und Verpackungsabfall hergestellt. Polyethylen stellt eine repräsentative Matrix dar, da etwa 48% aller produzierten Polymerprodukte daraus bestehen. Als Additive wurden die Sulfide, Sulfate, Chromate und Oxide der Elemente sowie mit Cl und Br substituierte Phthalocyanine in Pulver-Form mit mittleren Partikeldurchmessern $< 1 \mu\text{m}$ mit Hilfe einer Mühle in das HDPE Lupolen K 1800S eingemischt und anschließend bei erhöhter Temperatur extrudiert. Die erhaltene Mischung wurde anschließend nochmals mit dem HDPE-Granulat „verdünnt“ und wiederum extrudiert. Nach der Granulierung des Materials wurde es in einem Turbular-Mischer homogenisiert und das Granulat in 100 g-Einheiten in Glasflaschen verpackt. Außer TiO_2 als Weißpigment wurden keine weiteren Stabilisatoren oder Verarbeitungshilfsmittel hinzugefügt. Die Homogenitätsuntersuchungen wurden mit Röntgenfluoreszenzanalyse, Synchrotron-Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Kempnaers, et al., 2001) und mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt, während für die Elementkonzentrationsbestimmung hauptsächlich die ICP-Massenspektrometrie, die ICP-Optische Emissions-

spektroskopie, die Neutronenaktivierungsanalyse sowie weitere spektroskopische Methoden eingesetzt wurden. Die Massenanteile der Elemente lagen zwischen 25 und 1000 mg/kg bei einem der beiden zertifizierten Referenzmaterialien und zwischen 3 und 100 mg/kg bei dem anderen.

Ein ähnlicher Ansatz wurde von Mans et al. (Mans, et al., 2007), (Mans, et al., 2009) verfolgt. Auf Basis eines Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymers, welches gewöhnlich als Matrix für Gehäuse von Elektronikprodukten verwendet wird, wurden Referenzmaterialien mit Oxiden der Elemente Cd, Cr und Hg, dem Stearat von Pb sowie einem polybromierten Diphenylether als Analyten hergestellt. Die mit einem Dispergieradditiv angemischten Füllstoffe wurden mit dem granulierten Polymer wiederholt extrudiert. Mit Hilfe einer Spritzgussvorrichtung wurde das erhaltene Granulat zu zylinderförmigen Körpern, sogenannten Pucks, verarbeitet. Nach diesem Verfahren wurden Kalibrationsstandards mit verschiedenen Elementkonzentrationen im Bereich von 10-1300 mg/kg hergestellt, wobei die Elementkonzentrationen mit ICP-Optischer Emissionsspektroskopie und Neutronenaktivierungsanalyse im Fall von Brom bestimmt wurden. Sowohl die Vollkörper als auch die Granulate wurden als Kalibrationsstandards für die RoHS/WEEE-Analytik mit Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet. Das Herstellungsverfahren der Granulate sowie der Pucks wurde patentiert (Kreyenschmidt, et al., 2005).

In einer weiteren Arbeit wurde die Homogenität von polymeren Kalibrationsmaterialien in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Füllstoffe mittels Laserablation-ICP-Massenspektrometrie untersucht (Simons, et al., 2008), (Simons, et al., 2010). Zu diesem Zweck wurden verschiedene anorganische und organische Blei- und Bromverbindungen in einer Konzentration von 1000 µg/g in ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer durch Extrusion eingemischt, die erhaltenen Granulate zu Vollkörpern gepresst und anschließend die Homogenität der Elementverteilung verglichen. Eingesetzt wurden Bleiacetat und -stearat sowie Decabromdiphenylether als organische und Bleioxid und -chromat sowie Silberbromid als anorganische Verbindungen. Durch die lateral hochaufgelösten Untersuchungen mit Laserablation-ICP-Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass die organischen Verbindungen besser in die polymere Matrix eingemischt werden konnten als die anorganischen. Lediglich für PbO konnte durch Verkleinerung der Partikelgröße die Homogenität nach mehrfacher Extrusion gesteigert werden.

Von Nakano und Nakamura (Nakano, et al., 2003) wurden Kalibrierstandards für die Bestimmung von V, Cr, Co, Ni, Ge und Sb in PET-Trinkwasserflaschen sowie in verschiedenen Haushaltsgegenständen aus Kunststoff verwendet. Als polymere Matrix wurden ein Polyester- und ein Polyurethanharz eingesetzt, in die die in Xylol gelösten organometallischen Verbindungen, überwiegend Acetylacetonate, zusammen mit einem Härter gegeben wurden, nur Sb wurde als Chlorid eingesetzt. Nach kurzem Rühren wurde die Mischung in eine Aluminium-Form auf ein Glassubstrat gegossen und bei Raumtemperatur ausgehärtet, so dass Scheiben mit mehreren Zentimetern Durchmesser und einigen Millimetern Dicke erhalten wurden. Die Homogenität der Elementverteilung wurde über Mappings mit Röntgenfluoreszenzanalyse kontrolliert. Für jedes Element wurden Kalibrationskurven mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalysegerät aufgenommen und über die Kalibrierfunktionen die Elementkonzentrationen in den Kunststoffproben ermittelt. Zum Vergleich wurden die Konzentrationen auch über die Fundamentalparametermethode berechnet und mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

2.2 Polymerschichten als Referenzmaterialien

Polymere Schichtsysteme besitzen eine große Bedeutung vor allem bei der optischen Verzierung von vielerlei Gegenständen, mit denen der Mensch sich gerne umgibt und mit denen er alltäglich umgeht. Farbige oder mit anderen speziellen Effekten ausgestattete Beschichtungen werden z.B. auf Autos, Möbel, Spielwaren und andere dekorative Artikel aufgebracht, um ihre ästhetische Wirkung zu verbessern, aber häufig haben sie gleichzeitig eine Schutzfunktion. Da die optische Wirkung von der Konzentration und der Verteilung der enthaltenen Pigmente und Füllstoffe abhängt, gilt es, diese bereits im Herstellungsprozess zu kontrollieren. Auch aus gesundheitlichen Aspekten ist eine Analyse verzierender Beschichtungen von Bedeutung, denn sie enthalten – trotz gesetzlicher Restriktionen – bei mangelhafter Qualität teilweise toxische Elemente wie Cd, Pb oder Cr. Aufgrund des häufig intensiven Kontakts zum kindlichen Organismus, ist dieser Aspekt gerade bei Spielzeugen wichtig. Um beispielsweise den Anforderungen der EG-Richtlinie 88/378/EEC zur Sicherheit von Spielzeugen gerecht zu werden, muss der Gehalt an toxischen Elementen in

Spielzeugbeschichtungen in der Qualitätskontrolle der Produktion gemessen werden, um sie, falls nötig, rechtzeitig vom Markt nehmen zu können.

Auch aus forensischer und archäometrischer Sicht ist die Analyse von polymeren Schichtsystemen häufig notwendig. So können mit Hilfe der Untersuchung von Lacksplittern nach Verkehrsunfällen die möglichen beteiligten Fahrzeugmodelle anhand der in den einzelnen Lackschichten enthaltenen Elemente und deren Konzentration ermittelt werden. Gemälde oder Verzierungen auf kunsthistorischen Objekten bestehen meist aus mehreren Malschichten, deren Zusammensetzung aus Pigmenten, Farb- und Füllstoffen charakteristisch für eine bestimmte Epoche, eine Region oder sogar einen Künstler sein kann. Die Analyse des Schichtaufbaus und der Schichtzusammensetzung kann daher Informationen zu Herkunft und Echtheit eines Werkes liefern und zudem Hinweise für die Restauration geben.

Bei der Aufklärung von forensischen und archäometrischen Fragestellungen stehen jedoch nur sehr begrenzte Probenmengen zur Verfügung oder das zu untersuchende Objekt darf nicht beprobt werden, so dass hier die Röntgenfluoreszenzanalyse als eines von den wenigen in Frage kommenden zerstörungsfreien Analyseverfahren prädestiniert ist. Unabhängig davon wäre die Probenahme aus einzelnen Schichten eines Schichtsystems schwierig, da die Schichten häufig nicht sauber voneinander trennbar sind. Daher ist zur Analyse eine lateral oder räumlich hochauflösende Technik erforderlich. Für die Aufklärung derartiger analytischer Fragestellungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse sind der Probe möglichst ähnliche Standards mit bekannter Konzentration und homogener Verteilung der interessierenden Elemente sowie bekannter und konstanter Schichtdicke nötig.

Für die Herstellung von Schichtstandards für unterschiedliche Anwendungen gibt es verschiedene Ansätze. Zur Umsetzung der EG-Richtlinie 88/378/EEC wurden von Roper et al. (Roper, et al., 2000), (Quevauviller, 2001) polymere Referenzmaterialien aus Lacken und Pigmenten hergestellt, wobei die Pigmente die in der Richtlinie beschränkten Elemente Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg und Se als Verbindungen enthielten. Auf eine Normalstahl-Platte wurde ein mit dem Pigment verschnittener Alkydharz-Basislack direkt nach der Mischungsherstellung in einer Einzelschicht durch Sprühen appliziert. Darüber hinaus wurden aus dem gleichen Material Farbflocken als Referenzmaterialien hergestellt. Die Homogenitätsmessungen wurden an Stichproben von je 0,5 g Material nach Totalaufschluss mit einem ICP-Massenspektrometer durchgeführt. Die bei der Zertifizierung eingesetzten Methoden umfassten u.a. verschiedene atomabsorptions- und -emissionsspektroskopische

sowie massenspektrometrische Techniken. Für die Alkydharzschichten lagen die Elementkonzentrationen zwischen 23 und 430 mg/kg, während sie sich bei den Farbflocken zwischen 9 und 105 mg/kg befanden.

Von Billiet (Billiet, et al., 1980) wurden Multielement-Filmstandards abgestimmt auf die Analyse von atmosphärischen Aerosolen hergestellt, die häufig als dünne Schichten auf Filtern gesammelt werden. In eine 3%ige wässrige Methylcellulose-Lösung wurden einige Milliliter einer salzsauren oder wässrigen Standardlösung mit bis zu 12 Elementen, hauptsächlich Metalle von Na bis Pb, sowie das gleiche Volumen einer ^{24}Na -Tracer Lösung gegeben und unter Rühren eine homogene Mischung hergestellt. Mit Hilfe eines automatischen Dispensers für die Dünnschichtchromatographie wurde die Mischung auf Glasplatten verteilt. Die Nassfilmdicke reduzierte sich nach dem Trocknen von 300-500 μm auf 5-10 μm . Zur Untersuchung der Homogenität der Elementverteilung wurde die ^{24}Na -Aktivität mit Hilfe eines NaI(Tl)-Detektors gemessen und anschließend die ^{24}Na -Masse pro Fläche und daraus wiederum die Masse der jeweiligen Elemente pro Fläche berechnet. Überprüft wurden die Elementkonzentrationen mit Neutronenaktivierungsanalyse und ICP-Optischer Emissionsspektroskopie, sie lagen zwischen 0,5 und 37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die eingesetzten Elementkonzentrationen waren allerdings limitiert, da eine Überladung der Polymerlösung zur Ausfällung und damit zur Bildung von Kristallen des Elementstandards in der Mischung führte. Verwendet wurden die Standards zur Kontrolle von empirischen Absorptionskorrekturfaktoren bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse.

Pavel und Frey (Pavel, et al., 1983) haben in Anlehnung an die Arbeit von Billiet ebenfalls Filmstandards für den Einsatz in der Umweltanalytik mit Röntgenfluoreszenzanalyse hergestellt. Als polymere Matrix wurde Gelatine gewählt. Sie besitzt im Gegensatz zur Methylcellulose durch ihre chelatbildenden Eigenschaften eine erhöhte Aufnahmekapazität für Metalle. Eine wässrige Gelatinelösung wurde mit salz- oder salpetersauren Standardlösungen der gewünschten Elemente (Pb, Zn, Cr, Ti, Cd, K, P und Si) sowie mit einem wasserlöslichen Farbstoff versetzt und die Mischung mit Hilfe einer Vollpipette auf eine Polyesterfolie mit Stahlplatte als festem Untergrund aufgetragen. Der Farbstoff diente dabei zur Kontrolle einer gleichmäßigen Flächenverteilung der Lösung. Auf einer Sterilbank erfolgte die Trocknung der Filme, die eine Dicke von 3-20 μm erreichten. Zur Überprüfung der Homogenität der Elementverteilung wurden einige Lösungen vor Herstellung der Filme mit Radiotracer-Lösungen versetzt und die getrockneten Filme anschließend durch

Szintillationsmessungen des Gamma-Zerfalls untersucht. Die Elementkonzentrationen wurden nach Aufschluss mit Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie und mit Photometrie bestimmt. Sie wurden als Masse pro Fläche angegeben und lagen bei 0,4-2,5 mg/cm². Angewendet wurden die Dünnfilm-Kalibrationsstandards für die Bestimmung von Elementgehalten in Stäuben und Aerosolen auf Filtern.

Auch von Dzubay (Dzubay, et al., 1987) wurden polymere Filmstandards für die Bestimmung von bis zu 18 Metallen zwischen Ti und Pb in Aerosolpartikel-Proben mit Röntgenfluoreszenzanalyse hergestellt. Als polymere Matrix wurden hier Celluloseacetopropionat und -butyrat verwendet. Die Metalle wurden als organometallische Verbindungen, zumeist als Acetylacetonate, eingesetzt. Nach der Auflösung der Ausgangsstoffe in organischen Lösungsmitteln wurden die Mischungen mit Hilfe von Magnetrührern für mehrere Tage gerührt und anschließend noch einmal für einige Tage durch Schwenken und Rotieren der Kolben mit den Lösungen homogenisiert. In jeder Lösung waren nur zwei Elemente enthalten, sie wurden so gewählt, dass ihre Röntgenfluoreszenzlinien sich nicht überlagern. Aus den Lösungen wurden auf einer motorbetriebenen Platte mit einer fixierten Klinge Filme mit Dicken zwischen 230 und 500 µm gegossen und unter Vakuum in einem Reinraum getrocknet. Die Trockenfilmdicken lagen bei 20-30 µm und die Elementkonzentrationen bei 2-9 µg/cm². Mit verschiedenen Analysemethoden, darunter Neutronenaktivierungsanalyse, atomabsorptions- und emissionsspektroskopische Verfahren und überwiegend Röntgenfluoreszenzanalyse, wurden die Elementkonzentrationen in den Proben gemessen, wobei bei der RFA die Quantifizierung mit Hilfe von über Vakuumabscheidung erzeugten Metallfilmen erfolgte. Die Homogenität der Elementverteilung wurde überprüft, indem an 26 zufällig ausgesuchten Proben jedes Filmtyps die Fluoreszenzintensitäten mit RFA gemessen und deren Standardabweichung berechnet wurde.

Ein anderer Ansatz zur Herstellung von Schichtstandards mit leichter Matrix für die Analyse von Staubpartikeln in der Luft stammt von Iwatsuki (Iwatsuki, et al., 1997). Als Matrix kam hier kein Polymer sondern Aktivkohle-Pulver zum Einsatz. Auf einem PTFE-Membranfilter wurden einige Milligramm des Aktivkohle-Pulvers mit unterschiedlichen Mengen von Standardlösungen der Elemente Si bis Pb und einem grenzflächenaktiven Additiv benetzt und im Luftstrom dispergiert. Nach der Trocknung mit Infrarotstrahlung wurde die Aktivkohleschicht mit einer Polycarbonat-Dichlormethan-Lösung behandelt und verfestigt.

Die Elementgehalte wurden mit ICP-Atomemissionsspektroskopie überprüft. Mit Hilfe der über Röntgenfluoreszenzanalyse erstellten Kalibrationsgeraden konnten die Elementkonzentrationen in auf Filtern gesammelten Schwebeteilchen aus der Luft bestimmt werden, Vergleichsmessungen erfolgten mit Neutronenaktivierungsanalyse.

Alle hier vorgestellten Präparationsmethoden für polymere Schichtstandards zielten auf die Erzeugung von Einzelschichten ab. Für die Herstellung von Multischichtsystemen wären die beschriebenen Ansätze kaum geeignet, da die Schichten zum größten Teil auf in Wasser oder organischen Lösungsmitteln löslichen, physikalisch härtenden Polymeren bestehen. Bei der Applikation weiterer Schichten könnte sich durch die frisch aufgetragene Lösung die darunterliegende Schicht lösen, woraus eine Vermischung der Elemente aus den unterschiedlichen Schichten und variierende Schichtdicken resultieren könnte. Durch Verwendung von chemisch härtenden Polymeren kann dieses Problem umgangen werden. Die Entwicklung von entsprechenden Präparationsmethoden für polymere Schichtsysteme wird in Kapitel 4 und 5 ausführlich dargestellt.

2.3 Verfügbarkeit von polymeren Referenzmaterialien

Wie schon in Abschnitt 2 beschrieben, beschäftigen sich verschiedene Einrichtungen in Europa und weltweit mit der Entwicklung, Herstellung und dem Vertrieb von Referenzmaterialien. So können bei der BAM, beim IRMM, LGC und NIST zertifizierte Referenzmaterialien erworben werden. Einige der unter Abschnitt 2.1 und 2.2 beschriebenen Standards sind bei diesen Einrichtungen erhältlich.

Die von Lamberty et al. (Lamberty, et al., 2001) entwickelten Referenzmaterialien BCR-680 und BCR-681 waren von 2001 an beim IRMM erhältlich und wurden 2004 in ERM-EC680 und ERM-EC681 umbenannt. Fortan wurde als Matrix Polyethylen niedriger Dichte verwendet und zusätzlich Sb als Analyt mit aufgenommen. Da 2006 aufgrund der hohen Nachfrage die Vorräte der beiden Referenzmaterialien aufgebraucht waren, wurden zwei neue Chargen produziert, die heute beim IRMM unter den Namen ERM-EC680k und ERM-EC681k als Granulate erworben werden können, wobei der Preis für eine 100 g-Einheit 120,00 Euro beträgt (Stand: August 2010). Die zertifizierten Massenanteile für As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S und Sb liegen zwischen 4,1 und 102,2 mg/kg. Für Zn und Sn wurden zusätzlich Richtwerte angegeben (Institute for Reference Materials and Measurements, 2010), (Institute

for Reference Materials and Measurements, 2007). Auch die auf Initiative des Verbands der Automobilindustrie e.V. zertifizierten Cd-Referenzmaterialien sind beim IRMM unter den Namen VDA-001 bis VDA-004 erhältlich. Ein Set aus vier Flaschen kostet dort 270,00 Euro (Institute for Reference Materials and Measurements, 2010).

Ein nach Mans, Kreyenschmidt und Simons hergestelltes Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer mit einigen in der RoHS-Richtlinie limitierten Elementen ist als zertifiziertes Referenzmaterial unter dem Namen BAM H010 bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung erhältlich (Mans, et al., 2007), (Mans, et al., 2009), (Kreyenschmidt, et al., 2005), (Simons, et al., 2008). Die bei 93-479 $\mu\text{g/g}$ liegenden Massenanteile von Pb, Br, Cd und Cr sind zertifiziert, während der entsprechende Wert für Hg aufgrund seiner Instabilität nur als informative Angabe vorliegt. Das Referenzmaterial kann als Granulat oder als zylinderförmiger Körper (Puck) erworben werden. Der Preis für 100 g Granulat liegt bei 250,00 Euro und für einen Puck bei je 100,00 Euro (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010).

Vom Laboratory of the Government Chemist (LGC) werden polymere Referenzmaterialien unterschiedlicher Produzenten, u.a. des IRMM, des National Metrology Institute of Japan (NMIJ) und der Japan Society for Analytical Chemistry (JSAC), angeboten. Die Polymere auf Basis von Polyethylen, Polyester oder Acrylnitril-Butadien-Styrol beinhalten eines oder mehrere der Elemente As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S und Sb und sind als Granulate oder Scheiben verfügbar (LGC Standards, 2008/2009).

Auch beim National Institute for Standards and Technology (NIST) gehört ein polymeres Referenzmaterial unter dem Namen SRM 2855 mit verschiedenen Additiven zur Produktpalette der Standards. Die Materialien basieren auf Polyethylen niedriger und hoher Dichte mit zertifizierten Massenanteilen an Na, P, S, Ca, Ti, Cr und Zn im Bereich von 2,4-807 mg/kg. Cr wurde nicht absichtlich in das Polymer gemischt, es stammt aus dem Kontakt des Polymers mit dem Polymerisationskatalysator. Die Massenanteile von Br, Cd, Hg und Pb mit weniger als 3 mg/kg werden lediglich als informative Werte angegeben (National Institute for Standards and Technology, 2009). Zudem sind im Bereich der Referenzmaterialien für kriminaltechnische Fragestellungen die Lackfilmstandards SRM 2570-2576 mit definiertem Pb-Gehalt von 0,3-3,5 mg/cm^2 erhältlich (National Institute for Standards and Technology, 2010).

Die von Roper et al. (Quevauviller, 2001), (Roper, et al., 2000) entwickelten Schichtstandards CRM 620 und 623 aus Alkydharz mit anorganischen Pigmenten sind beim IRMM nicht mehr erhältlich.

Aus dem Angebot von BAM, IRMM, LGC und NIST ist ersichtlich, dass die Auswahl von polymeren Referenzmaterialien mit anorganischen Additiven als Analyten recht begrenzt ist. Polymere Schichtmaterialien aus einzelnen oder mehreren dünnen Schichten sind bei diesen Anbietern überhaupt nicht verfügbar. Da der Bedarf an polymeren Multischichtstandards für verschiedenste Anwendungen jedoch besteht, sind die Nutzer darauf angewiesen, polymere Kalibrierstandards auf ihr jeweiliges Analyseproblem zugeschnitten für den eigenen Bedarf herzustellen.

Alternativ zur Verwendung von Referenzmaterialien besteht speziell im Fall der Röntgenfluoreszenzanalyse die Möglichkeit zur referenzfreien Quantifizierung. Sie wird möglich durch die Kenntnis von instrumentellen und fundamentalen atomaren Parametern. Zu den instrumentellen Parametern gehören die Energie der eingehenden monochromatischen Strahlung, die Strahlgeometrie, der Detektionswinkel sowie die Eigenschaften des Detektors. Bei der Fundamental-Parameter-Methode werden alle atomaren Vorgänge bei der Anregung mit Röntgenstrahlung, der Selbstabsorption und der Sekundäranregung berücksichtigt. Mit der Kenntnis aller Parameter können mit Hilfe von theoretischen Berechnungen die im Röntgenspektrum einer Probe vorkommenden Bestandteile quantifiziert werden. Die besten Ergebnisse mit den geringsten Unsicherheiten im Bereich von 5-7% liefert die referenzfreie Röntgenfluoreszenzanalyse bei dünnen Schichten leichter Matrix mit ein bis zwei enthaltenen Elementen. Um die referenzfreie Quantifizierung zu verbessern und auf weitere Probensysteme zu erweitern, müssen die aus den Rekonstruktionsalgorithmen erhaltenen Ergebnisse mit den Werten gut charakterisierter Referenzmaterialien verglichen werden. Auf diese Weise können auch die tabellierten fundamentalen Atomparameter wie z.B. der Massenabsorptionskoeffizient und die Fluoreszenzausbeute präzisiert und ihre mathematische Einbindung in die Rekonstruktionsalgorithmen verbessert werden. Zunächst ist also auch die referenzfreie Röntgenfluoreszenzanalyse auf die Verwendung von geeigneten Referenzmaterialien angewiesen (Beckhoff, 2008), (Beckhoff, et al., 2008).

3 Theoretische Grundlagen der verwendeten Analyseverfahren

In den folgenden Unterkapiteln sollen alle zur Charakterisierung der Ausgangsmischungen aus polymerer Matrix und Analytverbindung sowie der daraus hergestellten hausinternen polymeren Schichtreferenzmaterialien angewendeten Analyseverfahren vorgestellt werden. Die röntgenspektroskopischen Verfahren wurden vornehmlich zur Untersuchung der Homogenität der Analytverteilung in der Matrix verwendet, während die ICP-Optische Emissionsspektroskopie zur Kontrolle des tatsächlichen Analytmassenanteils in der Matrix diente. Für die Untersuchung der Partikelgrößen der Analytverbindungen in der flüssigen Lackmatrix wurden die Ultraschallspektroskopie sowie die statische Lichtstreuung verwendet. Zur Messung der Schichtdicken sowie der optischen Beurteilung der Mischungsgüte wurde die Lichtmikroskopie eingesetzt, deren theoretische Grundlagen allerdings vorausgesetzt und daher an dieser Stelle nicht erläutert werden. Zudem werden die Grundlagen der Laserablation-ICP-Massenspektrometrie und der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse beschrieben, die zur Charakterisierung der Autolacke als Anwendungsbeispiele für polymere Schichtsysteme dienen.

Am Ende des Kapitels 3 wird ausführlich auf die Anwendungsverfahren für die polymeren Schichtstandards – die 3D Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse und die 3D Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie – eingegangen. Dort wird noch einmal der Hintergrund für die Notwendigkeit von polymeren Schichtreferenzmaterialien sowie die Anforderungen an diese verdeutlicht.

3.1 Röntgenspektroskopische Verfahren

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 0,02 nm und 2 nm bzw. mit Energien zwischen 0,6 keV und 60 keV. Im elektromagnetischen Strahlungsspektrum ist die Röntgenstrahlung zwischen ultraviolettem Licht und Gammastrahlung angesiedelt. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in etwa der Entfernung innerer, kernnaher Elektronen eines Atoms entspricht, tritt sie mit diesen in Wechselwirkung, so dass man sich die daraus resultierenden Effekte wie z.B. Emission von Fluoreszenzstrahlung für elementanalytische Methoden zunutze machen kann.

3.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenstrahlung kann auf drei verschiedene Arten mit Materie wechselwirken. Als Compton-Streuung bezeichnet man die Rückstreuung der Röntgenstrahlung mit Energieverlust der Strahlung, während die sogenannte Rayleigh-Strahlung durch einen elastischen Stoß verursacht wird. Sie kann bei Stoffen mit kristalliner Struktur zu einem Beugungsmuster führen, welches zur Identifizierung der Kristallstruktur und -zusammensetzung genutzt werden kann. Die dritte Wechselwirkungsart ist die photoelektrische Absorption, als deren Folge unter anderem Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert wird. Die Auftragung der Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung als Funktion ihrer Energie wird als Röntgenspektrum bezeichnet.

Durch die Wechselwirkungsprozesse wird die Intensität I_0 der einfallenden Röntgenstrahlung mit zunehmender Dicke d des bestrahlten Materials exponentiell auf eine Intensität I abgeschwächt (Gleichung (1)). Das Ausmaß der Abschwächung hängt dabei vom Schwächungskoeffizienten μ ab, der in der Regel auf die Masseneinheit bezogen ist.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \quad (1)$$

Der Schwächungskoeffizient setzt sich aus den Anteilen des photoelektrischen Effekts, der Compton- und der Rayleigh-Streuung zusammen. Er hängt von der Elementzusammensetzung der bestrahlten Materie sowie der Strahlungsenergie ab. Mit zunehmender Strahlungsenergie sinkt der Schwächungskoeffizient ab. In seinem Verlauf befinden sich bei bestimmten Energien Sprünge, die sogenannten Absorptionskanten (Abb. 3-1).

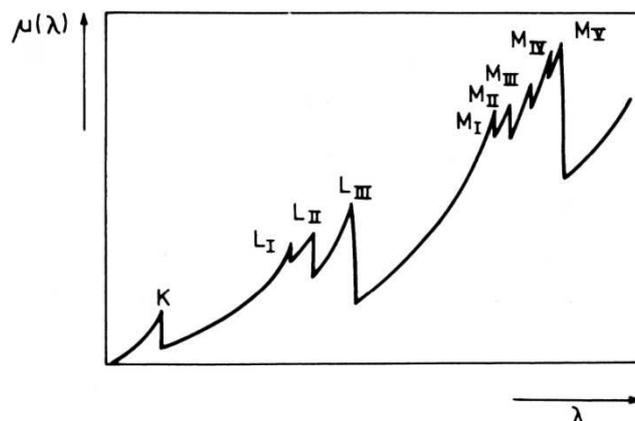


Abb. 3-1: Massenschwächungskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge der eindringenden Röntgenstrahlung (Hahn-Weinheimer, et al., 1995)

Sie treten dort auf, wo durch den photoelektrischen Effekt Elektronen aus einer Schale der Atomhülle herausgeschlagen werden. Das Atom befindet sich dann in einem angeregten Zustand, aus dem es durch den Übergang eines Elektrons einer höheren Schale in die initiale Leerstelle in den Grundzustand zurückkehrt. Bei diesem Elektronenübergang wird Röntgenfluoreszenzstrahlung mit einer der Energiedifferenz ΔE zwischen den Schalen entsprechenden Frequenz ν emittiert.

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (2)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum, $4,136 \cdot 10^{-15}$ eVs

Je nach dem, zu welcher Schale hin der Elektronenübergang erfolgt, werden die Fluoreszenzlinien in einem Röntgenspektrum in K-, L- und M-Serien eingeteilt. Da jede Atomsorte durch ihre Elektronenkonfiguration bedingt spezifische Energieniveaus besitzt, ist die emittierte Fluoreszenzstrahlung charakteristisch für ein bestimmtes Element, so dass anhand der Linien im Röntgenspektrum die in einer Probe vorkommenden Elemente identifiziert werden können. Nach dem Gesetz von Moseley steigt die Frequenz der Fluoreszenzstrahlung mit der Ordnungszahl des Elements an. Es können – abhängig vom Messsystem – erst Elemente mit einer Ordnungszahl $Z > 11$ detektiert werden. Die Gründe hierfür liegen in der mit abnehmender Ordnungszahl sinkenden Fluoreszenzenergie, die durch die Probenmatrix und auf ihrem Weg zum Detektor vollständig absorbiert wird, sowie in der geringeren Fluoreszenzausbeute, die verstärkt in Konkurrenz zum Auger-Effekt steht. Beim Auger-Effekt wird durch die Energie der Fluoreszenzstrahlung ein weiteres Elektron aus der Atomhülle herausgelöst, wobei die Fluoreszenzstrahlung gelöscht wird.

Die Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung kann entweder energie- oder wellenlängendispersiv erfolgen. Neben der Elementidentifizierung kann mit Hilfe des Röntgenspektrums auch eine Quantifizierung der detektierten Elemente vorgenommen werden. Theoretisch ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines Probenelements proportional zu seiner Konzentration, so dass aus den Peakflächen oder -höhen der Röntgenfluoreszenzlinien über eine Kalibration die Anteile der detektierbaren Bestandteile bestimmt werden können. Praktisch besteht zwischen den beiden Größen allerdings häufig kein linearer Zusammenhang, denn die emittierte Fluoreszenzintensität wird nicht nur durch den Anteil des Analytelements in der Probe sondern auch durch die chemische Zusammensetzung der Probenmatrix bestimmt. Ein annähernd linearer Zusammenhang

besteht z.B. bei der Spurenanalyse in Kunststoffen. In anderen Probenmatrizes werden jedoch aufgrund von Sekundäranregung gekrümmte Kalibrationskurven erhalten. Bei der Sekundäranregung, die auch als Matrixeffekt bezeichnet wird, kommt es zur Anregung von leichten Elementen durch die Fluoreszenzstrahlung schwerer Elemente in der Probe (Cammann, 2001). Als Folge werden die detektierten Intensitätsverhältnisse der Elemente verschoben und geben nicht die wahre Zusammensetzung der Probe wieder. Um trotz der Matrixeffekte eine Quantifizierung durchführen zu können, müssen der Probe sehr gut angepasste Standards mit der gleichen Matrixzusammensetzung, die damit den gleichen Effekten unterliegen, zur Kalibration verwendet werden. Falls keine geeigneten Standards zur Verfügung stehen, gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Störungen bei der Quantifizierung zu begegnen. Zum einen können die Proben, falls ihre Beschaffenheit es erlaubt, durch eine schwach absorbierende Matrix (z.B. Zucker, Cellulose) verdünnt werden, wodurch die Matrizes unterschiedlicher Proben immer mehr dem Verdünnungsmittel angeglichen werden. Dabei sinkt allerdings die Analytkonzentration, so dass die Genauigkeit der Quantifizierung wiederum negativ beeinflusst wird. Zum anderen kann der Probe ein interner Standard hinzugefügt werden, der im gleichen Maß von Matrixeffekten betroffen ist wie der Analyt. Die dritte Möglichkeit besteht in der Anwendung von mathematischen Matrixkorrekturmodellen, wobei zwischen theoretischen, empirischen und hybriden Verfahren unterschieden wird (Hahn-Weinheimer, et al., 1995). Theoretische Korrekturmethode kommen im Prinzip ohne Standards aus, sie setzen allerdings die Kenntnis zahlreicher physikalischer und apparativer Parameter voraus. Zu ihnen gehören unter anderem die Fundamentale Parametermethode und die „ZAF“ (Ordnungszahl, Absorption, Fluoreszenz)-Korrektur. Da einige fundamentale Atomparameter nicht präzise genug bestimmt sind oder die Art ihrer Einbindung in die Berechnungsmodelle nicht definitiv ist, können bei der theoretischen Korrektur vergleichsweise höhere Ungenauigkeiten entstehen. Um die Werte der Atomparameter zu präzisieren, sind wiederum gut charakterisierte Referenzproben nötig (Beckhoff, 2008), (Beckhoff, et al., 2008). Bei empirischen Matrixkorrektur-Verfahren wird durch empirische Polynome ein Zusammenhang zwischen Elementanteil und Fluoreszenzintensität hergestellt, wobei eine geringe Anzahl an Standardproben notwendig ist. Die hybriden Matrixkorrekturmethode stellen eine Kombination aus empirischen und theoretischen Rechenverfahren dar und kommen mit einer begrenzten Anzahl an Standardproben aus.

Apparativ besteht ein Röntgenfluoreszenzanalysegerät je nach Gerätetyp aus verschiedenen Komponenten. Als Strahlungsquellen für die Emission der primären Röntgenstrahlung kommen in Laborgeräten Röntgenröhren und in Großforschungsanlagen Synchrotrons in Frage. Die Probenkammer verfügt in der Regel über einen verfahrbaren Probentisch und kann evakuiert werden, um Strahlungsverluste durch Streuung und Absorption insbesondere von Elementen mit $Z < 19$ zu reduzieren. Zur Auflösung der Energien der emittierten Fluoreszenzstrahlung existieren zwei unterschiedliche Gerätekonstruktionen. Bei der wellenlängendispersiven RFA wird die von der Probe ausgehende polychromatische Fluoreszenzstrahlung durch einen Analysatorkristall in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und von Kollimatoren parallelisiert. Als Detektoren werden hier Gasdurchfluss- oder Szintillationszähler verwendet. Im Gegensatz hierzu wird die spektrale Auflösung bei der energiedispersiven RFA im Halbleiterdetektor, gewöhnlich ein Si(Li)- oder ein Siliciumdriftdetektor, erreicht. Ein zusätzliches dispergierendes Bauteil ist nicht erforderlich. Eine häufig eingesetzte Variante der RFA zur Erzielung einer lateralen Auflösung ist die Mikro-RFA (Abb. 3-2).

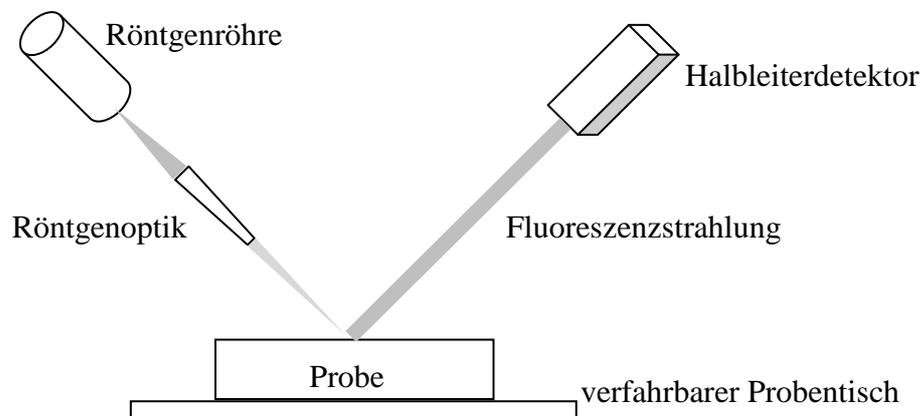


Abb. 3-2: Apparative Anordnung bei der energiedispersiven μ -RFA

Eine im Strahlengang der primären Röntgenstrahlung angebrachte Röntgenoptik fokussiert die Strahlung auf eine Fläche von wenigen $10 \mu\text{m}$. Als Röntgenoptiken werden üblicherweise Polykapillarlinsen verwendet, die aus einem monolithischen Glaskörper mit hunderttausenden von Hohlkapillaren bestehen (Kumakhov, 2000), (Tsuji, et al., 2004) (Abb. 3-3).

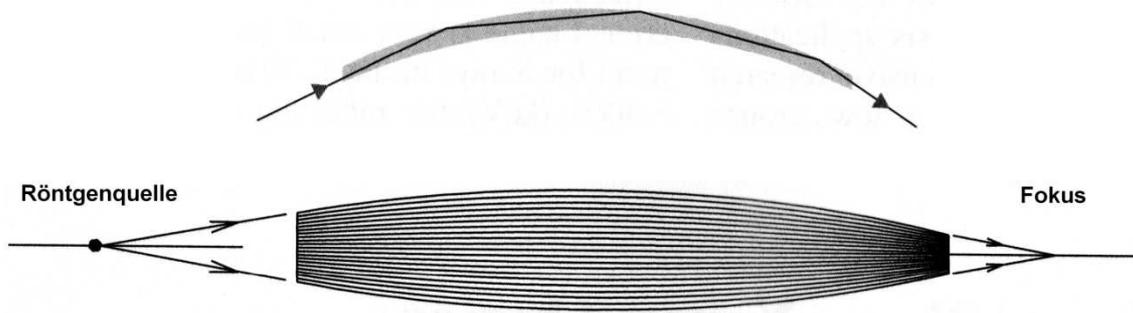


Abb. 3-3: Strahlentransport durch Totalreflexion in einer Hohlkapillare und Fokussierung von Röntgenstrahlung in einer Polykapillarröllinse (Tsuji, et al., 2004)

Der Transport und die Fokussierung der Strahlung werden durch die Totalreflexion der Röntgenstrahlung an der Grenzfläche von Luft zu Glas bewirkt. Der kritische Winkel θ_{krit} , bei dem die Totalreflexion stattfindet, und damit auch die Größe des Fokus hängen von der Energie E der auftreffenden Röntgenstrahlung und der Dichte ρ des Glases näherungsweise gemäß folgender Gleichung ab:

$$\theta_{krit} \approx \frac{20 \cdot \sqrt{\rho}}{E} \quad (3)$$

Je größer die Energie der Röntgenstrahlung ist, desto kleiner ist der kritische Winkel, woraus ein kleinerer Fokus resultiert. Die Mikro-RFA bietet durch ihre laterale Auflösung die Möglichkeit von Elementmappings und damit die Ermittlung von Elementverteilungsmustern und die Durchführung von Homogenitätsmessungen (Jenkins, 1999), (Janssens, et al., 2000), (Kempnaers, et al., 2000), (Havrilla, et al., 2004).

Die Nachweisgrenzen liegen bei der RFA für die meisten Elemente im Bereich 1-100 mg/kg, hängen allerdings stark vom betrachteten Element, der Analysendauer, der Art des Detektors und der Matrix ab. Die Informationstiefe des Fluoreszenzsignals wird ebenfalls von der Art des Elements und der Matrixzusammensetzung sowie von der Energie der primären Röntgenstrahlung bestimmt. In (schwer-)metallischen Proben beträgt sie meist nur einige Mikrometer, während sie in einer leichten Matrix wie z.B. in Kunststoffen und Polymeren bei einigen 1000 μm liegen kann. Daher eignet sich die Technik gut zur Analyse von dickeren Einzelschichten oder Multischichtsystemen mit leichter organischer Matrix, in der schwerere Elemente verteilt sind.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein in einer Elektronenkanone erzeugter und mit Spannungen von 5-30 kV beschleunigter Elektronenstrahl durch elektromagnetische Linsen und Aperturblenden auf die in einer evakuierten Kammer liegende Probe geführt. Diese Primärelektronen wechselwirken auf unterschiedliche Arten mit der Probenmaterie. Neben der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, die nach einem ähnlichen Mechanismus wie bei der Anregung durch Röntgenstrahlung entsteht, kommt es zur Emission von Sekundärelektronen, Rückstreuелеktronen und Auger-Elektronen. Das Wechselwirkungsvolumen besitzt eine Birnenform, sein Durchmesser und seine Tiefe nehmen mit der Beschleunigungsspannung und der mittleren Ordnungszahl der Probe zu. Während Sekundär- und Rückstreuелеktronen aus der Oberfläche bzw. oberflächennahen Bereichen der Probe austreten, können die Röntgenstrahlen aus dem gesamten Wechselwirkungsvolumen die Probe verlassen. Die laterale Auflösung ist daher deutlich schlechter als der Durchmesser des Elektronenstrahls vermuten lässt. Während er im Nanometer-Bereich liegt, kann das angeregte Volumen bis zu einige Kubikmikrometer groß sein, so dass die Informationen über die Zusammensetzung der Probe aus Bereichen stammen können, die der Elektronenstrahl noch nicht überstreift hat. Damit liegt es jedoch noch deutlich unterhalb der Größe des Wechselwirkungsvolumens bei der RFA, so dass die REM-EDX durch ihre höhere laterale Auflösung besser für die Mikrobereichsanalytik geeignet ist. Hingegen liegt die Eindringtiefe der Primärelektronen mit wenigen Mikrometern deutlich unter der möglichen Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung. Folglich liefert die REM-EDX keine Informationen aus größeren Probentiefen. Der Grund hierfür liegt in der sehr viel stärkeren Wechselwirkung und damit Abbremsung und Streuung der Primärelektronen durch die Probenmatrix im Gegensatz zu Röntgenstrahlung. Als weitere Folge ergibt sich aus der Bremsstrahlung ein höherer Untergrund, der die Nachweisgrenzen auf etwa 1g/kg anhebt. Meist werden zur Detektion der Röntgenstrahlung energiedispersive Halbleiterdetektoren verwendet. Wenn anstelle von Beryllium eine dünne Polymerfolie als Strahleneintrittsfenster verwendet wird, können bei ausreichend hohem Vakuum in der Probenkammer alle Elemente mit $Z > 4$ nachgewiesen werden.

Außer der emittierten Röntgenstrahlung werden im Rasterelektronenmikroskop auch die aus der Probenoberfläche austretenden Rückstreu- und Sekundärelektronen für analytische Zwecke genutzt. Der mit Hilfe von Ablenkspulen rasterartig über einen Probenbereich

geführte Elektronenstrahl erzeugt den lateral aufgelösten Austritt der Rückstreu- und Sekundärelektronen, die vom Detektor gesammelt und in eine Spannung umgewandelt werden. Durch die Überführung der Spannung an eine Kathodenstrahlröhre wird auf einem Bildschirm ein Lichtpunkt-Intensitätsbild erzeugt, welches die Oberflächenmorphologie der Probe wiedergibt.

Gegenüber der RFA erfordert die REM-EDX einen größeren apparativen und präparativen Aufwand, da die Analyse aufgrund der schlechten Reichweite von Elektronen in Luft im Vakuum durchgeführt werden muss und die Proben leitfähig sein müssen, also ggf. mit einer elektrisch leitenden Schicht bedampft werden müssen (Flegler, et al., 1995). Durch das bessere Vakuum können bei der REM-EDX allerdings leichte Elemente bis zu Bor hin detektiert werden.

3.1.3 Computertomographie

Die Röntgentomographie, heute weitläufig als Computertomographie (CT) bezeichnet, ist ein radiologisches Verfahren, mit dessen Hilfe digitale Bilder diskreter Schichten von dreidimensionalen Objekten erhalten werden können. Bekannt ist diese Technik durch ihre Anwendung im medizinischen Bereich, sie wird aber auch immer häufiger in der Materialanalytik zur Analyse von Schäden wie Rissen, Einschlüssen oder Fehlstellen, der Dispergiertüte, der Ausrichtung von Fasern oder der Grenzflächen verschiedener Materialien im Objektinneren verwendet.

Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Messung der räumlichen Verteilung einer physikalischen Eigenschaft aus unterschiedlichen Richtungen und die anschließende Erzeugung überlagerungsfreier Bilder. Dabei wird die Probe Röntgenstrahlung ausgesetzt und die Intensität der Strahlung I_0 bzw. I vor und hinter dem Objekt gemessen. Bei einem homogenen Material erfolgt die Abschwächung der Strahlung nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz exponentiell und mit einem für das Material bei einer bestimmten Strahlungsenergie charakteristischen Massenschwächungskoeffizienten. Bei einem inhomogenen Objekt wird die Röntgenstrahlung lokal ungleichmäßig stark geschwächt. Das Maß der Absorption hängt daher von den lokal vorherrschenden Schwächungskoeffizienten μ_i in der Tiefe x_i ab.

$$I = I_0 \cdot e^{-(\mu_1 \cdot x_1 + \mu_2 \cdot x_2 + \mu_3 \cdot x_3 + \dots)} = I_0 \cdot e^{-\sum_{i=1}^n \mu_i \cdot x_i} = I_0 \cdot e^{-\int_0^x \mu(x) dx} \quad (4)$$

Indirekt wird also durch die Messung der Abschwächung aus allen Richtungen (360°) ein Bild der ortsabhängigen bzw. räumlichen Verteilung des Schwächungskoeffizienten gewonnen. Er hängt von Dichte und Ordnungszahl des untersuchten Materials ab.

In der Messapparatur liegen die Strahlenquelle und der Detektor einander gegenüber. Durch Translations- und Rotationsbewegungen der Probe, welche sich in der Mitte befindet, wird ein Schwächungsprofil erhalten, welches durch Faltung und Rückprojektion in ein CT-Bild einer diskreten Schicht des Objekts umgerechnet wird. Das rekonstruierte Bild besteht aus einzelnen Volumenelementen, den Voxeln, welche durch unterschiedliche Grauwerte die Größe des Schwächungskoeffizienten darstellen. Der Grauwert wird als sogenannte CT-Zahl bzw. HU-Wert auf der Hounsfield-Skala angegeben. Definitionsgemäß hat Wasser auf der Hounsfield-Skala einen Wert von 0, er stellt einen energieunabhängigen Fixpunkt der CT-Werteskala dar, auf den die Werte von anderen Materialien bezogen werden. Materialien mit niedrigerer Dichte oder Ordnungszahl besitzen daher negative HU-Werte und Komponenten mit höherer Dichte oder Ordnungszahl positive. Der CT-Wertebereich reicht von -1024 bis +3071 HU, d.h. es könnten theoretisch 4096 Graustufen in einem Bild auftreten. Da das menschliche Auge jedoch nur etwa 60-80 Graustufen unterscheiden kann, wird dem interessierenden CT-Wertebereich die gesamte, aus differenzierbaren Tönen bestehende Grauskala zugeordnet. Diesen Vorgang nennt man Fensterung. Darüber liegende CT-Werte werden weiß, darunter liegende schwarz dargestellt.

Ein konventionelles CT-Gerät besteht aus einer Röntgenröhre mit einer Leistung von 20-60 kW und einer Hochspannung von 80-140 kV. Mit Hilfe von Filtern in Form von Metallblechen wird die Filterung des emittierten Röntgenspektrums erreicht, was einer Verschiebung des Schwerpunktes der Energien dient. Im Messsystem integrierte Blenden dienen zur Definition der Aufnahmeschicht und zur Abschirmung des Detektors vor Streustrahlung, zudem sind Kollimatoren und weitere Abschirmungen im Aufbau enthalten. Als der Strahlenquelle gegenüberliegende Detektoren werden Xenon-Ionisationskammern oder Szintillationsdetektoren verwendet. In der modernen 3D-CT geht von der Röntgenröhre ein Kegelstrahl aus, welcher die in x, y und z-Richtung verfahrbare sowie rotierende Probe durchstrahlt und dahinter auf einen digitalen Flächendetektor trifft (Kalender, 2000).

3.2 ICP-Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine routinemäßig angewandte Elementanalysemethode für flüssig vorliegende Proben. Das induktiv gekoppelte Plasma dient dabei als Anregungsquelle, denn durch die hohen im Plasma vorliegenden Temperaturen von 6000-8000°C werden in der über einen Zerstäuber eingeführten flüssigen Probe die für die analytische Bestimmung notwendigen Prozesse eingeleitet. Die Energieübertragung vom Plasma auf die Probe bewirkt die Verdampfung, Atomisierung, Anregung und teilweise Ionisierung der Analytate. Bei der Anregung gehen Elektronen aus dem Grundzustand durch Zusammenstöße mit Elektronen hoher kinetischer Energie oder mit angeregten Plasmagasatomen in einen höheren energetischen Zustand, also ein höher liegendes Orbital, über. Die Effektivität der anregenden Prozesse hängt stark von der im Plasma vorherrschenden Temperatur und dem Druck sowie Anregungs- und Ionisierungsenergien der Analytate ab. Anschließend kommt es zur Relaxation der angeregten Atome in einen energetischen niedrigeren Zustand oder den Grundzustand unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung. Dabei entspricht die Frequenz der emittierten Strahlung der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen. Somit können mit Hilfe der Frequenzen oder Wellenlängen der Linienstrahlung, welche vom sichtbaren Bereich bis an die Grenzen des UV- und IR-Bereichs reicht, die emittierenden Atome identifiziert werden, da die energetischen Zustände über die Haupt-, Neben- und magnetischen Quantenzahlen charakteristisch für die jeweilige Atomsorte sind. Aufgrund der Abhängigkeit zwischen Strahlungsintensität und Anzahl der emittierenden Atome wird auch eine quantitative Auswertung der Emissionsspektren möglich. Bei der ICP-OES handelt es sich um ein Relativverfahren, vor der Quantifizierung einer Probe muss durch entsprechende Elementstandards eine Kalibration durchgeführt werden. Auch hier können Störungen in Form von spektralen und nicht spektralen Interferenzen auftreten, welche entweder durch matrixangepasste externe Standards oder durch Anwendung der Methode des internen Standards vermindert werden können.

Apparativ bestehen moderne ICP-Emissionsspektrometer aus einem Zerstäubersystem zur Zuführung von flüssigen Proben, dem induktiv gekoppelten Plasma als Anregungsquelle sowie einem Polychromatorsystem, welches üblicherweise der sogenannten Paschen-Runge-Aufstellung entspricht. Sie besteht aus verschiedenen Komponenten, darunter Ein- und

Austrittsspalte, Reflexionsgitter, Linsen und Spiegel. Durch das Polychromatorsystem wird eine simultane Multielementanalyse ermöglicht. Als Detektoren werden meist Photozellen, Photomultiplier oder Photodioden genutzt. Es können Massenanteile im ppm- bis ppb-Bereich bestimmt werden (Cammann, 2001).

Die zu analysierenden Proben müssen vor der Messung mit ICP-OES in den flüssigen Aggregatzustand überführt werden. Bei den meisten Feststoffen wird zu diesem Zweck ein Mikrowellen-unterstützter Druckaufschluss in saurem oder basischem Milieu durchgeführt. Dabei wird die Probenmatrix zersetzt und der Analyt in eine lösliche Form umgewandelt (Bock, 2001).

3.3 Ultraschalldämpfungsspektroskopie

Die Ultraschalldämpfungsspektroskopie, auch unter dem Namen Akustikspektrometrie bekannt, ist ein Verfahren zur Bestimmung von Partikel- und Tropfengrößen von nano- bis mikroskaligen Suspensionen und Emulsionen (Riebel, et al., 1989), (McClements, 1991), (Cents, et al., 2004) (Challis, et al., 2005). Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Partikelgrößenbestimmung wie beispielsweise der Photonenkorrelationsspektroskopie, der Sedimentationsanalyse im Zentrifugalfeld, der Feldflussfraktionierung und der Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie, erlaubt sie die Untersuchung von unverdünnten Dispersionen mit Stoffkonzentrationen von bis zu 50 Vol.-% ohne eine weitere Probenpräparation. Durch die Verdünnung einer Dispersion mit einem Lösungsmittel können sich ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften derartig verändern, dass auch die Partikelgröße beeinflusst wird. Es ist daher von Vorteil, zur Partikelgrößencharakterisierung die Originaldispersion zu verwenden (Hinze, et al., 2000), (Stieß, 2009). In einem entsprechenden internationalen Standard wird eine Definition aller für die Messung und Auswertung relevanten Größen gegeben sowie der apparative Aufbau und die Vorgehensweise bei Probenvorbereitung und -messung beschrieben (ISO 20998-1, 2006).

Wenn Ultraschall mit Frequenzen im MHz-Bereich in eine Dispersion eingekoppelt wird, findet über verschiedene Mechanismen eine Abschwächung der Amplitude bzw. der Intensität der Schallwellen statt. Neben den akustischen Eigenschaften des Ausbreitungsmediums sind Inhomogenitäten im Ausbreitungsmedium wie beispielsweise Partikeln für die Dämpfung der Schallwellen verantwortlich. Bei der Ultraschallspektroskopie wird die Schwächung der

eingekoppelten Schallsignale abhängig von der Schallfrequenz gemessen. Die Abnahme der eingekoppelten Schallintensität I_0 mit der Frequenz ν auf die beim Empfänger eingehende Intensität I wird außer durch die Dämpfungsmechanismen im Medium auch durch den Abstand d zwischen Sender und Empfänger bestimmt (Quantachrome GmbH & Co. KG, 2008).

$$\text{Dämpfung (dB/cm/MHz)} = \frac{10}{\nu \cdot d} \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (5)$$

Aus dem erhaltenen Schalldämpfungsspektrum kann mit Hilfe von physikalisch-mathematischen Modellen die Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung berechnet werden. Es existiert eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung der Schalldämpfungsmechanismen, wobei unterschiedliche Mechanismen je nach untersuchtem Medium und Wellenlängenregime dominieren (Richter, et al., 2005). Das Wellenlängenregime stellt das Verhältnis von Partikelgröße zu Wellenlänge des Schalls dar, so ist im Langwellenregime die Partikelgröße deutlich kleiner als die Wellenlänge des Schalls. Eine ausführliche Darstellung aller bekannten Modelle zur Schalldämpfung mit ihren physikalischen und mathematischen Hintergründen wird von Richter gegeben (Richter, 2008). Des Weiteren wird von Hinze eine Übersicht über die Anwendung der theoretischen Berechnungsgleichungen auf verschiedene Stoffsysteme – auch mit agglomerierten Partikeln – gegeben sowie die mit verschiedenen Ultraschallspektrometern erzielten Ergebnisse untereinander und mit anderen Messmethoden verglichen (Hinze, 2001). An dieser Stelle soll allerdings nur eine kurze Beschreibung der im verwendeten Messgerät DT 1200 der Firma Dispersion Technology berücksichtigten Dämpfungsmechanismen und Auswertemodelle erfolgen. Als Ursache für die Abschwächung der Schallwelle kommen die intrinsische Absorption, die dissipative Absorption und die Schallstreuung in Frage. Die intrinsische Absorption stellt die Abschwächung der Schallwelle durch die reine kontinuierliche Phase dar und wird als Untergrund vom gemessenen Schalldämpfungsspektrum abgezogen. Sie entsteht durch Bildung von komprimierten und expandierten Bereichen und daraus resultierenden Energieverlusten aufgrund von Temperaturgradienten und Druckrelaxationsprozessen. Bei den dissipativen Wechselwirkungen zwischen kontinuierlicher und disperser Phase wird Schallenergie in thermische Energie umgewandelt. Dies kann durch drei Effekte geschehen, den visko-inertialen Effekt, den thermischen Effekt und den Struktureffekt. Beim visko-

inertialen Effekt wird durch die Dichtedifferenz zwischen kontinuierlicher und disperser Phase eine Relativbewegung der Partikel gegenüber der kontinuierlichen Phase bewirkt, die zur Scherung der Flüssigkeitsschichten und damit zur Dämpfung der Schallwelle führt. Im DT 1200 wird zur Modellierung des visko-inertialen Effekts das erweiterte Phasenkopplungsmodell nach Dukhin und Goetz verwendet (Dukhin, 2002). Beim thermischen Effekt kommt es durch Druckschwankungen aufgrund der thermodynamischen Kopplung von Druck und Temperatur zu Temperaturgradienten an der Phasengrenze zwischen kontinuierlicher und disperser Phase. Es erfolgt ein Wärmeaustausch, wobei die ursprünglich von der Schallwelle eingebrachte Energie teilweise als thermische Energie in die Partikelumgebung dissipiert. Der thermische Effekt spielt hauptsächlich bei Emulsionen eine Rolle, bei Suspensionen ist er eher vernachlässigbar. Zur Beschreibung dieses Effekts wird im DT 1200 auf das Modell der Partikel-Milieu-Kopplung nach Isakovich zurückgegriffen. Der Struktureffekt tritt besonders bei höher konzentrierten Dispersionen oder Systemen mit hochmolekularen Komponenten auf. Zwischen den Partikeln bilden sich dabei Strukturen aus, wodurch sie sich in ihrer Beweglichkeit stark beeinflussen. Eine weitere Art der Schalldämpfung ist die Schallstreuung, dabei bleibt zwar die Gesamtenergie des Wellenfeldes erhalten, aber die geradlinige Ausbreitung wird durch Streuung und Reflexion an Partikeln gestört, so dass eine Welle mit verringerter Intensität in Ausbreitungsrichtung auf den Empfänger trifft. Die Streuverluste werden im DT 1200 durch die Morsesche Theorie berücksichtigt (Morse, et al., 1987). Im Langwellenregime kann die Gesamtdämpfung als Summe der Einzeleffekte (Superpositionsprinzip) betrachtet werden, auch im DT1200 wird bei der Auswertung von Schalldämpfungskurven mit diesem sogenannten akustischen Superpositionsmodell gearbeitet (Quantachrome GmbH & Co. KG, 2008). Für die Berechnung der Partikelgröße aus dem Dämpfungsspektrum mit Hilfe der im Gerät integrierten Theorien ist die Kenntnis einer Reihe von physikalischen Eigenschaften der kontinuierlichen und dispersen Phase erforderlich, von denen das Ausmaß der Schallabschwächung abhängt (Babick, et al., 2000). Für Suspensionen stellen die Schallgeschwindigkeit und die Dichte beider Phasen die größten Einflussparameter dar, eine geringere Rolle spielt die Viskosität des Fluids (Hinze, et al., 2000). In der Regel werden die Partikelgrößen in wässrigen oder organischen Lösungsmittel-Suspensionen bestimmt. Weniger praktische Erfahrung existiert bisher bei der Untersuchung von höherviskosen Medien wie Lacken oder Ölen, die eine wesentlich höhere intrinsische Absorption besitzen als

niederviskose Medien wie Wasser oder organische Lösungsmittel. Aufgrund der erhöhten intrinsischen Absorption ist die Differenz des Untergrundspektrums zum Probenspektrum nur sehr gering, was zu Lasten der Genauigkeit bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung geht (Hinze, 2001). Von Zeit zu Zeit muss bei allen Geräten eine Kalibration mit einer Dispersion eines bekannten Stoffes mit definierter Partikelgröße durchgeführt werden.

Messtechnisch besteht das Ultraschallspektrometer DT 1200 aus einem Sender, der ein hochfrequentes Signal über einen Piezoumwandler in eine Schallwelle transferiert. Der Sender koppelt die Schallwelle in die in einer Probenkammer befindliche Dispersion ein, von dem gegenüberliegenden Detektor wird die gedämpfte Schallwelle empfangen (Abb. 3-4). Diese Messanordnung arbeitet nach der Transmissionsmethode. Bei der Puls-Echo-Methode befinden sich Schallsender und –empfänger auf der gleichen Seite der Messkammer.

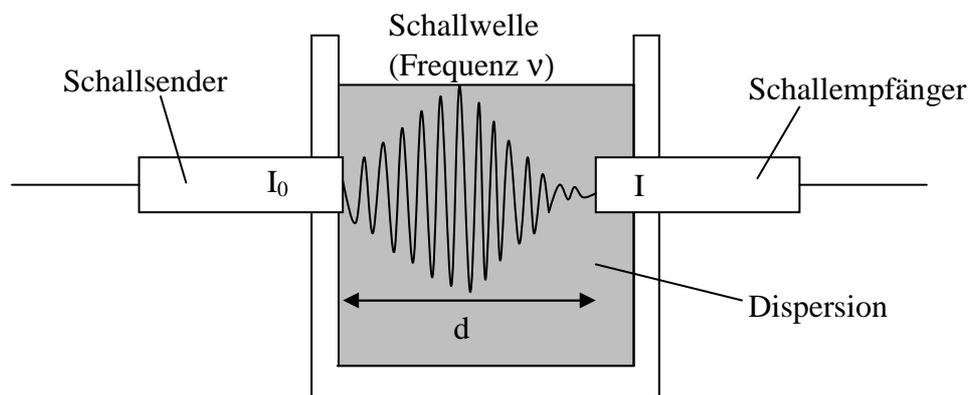


Abb. 3-4: Aufbau der Messkammer eines Ultraschalldämpfungsspektrometers mit variablem Abstand d zwischen Schallsender und Schallempfänger

Durch den variablen Abstand von Sender zu Empfänger kann ein größerer Bereich an Dispersionskonzentrationen erfasst werden, wobei der Abstand bei hohen Konzentrationen klein und bei niedrigen Konzentrationen vom System groß gewählt wird, um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die eingekoppelten Frequenzen liegen beim DT 1200 zwischen 3 und 100 MHz. Durch ein in die Messkammer integriertes Magnetrührsystem kann die Dispersion während der Messung homogenisiert und vor Sedimentation geschützt werden. Es können Partikel von 5 nm bis 1000 μm Durchmesser im Konzentrationsbereich von etwa 0,1-50 Vol.-% erfasst werden (Quantachrome GmbH & Co. KG, 2008). Die Charakteristika von Ultraschallspektrometern anderer Hersteller können sich hiervon unterscheiden.

3.4 Statische Lichtstreuung

Bei der statischen Lichtstreuung (SLS) wird die Wechselwirkung von Laserlicht mit Partikeln in verdünnten Nass- oder Trockendispersionen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung genutzt. Für die Laserbeugungsmessungen sind vier verschiedene Arten von Wechselwirkungen von Bedeutung, dazu zählen die Streuung des Lichts an der Partikelkontur (Fraunhofer-Streuung), die Reflexion an der Partikeloberfläche, die Beugung an der Fläche vom Medium zum Partikel und umgekehrt sowie die Absorption des Lichts innerhalb des Partikels. Die von den Partikeln in einer Dispersion ausgehenden Streuwellen interferieren und erzeugen charakteristische Streumuster mit winkelabhängigen Lichtintensitätsminima und -maxima (Abb. 3-5).

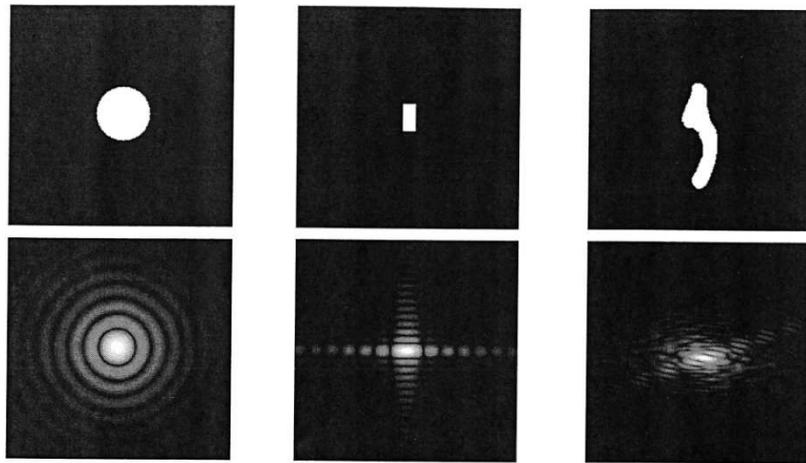


Abb. 3-5: Streulichtmuster durch die von runden, eckigen und ungleichmäßig geformten Partikeln ausgehenden, interferierenden Streuwellen (ISO 13320, 2009)

Das Streulichtmuster ist neben Wellenlänge und Polarisation des Lichts abhängig von der Größe, Form und optischen Eigenschaften wie dem Brechungsindex der Partikel. Für sphärische Partikel ergibt sich ein Muster mit kreisförmiger Symmetrie mit der größten Intensität im Zentrum der Kreise in Vorwärtsrichtung des Laserstrahls. Anders bzw. unregelmäßig geformte Partikel ergeben kompliziertere Beugungsmuster, welche jedoch alle eine Symmetrie von 180° aufweisen. Dabei erzeugen kleinere Partikel Intensitätsmaxima bei größeren Winkeln und größere Partikel umgekehrt bei kleineren.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus dem Beugungsmuster erfolgt mit Hilfe von Matrix-Algorithmen. Es können dabei zwei verschiedene Theorien zur Auswertung zu Grunde gelegt werden. Zum einen kann die Auswertung auf Basis der Fraunhofer-Theorie,

zum anderen auf Basis der Mie-Theorie durchgeführt werden. Bei der älteren Fraunhofer-Theorie wird von kugelförmigen, opaken Partikeln ausgegangen, die groß gegenüber der Wellenlänge des Lichts sind und dieses nur an ihrer Kontur streuen. Es wird nur die Diffraktion bei kleinen Winkeln betrachtet. Die Theorie berücksichtigt weder den Einfluss der Lichtpolarisation noch den Brechungsindex der Partikel, d.h. die Kenntnis der optischen Eigenschaften der untersuchten Dispersion ist nicht erforderlich. Zwar ist der sich ergebende mathematische Zusammenhang zwischen Intensität und Streuwinkel relativ einfach, aber er ist nur für Partikel mit einem gegenüber der Messwellenlänge großen Durchmesser anwendbar. Bei nanoskaligen Partikeln ergeben sich durch die Ignoranz der optischen Eigenschaften höhere Messfehler. Die Anwendung der Fraunhofer-Theorie ist vor allem dann angezeigt, wenn Gemische mit schwer anzugebenden Stoffparametern untersucht werden sollen (ISO 13320, 2009).

Die Mie-Theorie hingegen ist für alle Partikelgrößen bis in den unteren Nanometerbereich hinein gültig und berücksichtigt neben der Polarisation des Lichts auch den Brechungsindex der Partikel, der aus einem Real- und einem Imaginärteil besteht. Der Imaginärteil beschreibt dabei die Absorption des Lichts durch ein Partikel. Häufig ist die Kenntnis dieser Stoffdaten allerdings nicht gegeben, so dass auch die mit der Mie-Theorie berechneten Ergebnisse fehlerhaft sein können. Bei Partikeln, die einen größeren Durchmesser als etwa 50 μm haben, führen die Fraunhofer- und die Mie-Theorie zu ungefähr gleichen Ergebnissen. Für Partikel zwischen 2 μm und 50 μm hängt die Übereinstimmung der Ergebnisse stark vom angegebenen Wert für den Brechungsindex ab. Welche der beiden Theorien die besser passende für die untersuchte Probe darstellt, kann beispielsweise durch Vergleich der errechneten Partikelkonzentration der Größenverteilungsdaten mit der wahren Konzentration ermittelt werden. Eine große Abweichung der Werte deutet darauf hin, dass entweder das Auswerte-Modell oder der eingegebene Brechungsindex falsch ist. Zusätzlich können andere Techniken wie z.B. die Licht- oder Rasterelektronenmikroskopie angewendet werden, um die Partikelgrößen zu überprüfen. Der typische Messbereich eines Laser-Partikelgrößenmessgeräts mit statischer Lichtstreuung ist recht groß und liegt zwischen wenigen Nanometern bis einigen Millimetern. Da beide Streutheorien streng genommen nur für sphärische Partikel gelten, liefern sie für unregelmäßig geformte Partikel den Äquivalentdurchmesser einer Kugel mit der gleichen Streulichtintensitätsverteilung. Partikel mit einem Seitenverhältnis größer als 5 können allerdings in der Messzone eine bevorzugte

Orientierung annehmen, so dass ihr Streumuster und die daraus berechnete Partikelgröße von den Strömungsbedingungen in der Messzelle abhängen. Durch Rühren der Flüssigkeit in der Messzelle kann der Sedimentation von großen Partikeln entgegengewirkt werden, zudem wird damit eine repräsentative Erfassung aller vorkommenden Partikelgrößen gewährleistet. Zudem muss die Konzentration der Partikel in der Messzelle so gering sein, dass es nicht zur Mehrfachstreuung des Lichts kommt. Bei der Mehrfachstreuung wird bereits durch ein Partikel gestreutes Licht nochmals durch ein benachbartes Partikel gestreut. Die Mehrfachstreuung resultiert in einer Aufweitung des Beugungswinkels, was zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu geringeren Werten führt (ISO 13320, 2009). Es ist daher nicht möglich, höher konzentrierte Dispersionen zu messen. Die Verdünnung der Probe mit einem geeigneten Lösungsmittel erfolgt bei der SLS häufig in der Messzelle kontinuierlich bis die von einem Detektor gemessene Verdunklung oder Transmission des Lichts in einem Bereich liegt, wo keine Mehrfachstreuung mehr auftritt. Allerdings kann die Partikelagglomeratgröße durch die bei den meisten Proben erforderliche Verdünnung mit einem Lösungsmittel verändert werden, was bei der Interpretation der berechneten Partikelgrößenverteilung mit bedacht werden muss (Hinze, et al., 2000).

Als Lichtquelle wird bei der statischen aufgrund seiner intensiven monochromatischen Strahlung ein Laser verwendet. Durch ein Kollimatorsystem und Konvexlinsen wird die Laserstrahlung parallelisiert und fokussiert. Die verdünnte Probe wird häufig in einer mehrere Milliliter fassenden Küvette gemessen, wo durch ein Magnetrührsystem für eine homogene Durchmischung gesorgt wird. Es besteht auch die Option der gleichzeitigen Ultraschalldispersion während der Messung um die Agglomeratbildung zu unterbinden. Außerdem gibt es Geräte mit Durchflussmesszellen zur online-Messung in laufenden Prozessen. Die Detektion des Beugungsmusters erfolgt mit Silicium-Detektoren oder Photodioden, welche halbkreisförmig aus mehreren Elementen aufgebaut sind, um einen großen Winkelbereich abzudecken. Zur speziellen Detektion der Streustrahlung bei kleinen Winkeln kann zusätzlich auch ein Pixelmatrix-Detektor vorhanden sein. Zudem befindet sich gegenüber dem Laser ein Detektor, der die Transmission der Strahlung misst und somit zur Kontrolle der erforderlichen Verdünnung der Probe dient.

3.5 Laserablation-ICP-Massenspektrometrie

Die Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) ist eine Methode zur direkten Mikrobereichsanalyse von Festkörpern und arbeitet nur minimal invasiv. Im Probeneinführungssystem setzt ein auf die Probe einwirkender Laserpuls aus der Oberfläche in einer schlagartigen Verdampfung Partikel, Atome, Ionen und Elektronen frei. Abhängig von der Laser-Wellenlänge, dem Fluss und der Art der Probenmatrix wird Material aus einer Tiefe von 0,02-5 μm entfernt. Ein Trägergas transportiert das abgetragene Material aus der Ablationskammer in ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungs- und Ionierungsquelle. Im Massenspektrometer erfolgt die Trennung und Detektion der Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis (Cammann, 2001). Meist werden in der LA-ICP-MS Quadrupol-Trennsysteme verwendet, zunehmend finden dort aber auch Sektorfeld-Systeme wegen ihrer größeren Nachweisstärke und Massenauflösung und Time-of-Flight-Systeme aufgrund der quasi-simultanen Detektion der Ionen Verwendung. Quantitative Analysen basieren bei der LA-ICP-MS auf Glasreferenzmaterialien, selbst hergestellten matrixangepassten Standards oder flüssigen Standards, die ebenfalls ablatiert werden können. Allerdings können mit der Technik auch bei Kalibration ohne matrixangepasste Standards akkurate Ergebnisse erzielt werden, da sich das Ablationsverhalten bei geringer Schwankung der Matrixzusammensetzung nicht signifikant ändert. Die Bedingungen für eine quantitative Analyse umfassen eine bekannte und konstante Transportrate der ablatierten Probe in das Massenspektrometer, die Wiederfindung der Probenstöchiometrie im Aerosol, die vollständige Verdampfung und Atomisierung des Aerosols im induktiv gekoppelten Plasma und ein einheitlicher Ionisationsgrad für ein Element in Probe und Standard. Probleme können bei der Quantifizierung von Analyten durch Elementfraktionierungsprozesse sowie spektrale und nicht spektrale Interferenzen auftreten. Durch sorgfältige Wahl der Geräteparameter und Spektreninterpretation sowie rechnerische Korrekturen lassen sich diese Störungen größtenteils eliminieren (Hattendorf, et al., 2003), (Niemax, 2001).

Die Nachweisgrenzen der Methode liegen für den Großteil der Elemente im ppb-Bereich. Eine Einschränkung für die Empfindlichkeit besteht in der schlechten Transporteffizienz von etwa 5-10%, d.h. 90% des ablatierten Probenmaterials erreichen das Massenspektrometer nicht. Dafür zeichnet sich die ICP-MS durch einen großen linearen dynamischen Bereich von bis zu 9 Größenordnungen aus, welcher die Analyse von Haupt-, Neben- und

Spurenbestandteilen ermöglicht. Es können dabei über 80% der Elemente des Periodensystems erfasst werden. Durch die geringe Größe des Laserstrahldurchmessers können Proben mit einer hohen lateralen Auflösung im unteren Mikrometerbereich untersucht werden, ebenso können Elementmappings über einen größeren Probenbereich zur Homogenitätsüberprüfung und Verteilung ausgewählter Elemente durchgeführt werden (Dobney, et al., 2000) (Kempnaers, et al., 2001), (Simons, et al., 2008), (Simons, et al., 2010). Da pro Laserpuls üblicherweise Material aus Tiefen von etwa 0,02-5 μm abgetragen wird, eignet sich die Methode auch zur Analyse von Multischichtsystemen (Bleiner, et al., 2000), (Margetic, et al., 2001), (Pisonero, et al., 2008). Durch vielfachen Beschuss der Probe an derselben Stelle können für die interessierenden Elemente Tiefenprofilverläufe erstellt werden. Aufgrund der geringen abgetragenen Probenmassen von einigen Nanogramm können sehr kleine oder unikale Objekte untersucht werden, und die Proben stehen hinterher auch noch für weitere Analysenmethoden zu Verfügung.

Ein typischer Geräteaufbau besteht aus einem Laser, heutzutage meist Nd:YAG- oder Excimer-Laser, einer Ablationskammer spezieller Geometrie mit fahrbarem Probenstisch und dem über Schläuche damit verbundenen Massenspektrometer als Detektionssystem (Russo, et al., 2002), (Günther, et al., 1999).

3.6 Dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse und Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Die dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (3D μ -RFA) stellt eine Weiterentwicklung der μ -RFA dar, denn sie erlaubt die zerstörungsfreie dreidimensional orts aufgelöste und damit im Gegensatz zur μ -RFA auch tiefensensitive Analyse. Sie wurde im Wesentlichen durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Kanngießler am Institut für Optik und Atomare Physik der Technischen Universität Berlin innerhalb der letzten acht Jahre entwickelt (Kanngiesser, et al., 2003). Auch einige andere Arbeitsgruppen weltweit haben konfokale Röntgenfluoreszenzanalyse-Aufbauten konstruiert und verwendet (Janssens, et al., 2004), (Vincze, et al., 2004), (Patterson, et al., 2006), (Woll, et al., 2006), (Cheng, et al., 2007). Erreicht wird die räumliche Auflösung durch die Verwendung einer zusätzlichen Polykapillarlense als Röntgenoptik im Detektionskanal zusätzlich zu der Kapillarlense im Anregungskanal. Durch korrekte Justierung der beiden Kapillarlinsen entsteht durch Überlappung der Foki ein Untersuchungsvolumen, aus dem die Informationen über die lokale Probenzusammensetzung stammen (Abb. 3-6).

Die Form des Untersuchungsvolumens bzw. die Intensitätsverteilung der beiden überlappenden Foki kann als Ellipsoid betrachtet werden, wenn die beiden Optiken im Winkel von 90° zueinander stehen (Malzer, et al., 2005). Durch die Bewegung einer Probe durch das Untersuchungsvolumen mit Hilfe von Schrittmotoren können Tiefenprofilverläufe der detektierten Elemente aufgenommen werden. Hierfür werden in bestimmten Abständen von einigen Mikrometern in der Tiefe der Probe Fluoreszenzspektren aufgenommen und die Nettopeakflächen der interessierenden Elementpeaks gegen die Messtiefe aufgetragen. Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens beträgt in Scan-Richtung abhängig von der verwendeten Anregungsquelle (Synchrotron oder Röntgenröhre), der Anregungs- und Fluoreszenzenergie des untersuchten Elements sowie den Röntgenoptiken zwischen etwa 10 und 70 μm . Die Form des Tiefenprofils spiegelt die Verteilung des Elements in der Tiefe der Probe wieder, sie wird aber auch von der Ausdehnung des Untersuchungsvolumens beeinflusst. Je größer die Anregungsenergie und die Energie der Röntgenfluoreszenzstrahlung eines Elements im Mikrovolumen sind, desto kleiner ist dessen Ausdehnung und umso besser die erreichbare Auflösung. Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens ergibt sich aus der Halbwertsbreite des Intensitätsverlaufs einer vergleichsweise dünnen Metallfolie oder eines Drahtes, welche durch das Messvolumen gefahren werden.

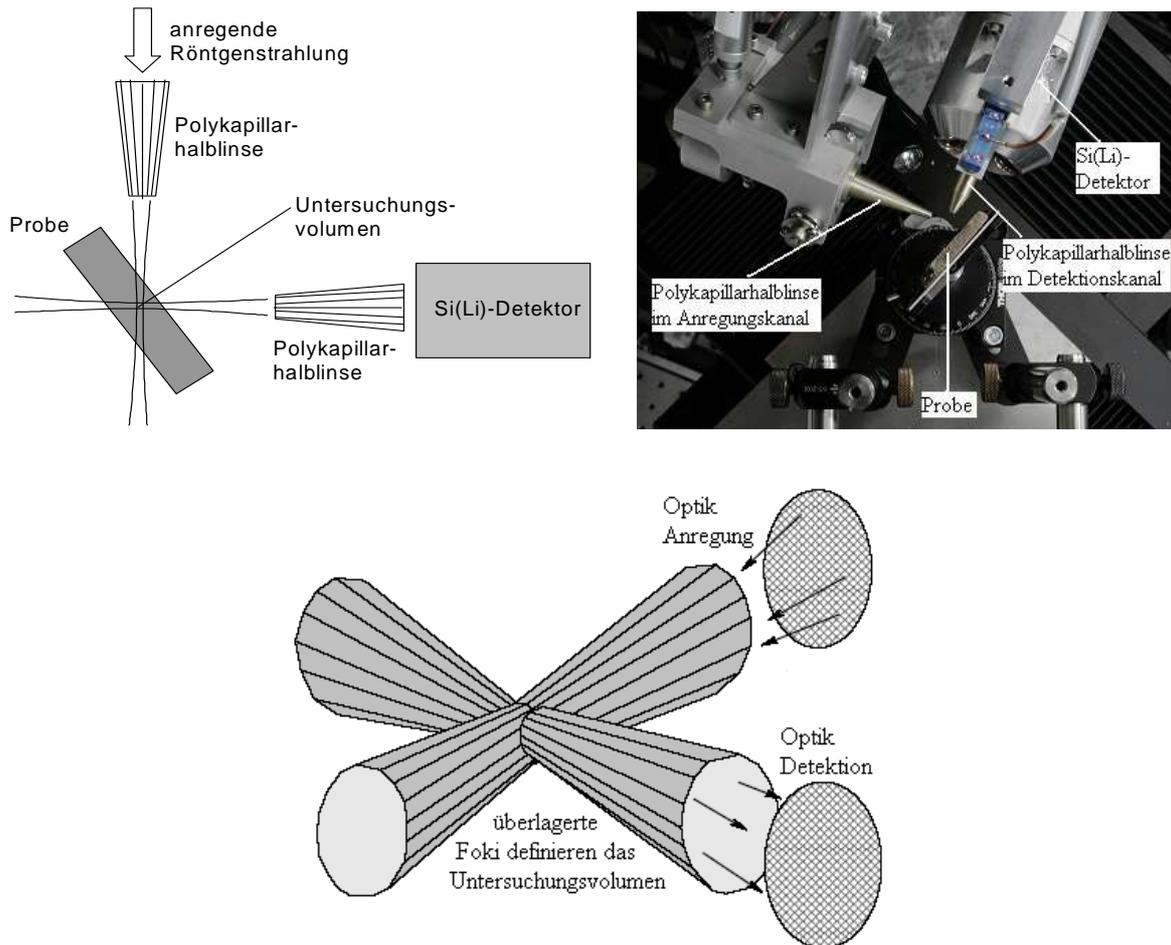


Abb. 3-6: Schematische Messanordnung der 3D μ -RFA mit Synchrotronanregung sowie entsprechender Aufbau an der μ Spot-Beamline bei BESSY (oben), Überlappung der Foki der Röntgenoptiken (unten) (Malzer, 2004)

Die Nachweisgrenzen hängen stark von der Anregungsquelle, der Art der untersuchten Elemente, der Probenmatrix und der Messzeit pro Messpunkt ab. Für die Anregung mit Synchrotronstrahlung liegen die Nachweisgrenzen abhängig vom betrachteten Element im unteren bis mittleren ppm-Bereich, während sie bei der wesentlich schwächeren Röhrenanregung ein bis zwei Größenordnungen schlechter sind. Zudem können ohne Vakuum in der Messkammer erst Elemente etwa ab Chlor nachgewiesen werden, denn die Empfindlichkeit zu niedrigen Fluoreszenzenergien hin ist durch die Transmission der zweiten Kapillarlinse vor dem Detektor stark reduziert. Neben der Nachweisgrenze spielt bei der 3D μ -RFA besonders die Informationstiefe eine Rolle (Malzer, 2004). Sie wird durch die Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlung und hauptsächlich durch die Schwächung der

Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Weg aus der Probe bestimmt. Für die Definition der Informationstiefe sind folgende Überlegungen entscheidend. Die Fluoreszenzstrahlungsintensität ist maximal, wenn das Untersuchungsvolumen sich kurz unter der Oberfläche der Probe befindet, die Absorption kann in so geringer Tiefe vernachlässigt werden. Dann wird das Untersuchungsvolumen in eine Messtiefe bewegt, in der eine gerade noch signifikante Ereigniszahl, die gleich dem dreifachen der Ereigniszahl des Untergrunds ist, detektiert werden kann. Diese Messtiefe entspricht der Nachweistiefe x_{NWG} . Sie hängt mit der Ereigniszahl an der Oberfläche N_{oben} und der signifikanten Ereigniszahl N_{NWG} über das Lambert-Beersche Gesetz mit dem linearen effektiven Massenschwächungskoeffizienten μ_{lin}^* zusammen. Der lineare effektive Massenschwächungskoeffizient berücksichtigt die Absorption der anregenden Strahlung sowie der Fluoreszenzstrahlung und die jeweiligen Winkel gegen die Probenormale (Malzer, 2004).

$$N_{NWG} = N_{oben} \cdot e^{-\mu_{lin}^* \cdot x_{NWG}} \quad (6)$$

Daraus ergibt sich für die Nachweistiefe x_{NWG} :

$$x_{NWG} = \frac{2,3}{\mu_{lin}^*} \cdot \lg \frac{N_{oben}}{N_{NWG}} \quad (7)$$

Demnach ist die Nachweistiefe umgekehrt proportional zum linearen effektiven Massenschwächungskoeffizienten, welcher wiederum von der Dichte des Materials abhängt. Mit dem Logarithmus des Anregungsflusses und der Messzeit nimmt x_{NWG} zu, denn N_{oben} wird von diesen Parametern bestimmt. Bei vernachlässigbarer Absorption ist N_{oben} ebenfalls proportional zur Konzentration des untersuchten Elements in der Probe, so dass auch die Nachweistiefe hiermit zunimmt. Eine möglichst große Nachweistiefe wird daher für Elemente mit einer deutlich über der Nachweisgrenze liegenden Konzentration in einer leichten Matrix erreicht. So kann sie z.B. bei organischen Materialien bei etwa 1 mm liegen, während sie in einer metallischen Matrix nur wenige Mikrometer beträgt, was sich nachteilig auf eine potentielle Schichtanalytik auswirken würde. Zudem eignet sich besonders Synchrotronstrahlung aufgrund ihres hohen Flusses zur Erzielung von hohen Nachweistiefen.

Es existieren bis jetzt zwei verschiedene Typen von 3D μ -RFA-Aufbauten, von denen eine mit Synchrotron- und die andere mit Röhrenanregung arbeitet. Wie bereits beschrieben, können mit Synchrotronstrahlung wesentlich bessere Nachweisgrenzen und -tiefen erreicht

werden. Allerdings ist sie nur an Speicherringen oder Linearbeschleunigern verfügbar, von denen es in Deutschland, aber auch weltweit, nur wenige gibt. Messzeiten in derartigen Einrichtungen sind begehrt und müssen beantragt werden, denn der Betrieb von Synchrotronanlagen ist aufwendig und sehr kostenintensiv. Daher bestand bei der Entwicklung der 3D μ -RFA von Anfang an großes Interesse, die Technik auch mit Röhrenanregung zu betreiben, um eine flexible und zeitlich nicht begrenzte Messgelegenheit zu schaffen (Kanngiesser, et al., 2005), (Lin, et al., 2008), (Mantouvalou, et al., 2010), (Nakano, et al., 2010). Die Konstruktionen der Messapparaturen sind bei Synchrotron- und Röhrenanregung im Prinzip gleich, nur werden unterschiedliche Arten von Polykapillarlinsen eingesetzt. Für die Fokussierung der parallelen Synchrotronstrahlung wird im Anregungskanal eine Halblinse verwendet, während für die Fokussierung der punktförmigen Strahlung von Röntgenröhrenquellen Vollinsen besser geeignet sind. Im Detektionskanal werden in beiden Aufbauten aufgrund ihrer Fähigkeit, punktförmige Strahlung einzusammeln und zu parallelisieren, Halblinsen verwendet. Zur Detektion der Fluoreszenzstrahlung werden in beiden Fällen Si(Li)- oder Siliciumdriftdetektoren eingesetzt.

Bisher kam die 3D μ -RFA überwiegend zur Aufklärung archäometrischer Fragestellungen zum Einsatz, es blieb dabei aber häufig bei qualitativen und semiquantitativen Analysen (Kanngiesser, et al., 2003), (Kanngiesser, et al., 2008) (Wei, et al., 2008), (Mantouvalou, et al., 2010). Um auch verlässliche quantitative Analysen durchführen zu können, wurde ein Algorithmus auf Basis der Fundamentalparameter-Methode entwickelt, mit dessen Hilfe aus dem Intensitätsverlauf eines Elementes seine lokale Konzentration berechnet werden kann (Malzer, 2004), (Mantouvalou, et al., 2008), (Mantouvalou, 2009). Wird ein Multischichtsystem mit unterschiedlichen Elementkonzentrationen in den einzelnen Schichten mit der 3D μ -RFA untersucht, können mit dem Algorithmus über die sich in der Tiefe ändernde Elementkonzentration oder eine sich ändernde Matrixzusammensetzung auch die Schichtdicken rekonstruiert werden. Der Rekonstruktionsalgorithmus berücksichtigt verschiedene in der Probe auftretende Effekte, die die detektierte Fluoreszenzintensität beeinflussen. Dazu zählen die Abschwächung der Röntgenstrahlung auf ihrem Weg durch die Probe und die durch die Ausdehnung des Messvolumens bedingte limitierte räumliche Auflösung des Instruments. Der Algorithmus stellt die primäre Fluoreszenzstrahlung für eine einzelne homogene Schicht als eine Funktion der Messtiefe dar, sekundäre

Fluoreszenzstrahlung wird nicht berücksichtigt, da sie für viele Proben bis auf metallische Materialien vernachlässigt werden kann:

$$\Phi(x) = \frac{\Phi_0 \eta \sigma_F \rho}{2} \cdot \exp(-\mu_{lin}^* x) \cdot \exp\left(\frac{(\mu_{lin}^* \sigma_x)^2}{2}\right) \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{d_2 + \mu_{lin}^* \sigma_x^2 - x}{\sqrt{2} \sigma_x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{d_1 + \mu_{lin}^* \sigma_x^2 - x}{\sqrt{2} \sigma_x}\right) \right] \quad (8)$$

x = Messtiefe

$\Phi(x)$ = Zählrate in der Messtiefe x

Φ_0 = Intensität der eindringenden Röntgenstrahlung

η = integrale Empfindlichkeit für ein bestimmtes Element

σ_F = Fluoreszenzproduktionsquerschnitt

ρ = lokale Massendichte eines bestimmten Elements

μ_{lin}^* = linearer effektiver Massenschwächungskoeffizient

σ_x = Ausdehnung des Untersuchungsvolumens in Scan-Richtung

d_1 = Schichtgrenze 1 einer Schicht in einer bestimmten Messtiefe

d_2 = Schichtgrenze 2 einer Schicht in einer bestimmten Messtiefe

Zur besseren Verständlichkeit kann der Ausdruck in vier Faktoren, die jeweils eine bestimmte physikalische Bedeutung haben, unterteilt werden. Der erste Faktor beinhaltet die lokale Massendichte des gesuchten Elements in der Matrix und stellt die Fluoreszenzintensität dar, die man erhalten würde, wenn das Untersuchungsvolumen sich komplett in der Probe befindet und die Absorption der Strahlung als vernachlässigbar betrachtet wird. Die lokale Massendichte eines Elements ist definiert als das Produkt aus dem Massenanteil des Elements und der lokalen Massendichte der Probe. Sie darf nicht mit der Dichte des reinen Elements bzw. des Füllstoffs verwechselt werden. Aus praktischen Gründen wird die Anregungsintensität Φ_0 nicht direkt gemessen, sondern der Strom I_0 einer Ionisationskammer, der proportional zum Fluss der Röntgenstrahlung $\Phi_0 = kI_0$ ist, wobei k die Konversionskonstante als Umrechnungsfaktor darstellt. Der zweite, an das Lambert-Beersche Gesetz angelehnte Exponential-Term repräsentiert die Absorption sowohl der anregenden Röntgenstrahlung als auch der emittierten Fluoreszenzstrahlung in einer Messtiefe x durch die Probenmatrix. Er geht allerdings von einem infinitesimal kleinen Messvolumen aus. Durch

den dritten Exponential-Term wird die wirkliche Ausdehnung des Messvolumens berücksichtigt, denn die Strahlung aus oberen Teilen des Messvolumens wird weniger stark absorbiert als Strahlung aus seinen tieferen Regionen. Die Fehlerfunktionen am Ende des Ausdrucks kommen zum Tragen, wenn das Messvolumen gerade die Grenze zwischen zwei benachbarten Schichten durchläuft. Für jedes detektierte Element existiert eine solche Gleichung, wobei der lineare Massenschwächungskoeffizient das Verbindungsglied darstellt, da er von allen in der Probe enthaltenen Elementen beeinflusst wird. Für den Fall, dass ein Multischichtsystem vorliegt muss der obenstehende Algorithmus noch um einen Faktor erweitert werden, der die Abschwächung der Strahlung aus einer bestimmten Schicht durch die darüber liegenden Schichten mit einbezieht.

$$\Phi(x) = \sum_{l=1}^n \prod_{k=1}^{l-1} \exp(-\mu_{lin,k}^* D_k) \Phi_l(x) \quad (9)$$

$\Phi_l(x)$ = Beitrag der Intensität aus einer Schicht l

in der Messtiefe x zur Gesamt-Fluoreszenzintensität $\Phi(x)$

D = Dicke einer Schicht

n = Gesamtanzahl der Schichten

Für eine Quantifizierung muss das Gleichungssystem aus den Gleichungen (8) und (9) gelöst werden, was durch die Methode der kleinsten Quadrate erreicht werden kann. Aus der lokalen Massendichte ρ eines bestimmten Elements kann, wenn die Massendichte der Probe bekannt ist, der Massenanteil eines Elements in der Messtiefe x berechnet werden. Zudem kann die Schichtdicke D einer Schicht rekonstruiert werden. Dabei müssen zur Berechnung Anfangswerte der vermutlichen Schichtzusammensetzung und Gesamtdichte sowie Anzahl und Reihenfolge der Schichten eingegeben werden. Für die Anregung mit polychromatischer Strahlung, wie sie von Röntgenröhren emittiert wird, kann der Algorithmus nicht ohne weiteres angewendet werden, denn es ergibt sich durch das kontinuierliche Spektrum mit vielen verschiedenen Anregungsenergien eine Vermischung verschiedener Messvolumengrößen.

Um die Gültigkeit dieses am Institut für Optik und Atomare Physik der TU Berlin entwickelten Algorithmus zu bestätigen, wurde die Messung und Auswertung von gut

charakterisierten Referenzmaterialien erforderlich. Da die Technik für die zerstörungsfreie Schichtanalytik prädestiniert ist, sind Multischichtsysteme als Standards besonders sinnvoll. Die Matrix sollte aufgrund der beschriebenen Minimierung von Absorptionseffekten und damit Maximierung der Informationstiefe aus polymeren bzw. organischen Materialien bestehen, welche anorganische Metallverbindungen homogen verteilt als Analyten enthalten. Da derartige Multischichtstandards, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, nicht kommerziell erhältlich sind, wurde die Entwicklung einer Herstellungsmethode für Referenzmaterialien erforderlich, die den gewünschten Anforderungen entsprechen.

Anders als bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ist mit der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS – Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy oder XANES – X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) die Speziation eines Elements möglich, d.h. es können Bindungszustand bzw. Oxidationsstufe sowie Art und räumliche Lage von Bindungspartner des Analyten bestimmt werden. Die XANES gehört zusammen mit der EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) zur Röntgenabsorptionsspektroskopie. Bei dieser analytischen Methode werden kernnahe, innere Elektronen eines Atoms durch einfallende Röntgenstrahlung in höhere, unbesetzte Zustände oder ins Kontinuum angehoben. Allerdings kann ein stark gebundenes Elektron nur ab einer bestimmten Energie der anregenden Strahlung den Atomverbund verlassen. Im Absorptionsspektrum, bei dem die Absorption der Strahlung gegen die Energie der Strahlung aufgetragen wird, äußert sich das Herauslösen eines Elektrons aus seinem gebundenen Zustand im sprunghaften Anstieg der Absorption, der Absorptionskante (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Aufnahme eines Absorptionsspektrums erfolgt durch die Variation der Röntgenstrahlung im Energiebereich kurz vor und hinter einer ausgewählten Absorptionskante des Analytelements. Dabei wird durch die XANES der Energiebereich einige Elektronenvolt vor der Absorptionskante beginnend bis etwa 50 eV hinter die Absorptionskante abgedeckt, während die EXAFS sich daran anschließt und bis ca. 1 keV hinter die Kante reicht (Abb. 3-7)

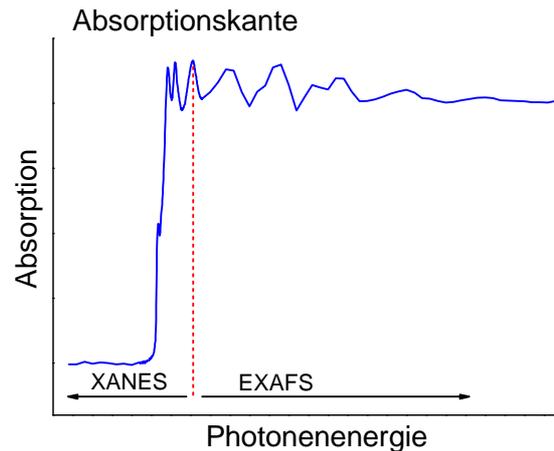


Abb. 3-7: Bereiche der XANES (NEXAFS) und EXAFS im Röntgenabsorptionsspektrum

Eine XANES-Messung kann nur mit streng monochromatischer Strahlung durchgeführt werden. Aufgrund ihrer hohen Intensität und Brillanz wird Synchrotronstrahlung verwendet, aus der mit Hilfe von Monochromatoren einzelne Wellenlängen herausgefiltert werden. Bei der Durchstimmung der Energie der anregenden Röntgenstrahlung kann die Feinstruktur der Absorptionskante gemessen werden. Sie weist Oszillationen auf, die durch Streuung des herausgeschlagenen Photoelektrons an den Coulomb-Potentialen der Nachbaratome entstehen. Aus der Feinstruktur im Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum lassen sich Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe eines Elements sowie die lokale geometrische Umgebung ziehen. Aus den Oszillationen im EXAFS-Bereich lassen sich Bindungsabstände zu Nachbaratomen berechnen und die möglichen Bindungspartner des Analyten lassen sich einschränken.

Prinzipiell können XANES-Messungen in unterschiedlichen Betriebsarten durchgeführt werden. Durch Transmissionsmessungen, bei denen die Probe zwischen zwei Ionisationskammern angeordnet ist, kann die Röntgenabsorption der Probe direkt gemessen werden. Mit der Ionisationskammer vor der Probe wird die Intensität der einfallenden Strahlung und mit der Kammer hinter der Probe die transmittierte Strahlung gemessen. In diesem Modus können nur sehr dünne Proben oder stark verdünnt vorliegende Analyten gemessen werden. Für tiefenaufgelöste Messungen ist diese Anordnung daher nicht geeignet. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, dass die gemessenen Röntgenabsorptionsspektren keine unerwünschten Absorptionseffekte aufweisen. Daher können die resultierenden Spektren als Referenzspektren für die Analytsubstanz in der Probe betrachtet werden. Ein

anderer Messmodus ist der Fluoreszenzmodus, bei dem die während des Rückfalls des Elektrons aus dem angeregten Zustand emittierte Fluoreszenzstrahlung als Maß für die Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung herangezogen wird. Die Anregungsquelle und der Detektor sind dabei, analog der Röntgenfluoreszenzanalyse, üblicherweise so angeordnet, dass zwischen Anregungs- und Detektionskanal ein Winkel von 90° vorliegt. Im Fluoreszenzmodus kann die Probe eine beliebige Geometrie mit größerer Dicke annehmen. Allerdings werden die aufgenommenen XANES-Spektren durch unerwünschte Absorptionseffekte innerhalb der Probe verfälscht, da sowohl der eindringende als auch der austretende Röntgenstrahl auf seinem Weg durch die Probe abgeschwächt wird. Wenn ein Element in einer geschichteten Probe in mehreren verschiedenen Verbindungen vorliegt, überlagern sich die resultierenden Röntgenspektren, so dass die ungestörten Spektren der reinen Substanzen rekonstruiert werden müssen. Bei der Untersuchung von geschichteten Proben stößt die konventionelle XANES allerdings an ihre Grenzen. Erst bei der relativ neuen Methode der 3D μ -XANES ist durch die Anordnung von je einer Polykapillarlinse im Anregungs- und Detektionskanal eine dreidimensional orts aufgelöste Analyse möglich, welche nur im Fluoreszenzmodus durchgeführt werden kann. Auch bei der konfokalen Messanordnung wird das Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum aus einer in der Tiefe der Probe liegenden Schicht durch die Absorption der Röntgenstrahlung in den darüber liegenden Schichten beeinflusst. Allerdings unterscheidet sich der Einfluss der Absorptionseffekte auf 3D μ -XANES-Spektren von dem auf konventionelle XANES-Spektren bedingt durch die unterschiedliche Größe und Geometrie des Messvolumens der beiden Messanordnungen. Die Rekonstruktion des „ungestörten“ Spektrums ohne Absorptionseffekte aus dem gemessenen Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum erfolgt auf Basis von Gleichung (8) und (9). Mit ihrer Hilfe kann bei gegebener Analytkonzentration bzw. lokaler Elementdichte ρ und bekannten Schichtdicken D der lineare effektive Massenschwächungskoeffizient μ_{lin}^* berechnet werden, aus dem wiederum das Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum rekonstruiert werden kann. Auch für die Validierung der 3D μ -XANES bzw. der Güte der Rekonstruktionsberechnungen für die XANES-Spektren waren Referenzmaterialien notwendig, die aus mehreren Schichten einer leichten Matrix bestehen und die Analyten in verschiedenen chemischen Verbindungen mit bekannter Konzentration enthalten.

3.6.1 Hausinterne Standards für 3D μ -RFA und die 3D μ -XANES

Im Rahmen dieser Dissertation wurden für ein Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Kanngießler am Institut für Optik und Atomare Physik der TU Berlin polymere Referenzmaterialien für die Validierung der 3D μ -RFA und der 3D μ -XANES entwickelt (Mantouvalou, et al., 2008), (Schaumann, et al., 2009). Bei der Entwicklung und Anwendung eines geeigneten Herstellungsverfahrens mussten die besonderen Anforderungen an die potentiellen Referenzmaterialien berücksichtigt werden, die durch die Merkmale und Leistungsfähigkeit der 3D μ -RFA und der 3D μ -XANES definiert wurden. Die Standards sollten aus mehreren Schichten mit jeweils unterschiedlichen Analytkonzentrationen oder unterschiedlichen Analyten bestehen, wobei als Matrix ein polymeres bzw. organisches Material gewählt werden sollte.

Für die 3D μ -RFA sollte durch die Analyten ein relativ großer Fluoreszenzenergiebereich abgedeckt werden, optional konnten die Analyten in elementarer Form oder als Verbindung eingesetzt werden. In der ersten Projektphase wurden die Analyten Zn und Si als Oxide in eine Kautschukmatrix eingemischt (Schaumann, 2006). Metalloxide sind für die RFA besonders vorteilhaft, da der Sauerstoff nur schwach zur Absorption der Röntgenstrahlung beiträgt. Um den Röntgenfluoreszenz-Energiebereich der Analytotope zu erweitern, wurden in der zweiten Projektphase die Oxide von Fe, Bi und Zr und das Carbonat von Ca in die Kautschukmatrix eingemischt. Da auch Brom mit seiner Fluoreszenzenergie von 11,9 keV einen geeigneten Analyten darstellte, sich aber keine passende Bromverbindung für die Mischungsherstellung mit dem Kautschuk finden ließ, wurde ein Brombutylkautschuk als Matrix verwendet, welche von vornherein einen bestimmten Anteil an kovalent gebundenem Brom enthält. Die Massenanteile der Analyten in der Kautschukmatrix sollten 1-10% betragen, so dass die Nachweisbarkeit der Analyten mit der 3D μ -RFA gewährleistet ist. Die aus den Mischungen hergestellten Schichtsysteme sollten aus 5-10 Schichten bestehen, wobei die Schichtdicke pro Einzelschicht mit 20-100 μm im Bereich der Tiefenauflösung der 3D μ -RFA mit Synchrotron- als auch mit Röhrenanregung liegen sollte.

Von der Verwendung metallorganischer Verbindungen anstelle von Oxiden wurde abgesehen, da viele von ihnen eine schlechte Stabilität im Kontakt mit Luftsauerstoff und gleichzeitig eine hohe Toxizität aufweisen. Außerdem müssten sie aufgrund ihrer großen Molmasse, an der das Metall nur einen geringen Anteil hat, in relativ hohen Mengen eingesetzt werden, um einen bestimmten Metallgehalt in der Matrix zu erreichen.

Für die 3D μ -XANES waren Schichtstandards mit einem Analyten erforderlich, der in verschiedenen chemischen Verbindungen vorliegt. In Frage kamen dafür Verbindungen, in denen der Analyt verschiedene Oxidationsstufen besitzt, oder Verbindungen, in denen der Analyt zwar die gleiche Oxidationsstufe hat, aber an unterschiedliche Anionen gebunden ist. Vor diesem Hintergrund wurden Schichtstandards aus bis zu drei Schichten mit elementarem Kupfer, Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxid, sowie elementarem Zink, Zinksulfid und Zinkoxid in einem strahlenhärtenden Lack als organischer Matrix entwickelt. Die Massenanteile bezogen auf das Metall sollten zwischen 5 und 20% liegen und die Schichtdicken im Bereich von 30-80 μm .

Die im Folgenden als Füllstoffe bezeichneten Analytverbindungen sollten in der organischen Matrix bei bekanntem Massenanteil so homogen wie möglich verteilt sein, um als Referenzmaterial dienen zu können. Es war daher auf eine gründliche Durchmischung der Komponenten zu achten, welcher eine sorgfältige und auf die Ausgangsmaterialien abgestimmte Auswahl des Mischungsverfahrens vorausgehen musste. Zudem war auf eine ausreichende Stabilität der homogenen Mischungen zu achten. Das Schichtherstellungsverfahren sollte möglichst konstante und reproduzierbare Schichtdicken sowie die Erzeugung von Multischichtsystemen mit gut aneinander haftenden, fehlerfreien Schichten erlauben. Unter diesen Rahmenbedingungen wurden zwei Verfahren für die Herstellung von Multischichtreferenzmaterialien im Labormaßstab entwickelt sowie die erhaltenen Schichtstandards in Hinblick auf die Homogenität der Füllstoffverteilung und die Schichtdicken charakterisiert. Außerdem wurden die wahren Analytmassenanteile gegenüber den eingesetzten Anteilen überprüft, um verlässliche quantitative Referenzwerte zu liefern.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von hausinternen Multischichtreferenzmaterialien mit Kautschukmatrix für die Validierung der 3D μ -RFA, während das Kapitel 5 auf die Herstellung und Charakterisierung von Schichtstandards mit Lack als organischer Matrix für die Validierung der 3D μ -XANES eingeht.

4 Hausinterne Standards mit Kautschuk als polymerer Matrix

In diesem Kapitel soll die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von polymeren Multischichtsystemen mit Kautschukmatrix ausführlich dargestellt werden. Hierfür werden im Abschnitt 4.1 zunächst die verwendeten Materialien sowie mögliche Misch- und Schichtherstellungsverfahren vorgestellt und die Entscheidung für die schließlich angewendeten Verfahren begründet. Im Abschnitt 4.2 werden die Durchführung und die experimentellen Parameter der Mischungs- und Schichtherstellung sowie deren Charakterisierung detailliert beschrieben. Abschließend werden im Abschnitt 4.3 Beispiele für die Anwendung der Schichtsysteme zur Validierung der 3D μ -RFA gegeben.

4.1 Theoretische Grundlagen

4.1.1 Kautschuktypen

Ein Kautschuk ist ein makromolekularer Stoff, der bei Raumtemperatur amorph vorliegt und eine Einfriertemperatur (Glasübergangstemperatur) deutlich unterhalb der Raumtemperatur besitzt. Kautschuke zeigen bei mechanischer Verformung bei Raumtemperatur bereits eine erhebliche Elastizität, die aber bei erhöhter Temperatur durch Fließerscheinungen (Thermoplastizität) wieder verloren geht, da zwischen den Kettenmolekülen nur van-der-Waals-Wechselwirkungen herrschen. Durch Ausbildung von thermostabilen chemischen Bindungen bei der Vulkanisation bzw. Vernetzung der verknäulten, kettenförmigen Makromoleküle tritt zu einem gewissen Grad eine Festlegung der Struktur auf. Damit wird die Beweglichkeit der Kettenmoleküle verringert und demnach die Elastizität des Materials gesteigert, die auch bei erhöhten Temperaturen weitgehend erhalten bleibt. Der Begriff Kautschuk wird dabei definitionsgemäß für unvernetzte Produkte verwendet, während die Begriffe „Elastomere“, „Gummi“ und „Vulkanisate“ die vernetzten Kautschuke bezeichnen. Kautschuk ist folglich das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Elastomeren. Bei einer sehr engmaschigen Verknüpfung der Makromoleküle entsteht ein Hartgummi bzw. Duromer. Ein Elastomer zeichnet sich nicht nur durch seine Elastizität, d.h. seine Fähigkeit aus, nach Anlegen einer Zugspannung wieder in seine ursprüngliche Form zurückzukehren, sondern auch durch seine Abriebbeständigkeit, Luft- und Wasserundurchlässigkeit und Resistenz gegen viele Chemikalien.

Die Vernetzung als Bindeglied zwischen Kautschuk und Elastomer wird als Vulkanisation bezeichnet, was daher rührt, dass als Vernetzungsreagenz traditionell Schwefel verwendet wurde. Heute spricht man auch bei der Verwendung von anderen Vernetzungsmitteln von Vulkanisation, die Schwefelvulkanisation stellt nur eine Möglichkeit dar. Alternativ zu Schwefel werden Peroxide zur Vernetzung von Kautschuken verwendet. Eine Beeinflussung der Vulkanisation erfolgt durch die Art und Menge des Vernetzungsmittels bzw. -mechanismus sowie durch die Temperatur und Dauer des Heizprozesses. Durch die Menge und die Aktivität des Vernetzers sowie die Reaktionszeit wird die Anzahl der gebildeten Vernetzungsstellen, d.h. der Vulkanisationsgrad, bestimmt. Die Grundeigenschaften einer Kautschukmischung wie Wärme- und Kältebeständigkeit, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit sowie das Verhalten gegenüber Chemikalien werden vom Kautschuktyp bestimmt, wohingegen die mechanischen und dynamischen Eigenschaften hauptsächlich durch das Vernetzungssystem beeinflusst werden.

Neben Naturkautschuk, den man vor allem aus dem Latex des Kautschukbaums *Hevea brasiliensis* gewinnt, wird der weltweite Kautschukbedarf heutzutage überwiegend durch synthetischen Kautschuk gedeckt. Die synthetischen Kautschuke lassen sich in zwei Gruppen einteilen – die Allzweck-Synthesekautschuke mit dem Naturkautschuk ähnelnden Eigenschaften sowie die Spezial-Synthesekautschuke mit einem breiten Spektrum an charakteristischen Eigenschaften, die sich meist deutlich vom Naturkautschuk unterscheiden. Während die Allzweck-Synthesekautschuke hauptsächlich im Reifensektor zum Einsatz kommen, herrschen die Spezial-Synthesekautschuke in fast allen Gebieten der modernen Technik vor, wo sie sehr differenzierten Anforderungen entsprechen müssen (Hofmann, et al., 2001).

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

Als organische Matrix für die Schichtsysteme wurde ein synthetischer Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) mit dem Handelsnamen Keltan 512 gewählt. Er besitzt eine gesättigte Hauptkette aus Ethylen- und Propylen-Einheiten. Durch ein nicht-konjugiertes Dien in Seitenstellung der Kettenmoleküle sind auch Doppelbindungen vorhanden (Abb. 4-1).

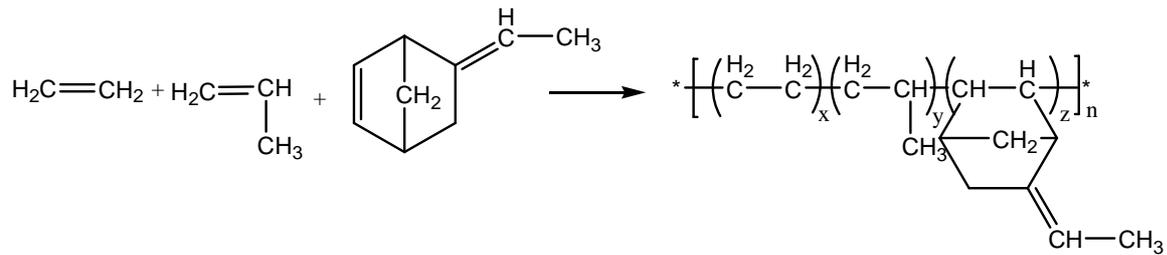


Abb. 4-1: Struktur von EPDM-Kautschuk

Hierdurch wird der Kautschuk schwefelvernetzbar. Als Dien-Komponente werden im EPDM Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien oder Ethylidennorboren (ENB) eingesetzt. Beim Keltan 512 wird das ENB als Termonomer verwendet, sein Gehalt beträgt 4,3 %, und der Ethylengehalt liegt bei 55 %. Somit handelt es sich um einen völlig amorphen Kautschuk, der 4 bis 15 Doppelbindungen auf je 1000 Kohlenstoffatome in der Polymerkette enthält. Die Molekularmasse liegt zwischen 200000 und 300000 g/mol und damit in einem mittleren Bereich. Im Vergleich zu anderen Kautschuktypen stellt EPDM einen relativ unpolaren Kautschuk dar.

Der EPDM zeichnet sich durch seine hohe Witterungs- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, Öl- und Ozonresistenz sowie seine hohe thermische und chemische Beständigkeit aus. So ist er beständig gegen Laugen, verdünnte Säuren, Alkohole, Ketone und Glykole. Diese hervorragende Beständigkeit gegen äußere Einflüsse kommt durch die gesättigte Polymerhauptkette zustande. Unbeständig zeigt er sich gegenüber Fetten, Mineralölen, Kraftstoffen und Kohlenwasserstoffen. Aufgrund dieser guten Beständigkeit gegen viele Einflüsse nimmt EPDM die 4. Stelle des Weltkautschukverbrauchs ein.

Die Vernetzung von EPDM-Kautschuken kann mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen und mit Peroxiden erfolgen. Peroxidvernetzte Elastomere können bei Temperaturen von bis zu 150°C verwendet werden. Die wichtigsten Einsatzgebiete der EPDM-Elastomere sind z.B. in der Automobilindustrie als Brems-, Kühl-, Heizungs- und Lüftungsschläuche sowie Dichtungen für Fenster und Türen, beim Bau als Dichtungen, Dachfolien und Fußbodenbelag, in der Elektroindustrie als Kabelummantelung, Drahtisolierung und Stecker und in verschiedensten anderen Bereichen wie z.B. bei Materialien für den Kontakt mit Trinkwasser und Lebensmitteln zu finden (Hofmann, et al., 2001).

Zum Vernetzen des Kautschuks, d.h. zur Umwandlung des thermoplastischen Materials in ein Elastomer, wurde ein Peroxid, das Dicumylperoxid mit dem Handelsnamen Perkadox BC-FF (99%ig), gewählt (Abb. 4-2).

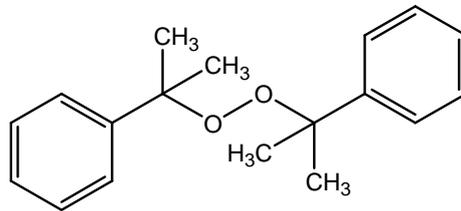


Abb. 4-2: Struktur des Vernetzers Dicumylperoxid

Die Vernetzung von EPDM wäre auch mit Schwefel möglich, da durch die Anwesenheit von ENB in der Seitenkette des Polymers Doppelbindungen für eine Schwefelvernetzung zur Verfügung stehen. Allerdings würde der Schwefel in der Röntgenfluoreszenzanalyse der Proben z.B. durch Peaküberlappungen und Matrixeffekte störend auftreten, so dass die Wahl auf ein Peroxid als Vernetzer fiel. Die Vernetzung verläuft nach einem radikalischen Mechanismus, der durch den Zerfall des Peroxids initiiert wird. Dabei werden die Kohlenstoffatome der Kettenmoleküle direkt ohne Brückenatome miteinander verbunden, so dass keine Fremdatome in den Kautschuk eingebracht werden. Der Vulkanisationstemperaturbereich liegt zwischen 160°C und 210°C. Bei Raumtemperatur reagiert Dicumylperoxid (DCP) prinzipiell nicht, allerdings wird durch Lichteinstrahlung sein Zerfall bewirkt. Als Zerfallsprodukte bilden sich Benzophenon und ein Methylradikal, welches dimerisieren kann, so dass es nicht mehr in der Vulkanisation wirksam ist. Es ist demnach erforderlich, ein Peroxid enthaltendes Mischungsfell vor der Vulkanisation dunkel zu lagern (Hofmann, et al., 2001).

Die Wahl der polymeren Matrix fiel auf den EPDM-Kautschuk, da er einen gut zu verarbeitenden Kautschuk darstellt, der wegen seiner Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse und seiner Alterungsbeständigkeit in vielen technischen Gummiprodukten seinen Einsatz findet. Als Basis für ein Referenzmaterial ist eine beständige Matrix unbedingt erforderlich, damit Umgang und Lagerung sich unkompliziert gestalten und eine Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften über einen langen Zeitraum weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Brom-Isopren-Isobutylen-Copolymer (BIIR)

Als Matrix und gleichzeitig als Lieferant für Brom als Analyten mit einer K_{α} -Energie von 11,9 keV wurde der Brombutylkautschuk „Bayer Brombutyl 2030“ mit 1,8% Brom verwendet, da sich kein geeigneter Füllstoff mit Brom fand, der sich in EPDM mit ausreichender Homogenität einmischen ließ. Der zu Grunde liegende Butylkautschuk ist ein synthetischer Kautschuk, der durch kationische Copolymerisation aus 97-99,5 Mol-% Isobutylen und 0,5-3 Mol-% Isopren mit den für die Vernetzung erforderlichen Doppelbindungen entsteht. Durch die Substitution von Wasserstoffatomen der Isopren-Einheit durch Bromatome wird Brombutylkautschuk erhalten (Abb. 4-3). Dabei werden bevorzugt Wasserstoffatome in Allylstellung ersetzt, die Doppelbindung wird nur zu einem geringen Anteil durch Brom gesättigt.

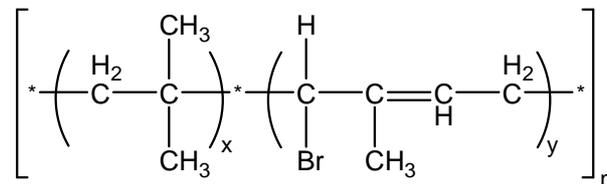


Abb. 4-3: Struktur von Brombutylkautschuk

Üblich ist eine Vulkanisation von BIIR mit Schwefel, Vernetzungen mit Hilfe von Peroxiden sind unüblich, da sie zur Depolymerisation des BIIR führen können. Dabei wird anstelle der Doppelbindung der Isopren-Einheit, die nur zu max. 3 Mol-% in den Molekülketten vorkommt, ein Wasserstoffatom der Isobutyl-Einheit durch das aus dem Peroxid gebildete Radikal abstrahiert. Als Folge wird eine C-C-Bindung der Molekülkette gespalten und es kommt zur Kettenverkürzung. Um eine möglichst gute Übereinstimmung mit der EPDM-Matrix zu bekommen, wurde dem Brombutylkautschuk dennoch der gleiche Anteil Dicumylperoxid hinzugefügt.

Brombutylkautschuk besitzt eine gute Alterungs-, Wärme- und Chemikalienbeständigkeit. Er wird, teilweise als Covulkanisat mit Dienkautschuken, in Schläuchen für Reifen, Chemikalienschläuchen, Förderbändern, Dichtungen und pharmazeutischen Stopfen verwendet (Hofmann, et al., 2001).

4.1.2 Füllstoffe und Pigmente

Gemäß der DIN 55943 „Farbmittel – Begriffe“ ist ein Füllstoff eine im Anwendungsmedium unlösliche partikuläre Substanz, die zur Vergrößerung des Volumens, zur Erzielung bestimmter technischer Eigenschaften oder zur Beeinflussung optischer Eigenschaften dient. In der Kautschuktechnologie lassen sich Füllstoffe in verstärkende und inaktive Füllstoffe unterteilen. Die verstärkende Wirkung kommt durch interaktive Kräfte zwischen Füllstoffpartikeln mit Ausbildung von Füllstoffnetzwerken und Adsorption von Kautschukketten an der Füllstoffoberfläche zustande. Sie hängt von der Partikelgröße, Struktur und Oberflächenaktivität des Füllstoffs ab. Allgemein gilt dabei, dass grobteilige Füllstoffe weniger verstärkend wirken als feinteilige mit Durchmessern unterhalb von etwa 1 μm (Hofmann, et al., 2001). Die aktiven Füllstoffe verändern die viskoelastischen Eigenschaften der Kautschukmischung, was sich wiederum auf die Reißfestigkeit und den Abrieb der Vulkanisate auswirkt. Hingegen dienen die inaktiven Füllstoffe häufig der Volumenzunahme der Kautschukmatrix, der Beeinflussung von optischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der Verarbeitbarkeit oder Gasdurchlässigkeit. Als Füllstoffe werden mineralische, anorganische Verbindungen oder Ruße eingesetzt, sie können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Eine strenge Abgrenzung zu den Pigmenten ist häufig schwierig und wird durch die Anwendung der betroffenen Substanz definiert. In DIN 55943 werden Pigmente als partikuläre, im Anwendungsmedium unlösliche Substanzen definiert, die „als Farbmittel oder wegen ihrer korrosionshemmenden, magnetischen, elektrischen oder elektromagnetischen Eigenschaften verwendet werden“. Sie lassen sich in anorganische und organische Pigmente oder aber nach ihrer Funktion im Anwendungsmedium einteilen. Im Kautschuk werden Pigmente am häufigsten zur Einstellung von Farben eingesetzt (Röthemeyer, et al., 2006).

Für die polymeren Schichtsysteme wurden die Füllstoffe nach der Röntgenfluoreszenzenergie des enthaltenen Metalls ausgewählt. Daher stellen nur wenige der ausgewählten Füllstoffe auch in der Kautschuktechnologie üblicherweise angewendete Füllstoffe dar. Allerdings war die Verwendung von tatsächlich in Kautschuken verarbeiteten Füllstoffen oder Pigmenten als Analytverbindungen von Vorteil, da in diesem Fall auf existierende Erkenntnisse über Dispergierbarkeit und Verträglichkeit mit dem Kautschuk zurückgegriffen werden konnte. Da aber die Auswahl bestimmter Röntgenfluoreszenzenergien für die Validierung der 3D μ -RFA im Vordergrund stand und als Analyten wegen der geringen Beeinflussung der

Strahlungsabsorption durch das Anion vornehmlich Metalloxid-Verbindungen verwendet werden sollten, mussten überwiegend unübliche Füllstoffe eingesetzt werden. Im Folgenden soll kurz auf die in den polymeren Schichtsystemen verwendeten Füllstoffe mit ihren Verarbeitungseigenschaften eingegangen werden (Hofmann, et al., 2001), (Röthemeyer, et al., 2006).

Kieselsäure

Durch die Einmischung von Kieselsäure $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde der Analyt Si mit seiner geringen K_{α} -Röntgenfluoreszenzenergie von 1,7 keV in die Kautschukmatrix eingebracht. Die Wahl fiel auf die häufig in der Kautschuktechnologie verwendete Kieselsäure Ultrasil 7000 GR, eine amorphe Fällungskieselsäure, die als Verstärkerfüllstoff eingesetzt wird. Sie liegt als Granulat vor und bildet so bei der Verarbeitung weniger Staub, ist gleichzeitig jedoch gut dispergierbar. Sie wurde speziell für den Einsatz in rollwiderstandsarmen PKW-Reifenlaufflächen entwickelt, denn sie verleiht den Laufflächen einen ausgezeichneten Abriebwiderstand sowie exzellente Nassrutsch- und Rollwiderstandseigenschaften. Aufgrund der starken Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen und der vergleichsweise geringeren Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen kommt es zur Agglomeratbildung, so dass ein relativ großer Energieeintrag zur Zerkleinerung der Agglomerate notwendig ist.

Zinkoxid

Zink besitzt eine Röntgenfluoreszenzenergie von 8,6 keV, zur Einführung dieses Analyten in die Kautschukmatrix eignet sich am besten Zinkoxid ZnO . Es besitzt keine verstärkenden Eigenschaften, wird aber häufig als Aktivator oder Beschleuniger der Vulkanisation in Kautschukmischungen verwendet. Selten ist sein Einsatz als Weißpigment.

Calciumcarbonat

Calciumcarbonat CaCO_3 stellt mengenmäßig den am häufigsten verwendeten Füllstoff zur Volumenvergrößerung eines Kautschuks dar. In der Kautschuktechnologie wird es aufgrund des geringen Preises häufig als bergmännisch gewonnene Kreide verwendet und dient zur inaktiven Füllung von Kautschukmischungen für Dichtungsplatten und Fußbodenbeläge. Dagegen besitzt synthetisches Calciumcarbonat, wie es auch hier benutzt wurde, aufgrund

seiner größeren Oberfläche mittelmäßig verstärkende Eigenschaften und wird in Dichtungsprofilen und höherwertigen technischen Produkten verarbeitet. Mit einer Energie von 3,7 keV der K_{α} -Linie liegt Calcium zusammen mit Silicium am unteren Ende der Röntgenfluoreszenzenergien der eingemischten Analyten.

Eisenoxid

Eisenoxid Fe_2O_3 stellt in der Kautschukverarbeitung keinen gewöhnlichen Füllstoff dar. Es wird aber als anorganisches Pigment zur Einfärbung von Kautschukmischungen von gelb bis braun verwendet. Die Röntgenfluoreszenzenergie der Fe- K_{α} -Linie liegt bei 6,4 keV. Auch in anderen Matrices wird Fe_2O_3 als Pigment eingesetzt.

Bismutoxid

Bismutoxid Bi_2O_3 wird gewöhnlich nicht als Füllstoff in Kautschuken verarbeitet. Dennoch wurde es in die Kautschukmatrix für die herzustellenden Schichtstandards eingemischt, da ein Analyt mit einer Fluoreszenzenergie zwischen 10 und 11 keV ausgewählt werden sollte und hierfür nur Bi oder As bzw. ihre Oxide in Frage kamen. Wegen der Giftigkeit der Arsenoxide und der damit erschwerten Handhabbarkeit der Kautschukmischungen fiel die Entscheidung auf Bismutoxid als Füllstoff. Die L_{α} -Linie von Bi hat eine Energie von 10,8 keV. Die Anwendungen von Bi_2O_3 sind verschieden, so wird es in der Keramik- und Glasindustrie sowie als Katalysator verwendet.

Zirkoniumoxid

Auch Zirkoniumoxid ZrO_2 stellt keinen in der Kautschuktechnologie gebräuchlichen Füllstoff dar. Mit seiner K_{α} -Energie von 15,7 keV ist Zirkonium der Analyt mit der höchsten Röntgenfluoreszenzenergie in den hergestellten polymeren Schichtsystemen. Die verfügbaren Oxide der benachbarten Metalle in diesem Energiebereich (SrO , Y_2O_3 , NbO_2 , Nb_2O_5) liegen preislich deutlich höher, so dass die Wahl auf Zirkoniumoxid fiel. Verwendung findet Zirkoniumoxid am häufigsten als Hochleistungskeramik.

4.1.3 Mischungsherstellung und Mischwerkzeuge bei Kautschuken

Im Mischprozess werden die Bestandteile einer Mischungsrezeptur unter Zuhilfenahme von geeigneten Verarbeitungsgeräten miteinander vermengt. Durch die beim Mischen stattfindenden Abläufe sowie die Art des Verarbeitungsgeräts und die gewählten Mischparameter werden die Qualität der Kautschukmischung und damit u.a. die mechanischen und optischen Eigenschaften des daraus hergestellten Produkts entscheidend geprägt. Das Ziel ist die möglichst homogene Verteilung aller zum Kautschuk gegebenen Komponenten. In der Kautschuktechnologie bestehen Rezepturen häufig aus vielen Komponenten, darunter Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Weichmacher, Alterungs-, UV- und Ozonschutzmittel sowie sonstige Additive wie beispielsweise Pigmente und Flammschutzmittel. Für die polymeren Schichtreferenzmaterialien werden die Mischungsrezepturen allerdings auf ein Minimum an Bestandteilen beschränkt, in den Kautschuk werden lediglich die Füllstoffe als Analyten und das Vernetzungsmittel eingemischt. Andere Eigenschaften, wie mechanische Belastbarkeit oder optische Erscheinung sind für die Anwendung als Referenzmaterialien nicht wichtig, so dass auf die Zugabe von entsprechenden Additiven verzichtet werden kann. Dennoch ist die homogene Verteilung der in die Matrix eingemischten Analyten hier von ganz besonderer Bedeutung. In beliebigen Stichproben der Kautschukmischung soll der Massenanteil des Analyten gleich sein, es soll eine Homogenität im submikronen Bereich, also unterhalb des Auflösungsvermögens der 3D μ -RFA, erreicht werden.

Es existieren drei Grundarten des Mischens (Abb. 4-4), die in einzelnen Mischphasen und bestimmten Verarbeitungsgeräten dominieren und sich der am Anfang stehenden Inkorporation des Füllstoffs in den Kautschuk anschließen (Röthemeyer, et al., 2006).

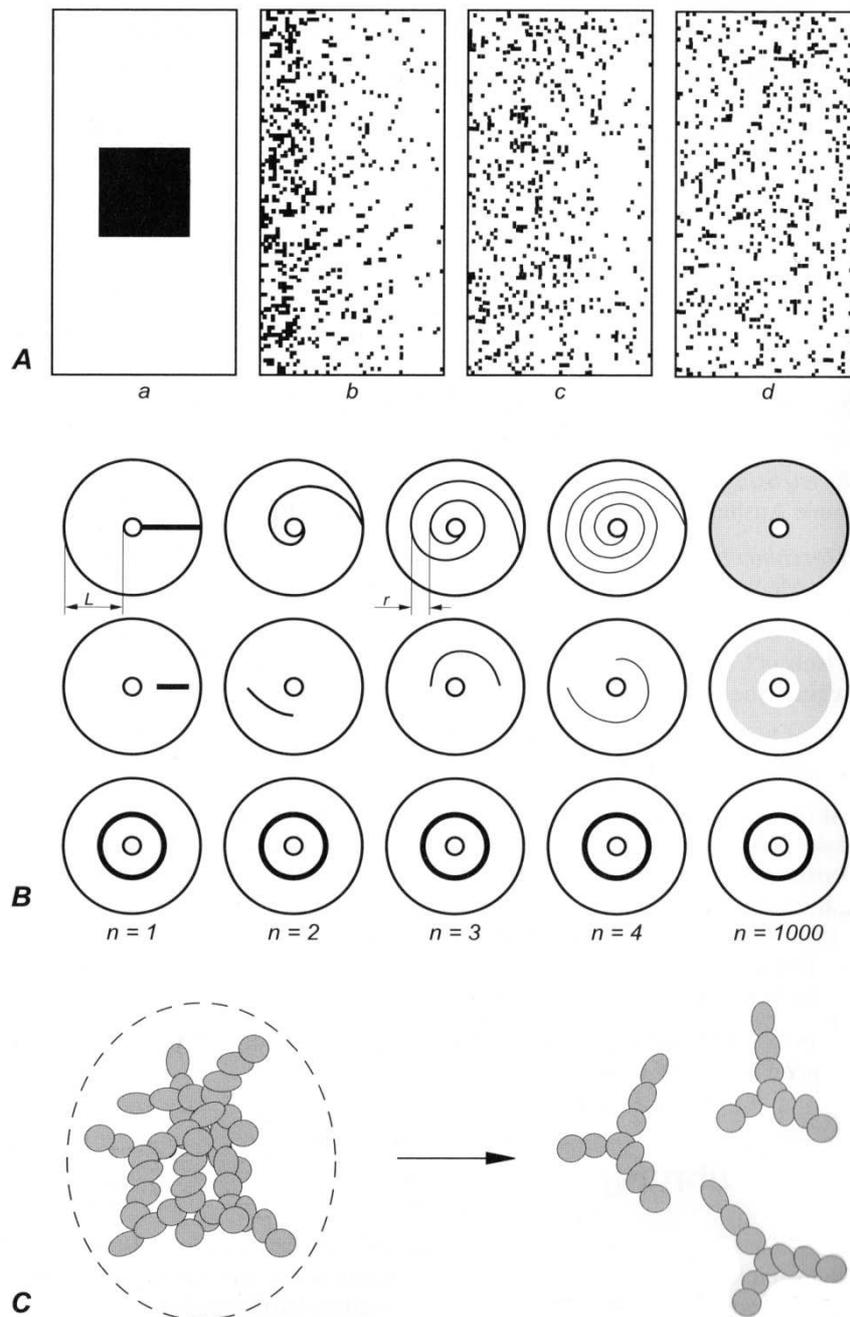


Abb. 4-4: Grundarten des Mischens, **A:** distributives Mischen mit zunehmender Mischungsqualität von a-d, **B:** laminares Mischen durch Rotationsbewegung im Mischer nach unterschiedlichen Umdrehungen n und mit unterschiedlicher Anfangsverteilung des Füllstoffs, **C:** dispersives Mischen zur Zerkleinerung von Füllstoffagglomeraten in -aggregate (Röthemeyer, et al., 2006)

Beim distributiven Mischen wird durch eine Bewegung der Komponenten gegeneinander mit fortschreitender Zeit eine Verteilung ineinander bewirkt, die einen rein statistischen Prozess darstellt, wobei sich die Agglomeratgrößen nicht ändern. Zusätzlich spielt bei viskoelastischen Substanzen wie Kautschuk das laminare Mischen eine Rolle. Durch eine Deformation der Komponenten in einem Strömungsfeld wird ihre gemeinsame Oberfläche vergrößert, was zu einer Homogenisierung führt, bei der es sich aber nicht wie beim distributiven Mischen um eine wirkliche Durchmischung handelt. Das dispersive Mischen schließlich dient zur Zerkleinerung von größeren Füllstoffagglomeraten in -aggregate. Bei Agglomeraten handelt es sich um locker, meist über Ecken und Kanten zusammenhängende Partikelansammlungen, die durch Energieeintrag von außen gut in die kleineren Aggregate oder – unter sehr drastischen Bedingungen – in die Primärpartikel gespalten werden können. Hingegen bilden Aggregate sehr starke, über Partikelflächen verknüpfte Verbünde aus, welche beim Dispergieren nicht in die Primärpartikel zerlegt werden können (Abb. 4-5).

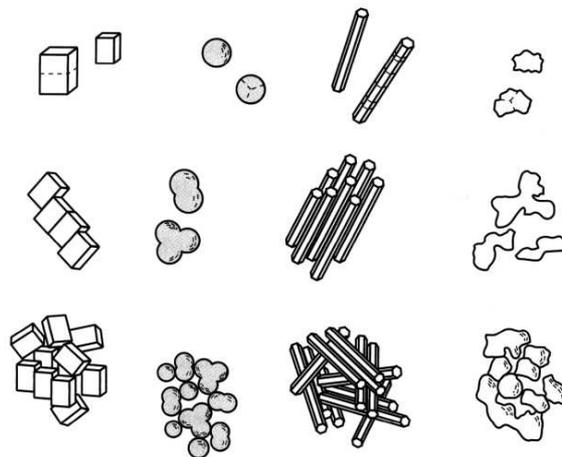


Abb. 4-5: Primärpartikel (oben), Aggregate (Mitte) und Agglomerate (unten) unterschiedlicher Form (Goldschmidt, et al., 2002)

Die Größe der sich beim Mischen bildenden Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche und damit das Ausmaß der Homogenität der Füllstoffverteilung hängen von der Bilanz der Füllstoff-Füllstoff- und der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen ab. Bei starker Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung ist die Aufspaltung von Agglomeraten erschwert und die Reagglomeration begünstigt. Die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen sind sowohl chemischer als auch physikalischer Natur, sie werden durch van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken-

bindungen zwischen den Kautschukmolekülketten und der Partikeloberfläche des Füllstoffs verursacht. Zwischen den Partikeln bzw. den Molekülen des Füllstoffs wirken häufig ionische oder Dipol-Dipol-Kräfte. Während des Mischprozesses werden die Agglomerate zerteilt bis die dazu benötigte Energie und die Interpartikelwechselwirkungen im Gleichgewicht sind. Ab einem gewissen Zeitpunkt kommt eine weitere Dispersion daher zum Erliegen. Welcher Dispersionsgrad maximal erreicht werden kann, hängt neben der eingebrachten Energie von der Art des Kautschuks und des Füllstoffs ab. Allgemein wird zwischen Makrodispersion, die den Bereich mit Agglomeraten $> 1 \mu\text{m}$ bezeichnet, und Mikrodispersion, welche den Bereich mit Agglomeraten $< 1 \mu\text{m}$ abdeckt, unterschieden. Während die Makrodispersion durch die Prozessparameter des Mischwerkzeugs bestimmt wird, hängt die Mikrodispersion von den stofflichen Eigenschaften der verarbeiteten Substanzen wie beispielsweise der Polarität und Molmasse des Kautschuks sowie der Polarität und durchschnittlichen Agglomeratgröße des Füllstoffs ab. So lassen sich Verbindungen mit stark ionischem oder polarem Charakter schlecht in einen unpolaren Kautschuk wie EPDM einmischen.

Im Folgenden sollen kurz die gängigen Verarbeitungsgeräte bzw. -verfahren beschrieben werden (Hofmann, et al., 2001), (Röthemeyer, et al., 2006), um die letztendliche Entscheidung für die Herstellung der Kautschukmischungen mit dem Innenmischer verständlich zu machen. Auf die relevanten Prozesse und Parameter im Innenmischer wird daher etwas ausführlicher eingegangen.

Walzwerke

Walzwerke bestehen aus zwei hintereinander angeordneten glatten Stahlwalzen, die mit unterschiedlicher Drehzahl gegeneinander laufen und unterschiedlich temperierbar sind. Die zu mischenden Komponenten werden in den variablen Spalt zwischen den Walzen gegeben, worauf sich ein um eine Walze laufendes Mischungsfell bildet. Durch die sich im Einzugsbereich des Walzenspalts einstellenden Strömungsverhältnisse und die resultierenden hohen Schergeschwindigkeiten kommt es zur Dispersion und Distribution des Mischguts. Neben der Größe des Walzenspalts gehören die Drehzahlen und die Temperaturen der Walzen zu den Parametern, die den Mischprozess beeinflussen. Zusätzlich zum Mischen werden Walzwerke u.a. auch zum Kühlen oder Vorwärmen von Mischungen und zum Fertigmischen von vor- oder halbfertigen Mischungen verwendet.

Extruder

Auch Extruder können zum Mischen genutzt werden, wenngleich dies nicht ihre Hauptanwendung darstellt. Sie sind temperierbare Schneckenfördergeräte, in denen vorgemischte Kautschukmischungen unter Druck durch eine rotierende Schneckenwelle vom Eingang des Schneckenzyinders zum Ausgang transportiert werden. Innerhalb des Schneckenzyinders wird das in die Schneckenwelle eingepresste Mischgut in verschiedenen Zonen verdichtet. Durch komplexe Strömungseffekte, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, kommt es zur Scherung und damit zur Homogenisierung des Materials. Am Ausgang des Extruders befindet sich eine Düse, welche das austretende Material in eine bestimmte Form pressen kann. Daher werden Extruder meist zur Formgebung von Halbzeugen für Reifen oder Transportbändern oder zur Erzeugung z.B. von Streifen oder Granulaten verwendet. Falls erforderlich, werden dem Extruder geeignete Mischverfahren vorgeschaltet.

Innenmischer

Bei Innenmischern handelt es sich um verschließbare Kammern, die als Mischinstrumente zwei mit Knetelementen ausgestattete Rotoren enthalten. Grundsätzlich existieren zwei verschiedene Rotortypen: die tangierenden und die ineinandergreifenden bzw. kämmenden Rotoren. Bei den tangierenden Rotoren ist der Rotordurchmesser in etwa gleich dem Abstand der Rotorachsen (Abb. 4-6), während bei den ineinandergreifenden dieser Abstand kleiner ist als der äußere Rotordurchmesser.

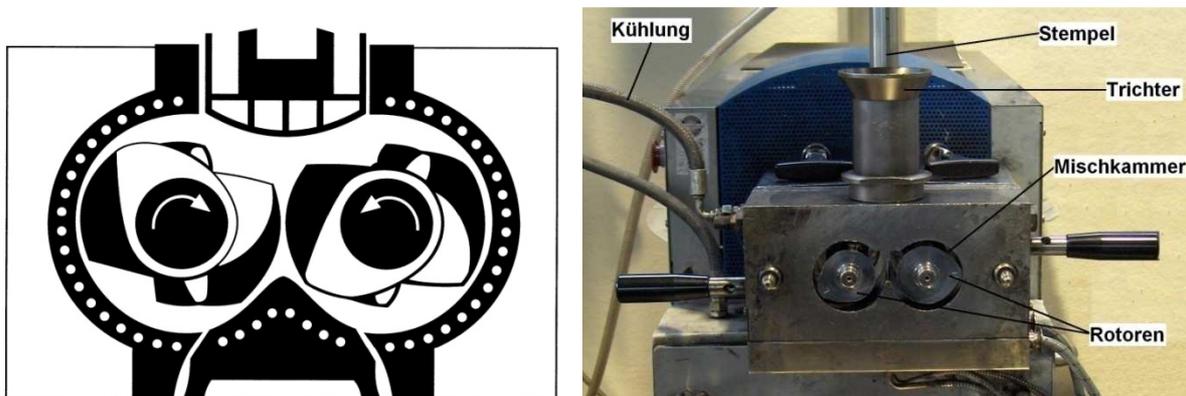


Abb. 4-6: Schematische Darstellung (Hofmann, et al., 2001) und Photographie eines Innenmischers mit tangierenden Rotoren

Die Mischungsbestandteile werden nacheinander über einen Trichter in die ansonsten geschlossene Mischkammer gegeben und mit einem hydraulisch oder pneumatisch betriebenen Stempel, der während des Mischvorgangs abgesenkt bleibt, mit Drücken von einigen bar in die Kammer gepresst. Die Stahlkammer ist in der Regel mit Wasser oder Druckluft temperier- bzw. kühlbar und kann abhängig von ihrem Einsatz im Labor oder in der Produktion Volumina von einigen hundert Millilitern bis einigen hundert Litern besitzen. Im Allgemeinen wird zuerst der vorzerkleinerte Kautschuk in die Kammer gegeben und dort plastifiziert, dann folgt nacheinander die Zugabe von Füllstoff und Vernetzungsmittel sowie ggf. anderen Additiven. Folgende Vorgänge laufen anschließend in der Kammer ab:

- Zerkleinerung der Mischungsbestandteile
- Eintragung der Füllstoffe in den Kautschuk
- Dispersion von Agglomeraten
- Distribution der Mischungsbestandteile

Die Rotoren bewirken durch Aufteilen und Umschichten der Masse gleichzeitig die distributive, laminare und dispersive Einmischung des Füllstoffs (Abb. 4-4), wobei der dispersive Mischeffekt durch die Scherung der Mischung beim Passieren des Spaltes zwischen den Rotoren zustande kommt. Durch die Reibungswärme kommt es zu einer starken Temperaturentwicklung, die nicht zu ausgeprägt sein sollte, da sie zu Lasten der in die Mischung eingetragenen mechanischen Energie geht und eventuell die verfrühte Reaktion des Vernetzungsmittels auslösen kann.

Die entscheidende Einflussgröße auf das Mischergebnis ist die über die Rotoren eingetragene Energie, welche über die Drehzahl geregelt werden kann. Grundsätzlich sinkt mit einer steigenden Rotordrehzahl die zum Erreichen eines bestimmten Mischergebnisses erforderliche Mischzeit, andererseits steigt mit höheren Drehzahlen der Anteil der in Form von Wärme statt mechanischer Energie eingetragenen Energie. Nach einer gewissen Mischzeit, der sogenannten kritischen Mischzeit, die für jedes Füllstoff-Kautschuk-System unterschiedlich ist, findet keine weitere Zerkleinerung der Agglomerate und damit Dispersion des Füllstoffs mehr statt (White, et al., 2006). Auch der Füllgrad der Mischkammer mit den Mischungskomponenten spielt für das Mischergebnis eine Rolle, denn eine gute distributive Durchmischung kann nur durch Umschichten des Materials erfolgen, was ein genügendes freies Volumen in der Kammer erfordert. Ein bestimmter Füllgrad sollte daher nicht

überschritten werden, er kann sich aber von Mischung zu Mischung unterscheiden und ist zudem von der Art der verwendeten Rotoren abhängig. Allerdings ist auch bei zu geringem Füllgrad ein mangelhaftes Mischergebnis zu erwarten, da in diesem Fall ein zu geringer Energieeintrag und zu geringe Scherspannungen in der Mischkammer auftreten.

Für die Herstellung der EPDM-Mischungen mit den anorganischen Füllstoffen wurde ein Innenmischer verwendet, da er sich sehr gut für die Anfertigung von Mischungen mit kleinen Volumina eignet. Zudem stellt er das übliche Verarbeitungsgerät für EPDM dar (Hofmann, et al., 2001). Auf Walzen, die grundsätzlich auch für kleinere Ansätze verwendet werden können, lassen sich EPDM-Kautschuke schlecht verarbeiten. Extruder eignen sich am besten zur Verarbeitung von Kautschukmischungen in einem kontinuierlichen Prozess. Generell ist der Innenmischer das Standardinstrument für die Herstellung von einzelnen Mischungen (Batch-Verfahren).

4.1.4 Formgebungsverfahren von Kautschuk

Zu den grundlegenden Methoden zur Erzeugung von Formteilen gehören die Spritzgießverfahren mit der Variante des Folienblasens, die Spritzpressverfahren und das Formpressen. Ein spezielles Verfahren für die Herstellung von Platten, Folien und Beschichtungen z.B. von Geweben stellt das Kalandrieren dar. Die aufgezählten Verfahren sollen im Folgenden kurz beschreiben werden (Hofmann, et al., 2001), (Röthemeyer, et al., 2006), wobei der Schwerpunkt auf den Pressverfahren liegt, da ein solches zur Herstellung der dünnen Schichten für die hausinternen Referenzmaterialien aus den Kautschukmischungen verwendet wurde.

Formpressen

Beim Formpressen wird ein Rohling der Kautschukmischung, beispielsweise ein Ausschnitt eines Mischungsfells oder Gummirohlings, in die Kavität des Formwerkzeugs gelegt und unter Druck in die Form gepresst (Abb. 4-7). Um alle Bereiche vollständig auszufüllen, ist ein kleiner Materialüberschuss notwendig. Zudem spielt die zentrale Platzierung des Rohlings im Formwerkzeug eine große Rolle für das Pressergebnis, denn durch unüberlegte Ausrichtung des Rohlings kann es bei den Fließprozessen im geschlossenen Werkzeug zur Ausbildung von Hohlräumen kommen, was zu fehlerhaften Produkten führt. Das Gewicht und die Ausmaße

der vorgelegten Rohlinge sollten möglichst konstant sein, um reproduzierbare Körper zu erhalten und eine gleichmäßige Belastung und Abnutzung der Presswerkzeuge zu gewährleisten.

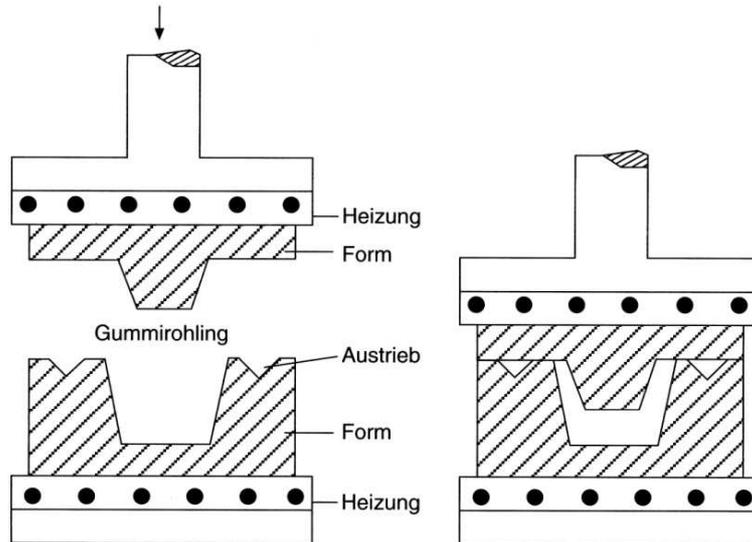


Abb. 4-7: Typische Form beim Pressverfahren (Hofmann, et al., 2001)

Es existieren drei verschiedene Arten von Kompressionspressen: die hydraulischen Pressen, die Kniehebel- und die Spezialpressen. Bei den hydraulischen Pressen werden zwei oder mehr Pressplatten in einem Rahmen geführt und somit ein Druck zwischen 35 und 100 bar auf den zwischen den Platten in einer Form befindlichen Rohling ausgeübt. Zum Verfließen und Vulkanisieren der Kautschukmischung in der Form können die Pressplatten mit Dampf, Heißwasser oder elektrisch beheizt werden. Während des Press- und Vulkanisiervorgangs kann die Form automatisch kurzzeitig geöffnet werden, um eingeschlossene Luft entweichen zu lassen. Nach abgeschlossener Vulkanisation werden die erzeugten Körper häufig per Hand aus der Form zwischen den geöffneten Platten entnommen.

Die Kniehebelpressen bestehen aus zwei im geöffneten Zustand schräg stehenden Heizplatten, in die die Vulkanisierformen fest eingebaut sind und die mit Hilfe von Kniehebeln geschlossen und geöffnet werden. Sie eignen sich besonders für die Herstellung von großvolumigen Produkten. Zudem gibt es noch eine Vielzahl an Spezialpressen, deren Konstruktion auf die Herstellung von bestimmten Erzeugnissen wie z. B. Reifen, Fördergurte, Fußbodenbelägen und Schuhsohlen zugeschnitten ist.

Das Formpressen eignet sich besonders zur Herstellung von flachen Körpern wie Platten oder dünnen Schichten. Da immer nur eine begrenzte Anzahl an Körpern gleichzeitig verarbeitet werden kann und somit kein kontinuierlicher Betrieb möglich ist, wird das Formpressen zur Produktion von Kleinserien oder Prototypen verwendet. Die Vorteile des Verfahrens liegen in den geringen Werkzeug- und Gerätekosten sowie dem einfach zu handhabenden Prozess.

Spritzgießverfahren

Beim Spritzgießen wird die Kautschukmischung vor dem Einspritzen in die Werkzeugform mit einer Schneckenmaschine bzw. einem Extruder bearbeitet. Unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gelangt die Mischung anschließend in die Werkzeugkavität, durch welche die Form und Oberflächenstruktur des Körpers bestimmt werden und in der die Vulkanisation stattfindet. Der Prozess lässt sich sehr gut automatisieren, folglich können sehr hohe Durchsätze erzielt werden. Andererseits sind die Werkzeugkosten für eine Spritzgussanlage sehr hoch, so dass sich das Verfahren auch erst für große Produktstückzahlen wirtschaftlich lohnt. In Bezug auf die Produktgeometrie und -größe ist das Spritzgießverfahren sehr leistungsfähig, denn es können sowohl sehr kleine Präzisionsformteile als auch mittelgroße Körper als Massenprodukt gefertigt werden. Eine spezielle Anwendung des Spritzgießverfahrens stellt das Folienblasen dar. Dabei wird die im Extruder erhitzte Kautschukmischung durch eine formgebende Düse gepresst und anschließend aufgeblasen und sofort abgekühlt. Auf diese Weise können sehr dünne Polymerschichten erhalten werden.

Spritzpressverfahren

Das Spritzpressen kann als eine Art Kombination aus Spritzgießen und Formpressen betrachtet werden, wobei dem Formwerkzeug nicht unbedingt ein Extruder vorgeschaltet sein muss. Die zu vulkanisierende Masse wird über Kanäle oder Düsen in die Form gepresst, was gegenüber dem reinen Formenpressen eine gezieltere Ausfüllung aller Bereiche und eine Verdrängung von Luft aus der Form erlaubt. Spritzpressgeräte bestehen aus dreiteiligen Vulkanisationsformen, wobei das obere und das untere Teil an den Platten der Presse befestigt ist, während der herausnehmbare mittlere Teil eine Einspritzdüse sowie Kanäle und Rillen

enthält, durch welche die Mischung von der oberen Platte in den unteren Teil der Form gedrückt wird.

Das Spritzpressverfahren dient der Herstellung von Erzeugnissen mit gleicher Geometrie in großen Stückzahlen. Es ist eher für die Produktion von komplizierteren Formen als Platten oder dünnen Schichten geeignet.

Kalandrieren

Kalander bestehen aus zwei bis vier beheizbaren Walzen, die in einem Ständerrahmen angebracht sind. Wie bei herkömmlichen Walzwerken sind die Walzenspalte variabel einstellbar. Mit Kalandern können Platten bzw. Folien im unteren Millimeter-Bereich hergestellt und Substrate aus unterschiedlichen Materialien beschichtet werden. Auch die Erzeugung von dünnen Folienbahnen im Mikrometerbereich ist möglich, sie wird heutzutage aber hauptsächlich nur noch zur Herstellung von PVC-Folien verwendet, denn die Investitionskosten für die Konstruktion von Kalandriermaschinen sind z.B. im Vergleich zur Blasfolienextrusion recht hoch (Nentwig, 2006).

Für die Herstellung von einzelnen dünnen Schichten im Mikrometerbereich ist das Formpressen mit einer hydraulischen Presse am besten geeignet, da es nur eine einfache gerätetechnische Ausstattung erfordert und für die Herstellung von flachen Körpern prädestiniert ist. Kompliziertere und kostspieligere Verfahren wie z.B. das Spritzgießen mit nachgeschaltetem Folienblasen wurden nicht angewendet, weil nur kleine Stückzahlen an Polymerschichten mit kleinen Flächen im Quadratzentimeter-Bereich präpariert werden sollten. Zudem ist die Handhabung der Einzelschichten bei der Herstellung in Pressformen einfacher als beim Folienblasen, die hydraulische Presse kann anschließend auch zur Herstellung von Multischichtsystemen durch Stapelung der Einzelschichten genutzt werden. Dies wäre beim Spritzgießen mit Folienblasen nicht möglich, es müsste noch ein zweites Verfahren zur Präparation der Multischichtsysteme herangezogen werden.

4.2 Herstellung der polymeren Schichtsysteme

4.2.1 Mischungsherstellung im Innenmischer

Die Herstellung aller auf Kautschuk basierenden polymeren Schichtsysteme wurde am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. Hannover durchgeführt. Bei der Herstellung aller Kautschukmischungen verwendeten Labor-Innenmischer handelt es sich um das PolyLab-System der Firma Thermo Haake bestehend aus der Antriebseinheit Rheocord 300p und der Kneteinheit Rheomix 600p. Die luftgekühlte Mischkammer mit einem Volumen von 69 cm^3 wurde mit sogenannten Banbury-Rotoren mit tangierender Geometrie betrieben. Von dem Volumen wurden allerdings aus obengenannten Gründen (s. Abschnitt 4.1.3) nur 70%, also $48,3 \text{ cm}^3$, ausgefüllt, dementsprechend wurden die Mischungsrezepturen angelegt. Die Anteile aller Komponenten in der Mischungsrezeptur wurden neben dem Massenanteil des jeweiligen Analyten zusätzlich in phr (parts per hundred parts of rubber) berechnet. Diese in der Kautschuktechnologie gebräuchliche Einheit bezieht alle Mischungsanteile auf 100 g Kautschuk, so wurde allen Ansätzen 1 phr Dicumylperoxid als Vernetzungsmittel beigegeben, d.h. pro 100 g EPDM wurde 1 g Dicumylperoxid (DCP) eingesetzt. Folgende Füllstoffe wurden für die Herstellung der Kautschukmischungen verwendet:

- gefällte Kieselsäure Ultrasil 7000GR, Evonik Industries
- Zinkoxid puriss. p.a., $\geq 99,0 \%$, Sigma-Aldrich (96479)
- Calciumcarbonat puriss. p.a., $\geq 99 \%$, Sigma-Aldrich (31208)
- Eisen(III)-oxid puriss. p.a., $\geq 99,0 \%$ (RT), Fluka (44956)
- Zirkonium(IV)-oxid, 99 % trace metal basis, Pulver $5 \mu\text{m}$, Aldrich (230693)
- Bismuth(III)-oxid, $\geq 99,5 \%$ (komplexometrisch), Sigma-Aldrich (10305)

Die Analytmassenanteile wurden zwischen 1-10 % gewählt, um den für die 3D μ -RFA optimalen Messbereich abzudecken. Tabelle 4-1 gibt die Zusammensetzung der hergestellten Mischungen in phr, Volumen V und einzuwiegender Masse m des Kautschuks, der Füllstoffe und des Vernetzungsmittels wieder und ordnet sie den entsprechenden Analytmassenanteilen ω und Füllstoffvolumenanteilen v zu. Zusätzlich wurden eine ungefüllte EPDM-Mischung

und eine Mischung aus 100 phr Brombutylkautschuk mit einem Anteil von 1,8% Gew.-% Br und 1 phr Dicumylperoxid angefertigt.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der hergestellten Kautschukmischungen sortiert nach Füllstoffen

Element bzw. Füllstoff	Element- massenanteil $\omega/\%$	Füllstoff- volumenanteil $\nu/\%$	EPDM			Füllstoff			DCP		
			phr	V/cm ³	m/g	phr	V/cm ³	m/g	phr	V/cm ³	m/g
-	-	-	100	47,89	42,14	-	-	-	1	0,41	0,42
Si SiO ₂ -H ₂ O	2,0	2,55	100	46,67	41,07	6	1,23	2,46	1	0,40	0,41
	3,82	4,97	100	45,5	40,04	12	2,4	4,8	1	0,39	0,4
	5,44	7,28	100	44,40	39,07	18	3,52	7,04	1	0,38	0,39
	6,9	9,48	100	43,35	38,15	24	4,58	9,16	1	0,37	0,38
	8,23	11,57	100	42,35	37,27	30	5,59	11,18	1	0,37	0,38
Zn ZnO	1,55	0,31	100	47,74	42,01	2	0,15	0,84	1	0,41	0,42
	3,07	0,62	100	47,59	41,88	4	0,30	1,68	1	0,41	0,42
	4,52	0,93	100	47,44	41,75	6	0,45	2,52	1	0,41	0,42
	5,9	1,23	100	47,3	41,62	8	0,6	3,36	1	0,41	0,42
	7,23	1,54	100	47,15	41,49	10	0,74	4,14	1	0,41	0,42
Ca CaCO ₃	3 6	2,28 4,58	100 100	46,8 45,7	41,18 40,21	7,80 16,1	1,1 2,21	3,21 6,47	1 1	0,40 0,39	0,41 0,40
Fe Fe ₂ O ₃	3 6	0,75 1,51	100 100	47,53 47,15	41,38 41,5	4,46 9,22	0,36 0,73	1,87 3,82	1 1	0,41 0,41	0,42 0,41
Zr ZrO ₂	3 6	0,64 1,33	100 100	47,58 47,26	41,87 41,59	4,22 8,71	0,31 0,64	1,77 3,63	1 1	0,41 0,41	0,42 0,42
Bi Bi ₂ O ₃	3 6	0,33 0,68	100 100	47,72 47,56	42,0 41,85	3,48 7,19	0,16 0,33	1,46 2,99	1 1	0,41 0,41	0,42 0,42

Der vorzerkleinerte Kautschuk wurde bei allen Mischungen zunächst für 3 Minuten allein im Mischer durchgeknetet. Anschließend erfolgte die Zugabe der jeweiligen Füllstoffe, die 5 Minuten mit dem Kautschuk durchmischt wurden. Zuletzt wurde der Vernetzer DCP hinzugegeben und die Mischung für weitere 3 Minuten geknetet. Beim Brombutylkautschuk und bei der reinen Kautschukmischung entfielen jeweils die Zugabe von Füllstoff und der entsprechende Mischschritt.

In allen Stufen des Mischprozesses betragen die Temperatur der Mischkammer etwa 40°C und die Umdrehungen der Rotoren 50 min⁻¹. Nach Entnahme des Mischguts aus der

Mischkammer wurden daraus auf einem Walzwerk Mischungsfelle zur besseren Handhabbarkeit der Mischungen gewalzt.

Die Auswahl der Mischbedingungen, vor allem der Mischdauer, wurde an Kieselsäuremischungen in der ersten Projektphase ermittelt, die Vorgehensweise und die Ergebnisse sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben (Schaumann, 2006). Im Rahmen dieser Diplomarbeit erfolgte die gesamte Herstellung der Mischungen mit $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ZnO als Füllstoffe und die Präparation der entsprechenden Schichtsysteme. Der erste Teil des Gesamtprojekts soll in dieser Dissertation jedoch auch Erwähnung finden, da er die Grundlage für die spätere Herstellung der Mischungen und Schichtsysteme mit weiteren Füllstoffen bildete und zudem in der ersten Projektphase die Ergebnisse der Quantifizierung mit 3D μ -RFA und der nasschemischen Referenzwerte (Schaumann, et al., 2009) noch nicht vorlagen und somit nicht in die Diplomarbeit einfließen konnten.

Alle anderen Mischungen und Schichtsysteme mit Ca, Fe, Br, Zr und Bi als Analyten wurden im Rahmen dieser Dissertation unter oben genannten Bedingungen präpariert. Dabei wurden auch alternative Füllstoffe zu CaCO_3 und zum Brombutylkautschuk getestet, darunter CaO , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KBr . Allerdings war nach einigen Mischtests ohne Anwendung von weiteren Analysemethoden die schlechte Einmischbarkeit und Verteilung dieser Füllstoffe in EPDM optisch deutlich erkennbar, so dass sie nicht weiter verwendet wurden.

4.2.2 Schichtherstellung mit hydraulischer Presse

Die Herstellung der dünnen Polymerschichten und deren Kombination zu Schichtsystemen wurden mit einer handbetriebenen hydraulischen Presse der Firma Paul Weber und einer darin eingespannten Stahlform mit passenden Heizplatten durchgeführt. Ursprünglich diente die Stahlform zur Herstellung von Polymerfilmen für die Untersuchung der Polymersorte mit Infrarotspektroskopie. Die Form der Firma Specac mit der Bezeichnung „Constant thickness film maker“ besteht aus einer Bodenplatte, einer Deckplatte, einem Ring zur Positionierung der Deckplatte sowie verschiedenen Spacer-Ringen, die als Abstandhalter zwischen Boden- und Deckplatte und damit zur Einstellung der Filmdicke dienen (Abb. 4-9). Zur Verfügung standen 6 verschiedene Ringe zur Erzeugung von theoretischen Filmdicken von 15-500 μm . Nach der Platzierung eines der Abstandhalter-Ringe auf die Bodenplatte wurde ein etwa 1,5 x 1,5 cm (ca. 0,9-1 g) großer Ausschnitt des zu vulkanisierenden Mischungsfells zwischen

Boden- und Deckplatte sowie zwei Stücke eines siliconbeschichteten Papiers der Marke tesa gelegt. Das Papier diente zur besseren Ablösbarkeit des Polymerfilms aus der Form nach der Vulkanisation. In der geschlossenen Stahlform zwischen den beiden Heizplatten in der hydraulischen Presse erfolgte dann unter definiertem Druck bei der Vulkanisationstemperatur des Vernetzers die Erzeugung eines dünnen Polymerfilms. Aus diesen einzelnen Polymerfilmen wurden in gewünschter Kombination Schichtabfolgen zusammengestellt und in der hydraulischen Presse erneut unter vermindertem Druck und bei geringerer Temperatur zu Schichtsystemen aufeinander gepresst. Aus den erhaltenen runden Proben mit einem Durchmesser von etwa 3,8 cm wurden kleinere runde Stücke mit Durchmessern von 0,5-1 cm ausgestanzt. Die Vernetzungsdauer der Einzelschichten für eine optimale Haftung der kombinierten Schichten aufeinander sowie die Pressdauer der kombinierten Schichten wurden im Rahmen von Versuchen in der ersten Projektphase ermittelt (Schaumann, 2006). Hierzu wurde vorerst von jeder Mischung eine Vulkameterkurve bzw. Vernetzungsisotherme aufgenommen, die eine Funktion eines auf die Probe wirkenden Drehmoments bei der Vernetzungstemperatur gegen die Vulkanisationszeit darstellt. Exemplarisch wird in Abb. 4-8 die Vernetzungsisotherme der Mischung mit 7,80 phr CaCO_3 gezeigt.

Am Verlauf der Vulkameterkurve kann man die zum Erreichen der maximalen Vernetzungsdichte erforderliche Zeit erkennen. In den Versuchen der ersten Projektphase stellte sich heraus, dass sich bei einer Zeit t_{80} , bei der 80% des maximalen Drehmoments in der Vernetzungsisotherme erreicht wurden, die besten Haftungseigenschaften für eine nachfolgende Schichtenkombination ergaben. Die Kautschukmischungen werden bei der Herstellung der Einzelschichten nur anvulkanisiert und erst bei der Kombination zu Multischichtsystemen vollständig vulkanisiert, wodurch sie miteinander vernetzt werden.

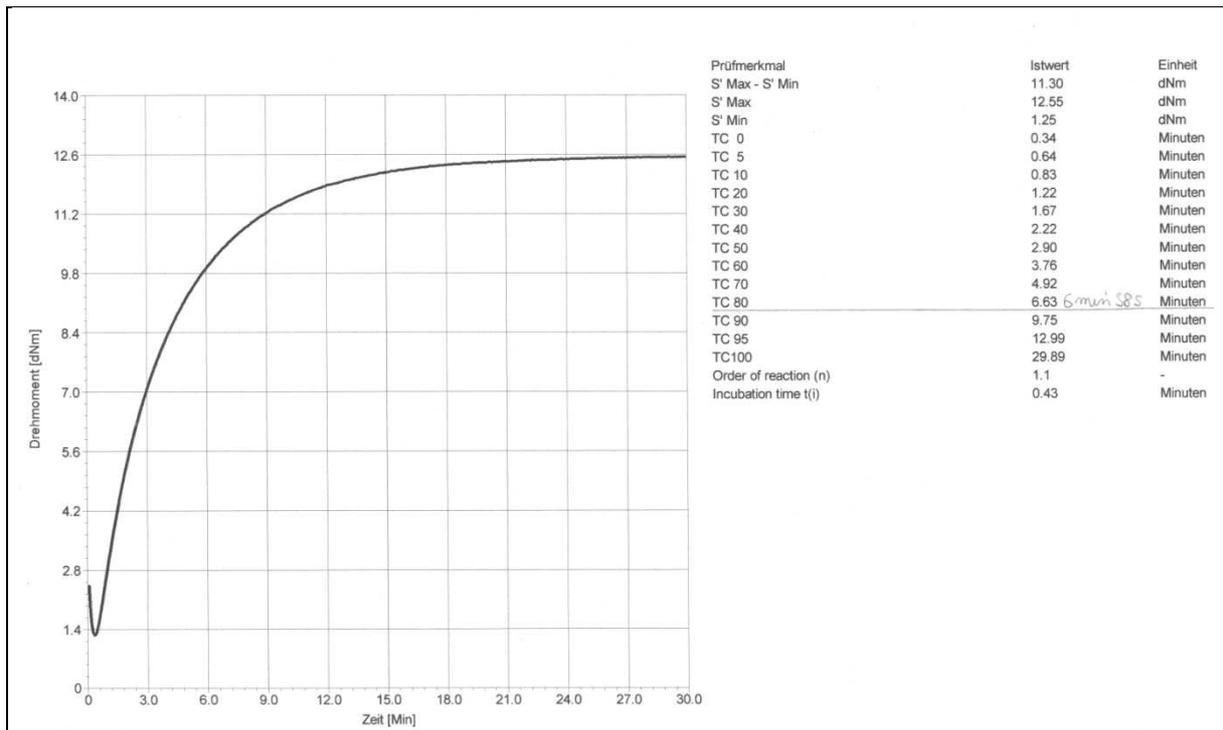


Abb. 4-8: Vulkameterkurve der Mischung EPDM/DCP/CaCO₃ (7,80 phr) bei 170°C

Die Zeiten t_{80} konnten aus den Vulkameterkurven der Mischungen abgelesen werden und sind in Tabelle 4-2 für jeweils eine Mischung von jedem Füllstoff aufgelistet. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Vulkanisationskurven zwischen den Mischungen mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen wurde für ZnO und SiO₂·H₂O repräsentativ nur eine Vulkameterkurve aufgenommen.

Tabelle 4-2: Vulkanisationszeit t_{80} aus den Vulkameterkurven der Kautschukmischungen

Mischung	Vulkanisationszeit t_{80}/min
EPDM/DCP	6,52
EPDM/DCP/SiO ₂ ·H ₂ O (24 phr)	4,23
EPDM/DCP/ZnO (8 phr)	6,39
EPDM/DCP/CaCO ₃ (7,80 phr)	6,63
EPDM/DCP/CaCO ₃ (16,1 phr)	6,53
EPDM/DCP/Fe ₂ O ₃ (4,46 phr)	6,60
EPDM/DCP/Fe ₂ O ₃ (9,22 phr)	6,70
BIIR/DCP	1,50
EPDM/DCP/ZrO ₂ (4,22 phr)	6,78
EPDM/DCP/ZrO ₂ (8,71 phr)	-
EPDM/DCP/Bi ₂ O ₃ (3,48 phr)	6,59
EPDM/DCP/Bi ₂ O ₃ (7,19 phr)	6,65

In Abb. 4-9 wird der Herstellungsprozess der polymeren Schichtsysteme mit allen wichtigen Parametern wiedergegeben. Zu diesen Prozessparametern gehören der Druck in der hydraulischen Presse, die Temperatur der Heizplatten und die Vulkanisationsdauer. Für die Vernetzung des EPDM mit DCP wurde eine Temperatur von 170°C gewählt, die im unteren Bereich des möglichen Vulkanisationstemperatur-Bereichs liegt. Mit einem Druck von 30 kN an der hydraulischen Presse wird gewährleistet, dass die Form gut vom fließenden Kautschuk ausgefüllt wird, aber gleichzeitig nicht zu hoch ist, um die Polymerfilme zum Reißen zu bringen. Die Schichtung der Polymerfilme zu Schichtsystemen erfolgte unter Zuhilfenahme von Pinzetten. Bei der anschließenden erneuten Behandlung der Schichtsysteme in der hydraulischen Presse zum Zweck der besseren Haftung der Schichten aneinander wurden mildere Bedingungen gewählt, die empirisch ermittelt wurden. Für einen Druck von max. 30 kN und max. 70°C und eine Verweildauer in der Presse von einigen Minuten wurden nach optischer Beurteilung die besten Ergebnisse erhalten.

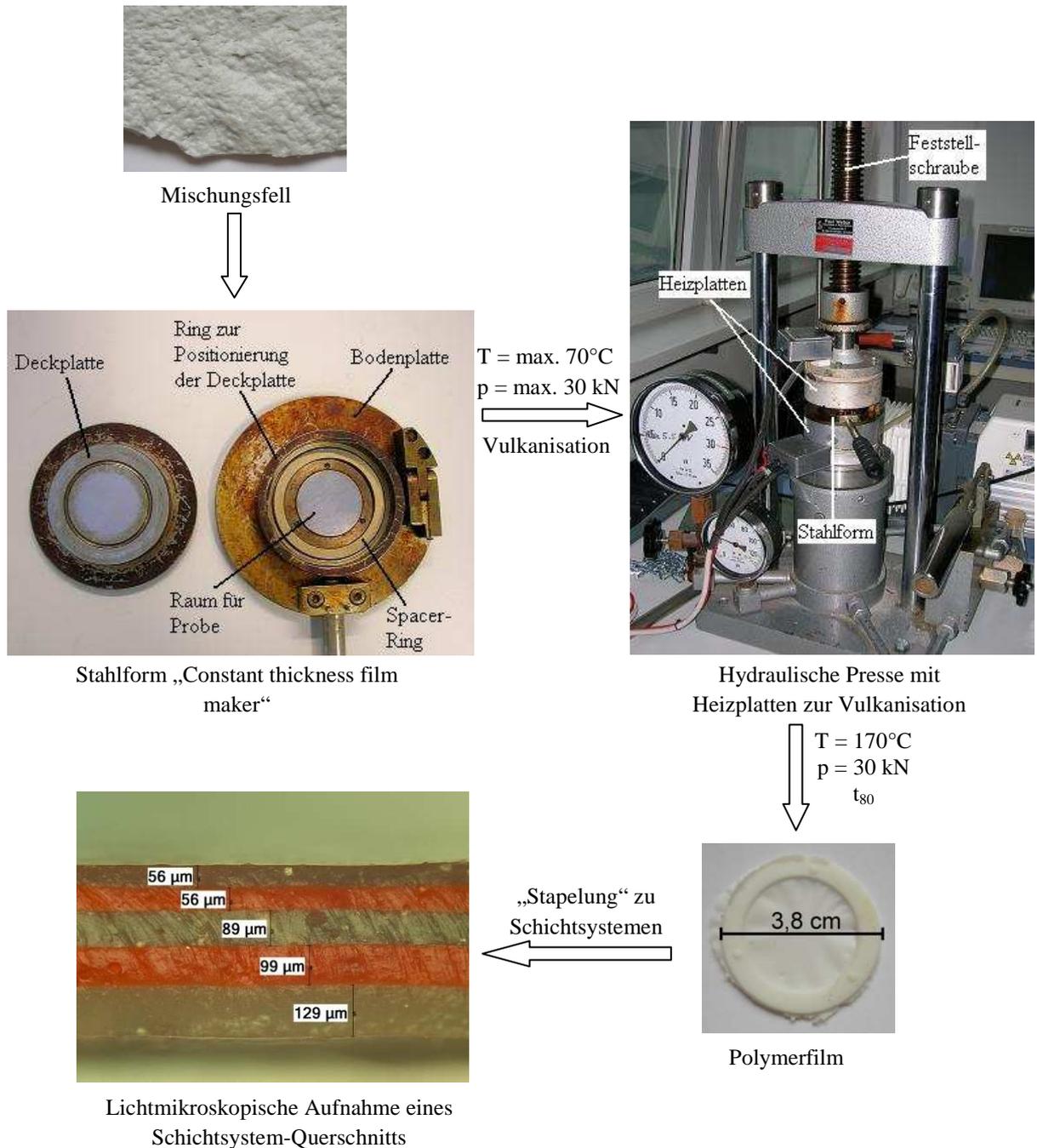


Abb. 4-9: Herstellungsprozesses von polymeren Schichtsystemen aus Kautschukmischungen

Es wurden ausschließlich Schichtsysteme aus fünf verschiedenen Einzelschichten präpariert. Die in der ersten Projektphase hergestellten Systeme bestanden aus alternierenden ungefüllten und mit $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder ZnO gefüllten Schichten, aus alternierenden Schichten der beiden unterschiedlichen Füllstoffe oder aus alternierenden Schichten eines Füllstoffs in unterschiedlichen Konzentrationen. Den detaillierten Aufbau aller in dieser Phase

hergestellten Schichtsysteme, die von A bis P benannt wurden, zeigt Abb. 4-10. Die Systeme A, B, C, D, F, G, H und I bestehen aus Einzelschichten mit Dicken von 50-130 µm und die Systeme E, J, K, L, M, N, O und P aus Einzelschichten mit Dicken von 20-100 µm.

System A	System B	System C	System D
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	4 phr ZnO
2 phr ZnO	4 phr ZnO	reiner EPDM	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	4 phr ZnO
2 phr ZnO	4 phr ZnO	reiner EPDM	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	4 phr ZnO
System F	System G	System H	System I
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O	reiner EPDM	2 phr ZnO
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O	reiner EPDM	2 phr ZnO
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O
System E	System J	System K	System L
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	30 phr SiO ₂ ·H ₂ O
2 phr ZnO	4 phr ZnO	reiner EPDM	10 phr ZnO
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	30 phr SiO ₂ ·H ₂ O
2 phr ZnO	4 phr ZnO	reiner EPDM	10 phr ZnO
10 phr ZnO	6 phr ZnO	8 phr ZnO	30 phr SiO ₂ ·H ₂ O
System M	System N	System O	System P
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O	reiner EPDM	2 phr ZnO
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	12 phr SiO ₂ ·H ₂ O	reiner EPDM	2 phr ZnO
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6 phr SiO ₂ ·H ₂ O

Abb. 4-10: Aufbau der aus jeweils fünf Schichten bestehenden Systeme A-P aus EPDM mit ZnO und SiO₂·H₂O als Füllstoffe

In der zweiten Projektphase wurden fünf weitere Schichtsysteme Q-U (Abb. 4-11) präpariert. Der Anteil des kovalent gebundenen Br im BIIR beträgt konstant 1,8%. Die Schichtdicken der einzelnen Schichten liegen bei 50-150 µm.

System Q	System R	System S
3,48 phr Bi ₂ O ₃	7,8 phr CaCO ₃	3,48 phr Bi ₂ O ₃
4,46 phr Fe ₂ O ₃	9,22 phr Fe ₂ O ₃	16,1 phr CaCO ₃
16,1 phr CaCO ₃	7,19 phr Bi ₂ O ₃	8,71 phr ZrO ₂
4,46 phr Fe ₂ O ₃	9,22 phr Fe ₂ O ₃	1,8% Br
3,48 phr Bi ₂ O ₃	7,8 phr CaCO ₃	9,22 phr Fe ₂ O ₃
System T	System U	
7,8 phr CaCO ₃	16,1 phr CaCO ₃	
4,46 phr Fe ₂ O ₃	9,22 phr Fe ₂ O ₃	
1,8% Br	1,8% Br	
3,48 phr Bi ₂ O ₃	7,19 phr Bi ₂ O ₃	
4,22 phr ZrO ₂	8,71 phr ZrO ₂	

Abb. 4-11: Aufbau der aus jeweils fünf Schichten bestehenden Systeme Q-U aus EPDM mit CaCO₃, Fe₂O₃, ZrO₂ und Bi₂O₃ als Füllstoffe sowie aus BIIR

Alternativ wurden auch Schichtpräparationsversuche mit der vollautomatischen Einbettpresse SimpliMet 3000 der Firma Buehler unternommen, mit der unter grenzwertigen Bedingungen Schichten hergestellt werden können. Das Ziel dieser Tests sollte eine bessere Reproduzierbarkeit des Pressdrucks im Vergleich zur manuellen hydraulischen Presse und damit der Schichtdicke sein. Bei einer Temperatur von 180°C und einem maximalen Druck von 300 bar wurden repräsentativ eine mit ZnO und eine mit SiO₂·H₂O gefüllte sowie eine ungefüllte EPDM-Mischung vulkanisiert, wobei die Einwaage der in die Einbettpresse gegebenen Mischung zwischen 0,3 und 1 g variiert wurde. Die minimale Dicke der erzeugten Polymerfilme lag mit etwa 280 µm allerdings deutlich über den gewünschten Schichtdicken im unteren Mikrometerbereich, so dass die automatische Einbettpresse in ihrer standardmäßigen Konstruktion für die Herstellung der Schichtsysteme nicht geeignet erschien.

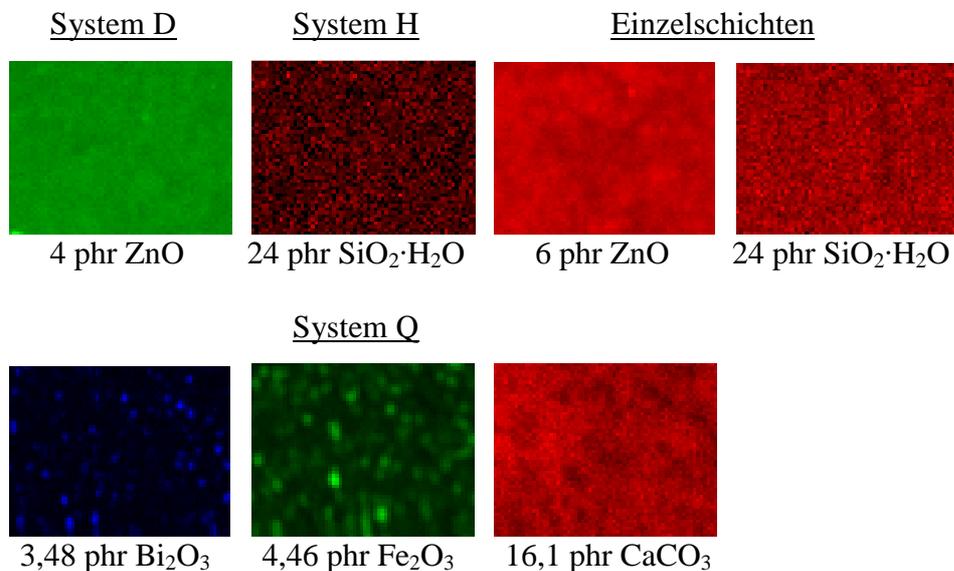
4.2.3 Untersuchung der Homogenität mit μ -RFA und Computertomographie

Zur Untersuchung der Homogenität der Füllstoffverteilung wurden μ -RFA-Mappings sowie Computertomographie-Messungen durchgeführt. Das Auflösungsvermögen der μ -RFA reicht aus, um größere Agglomerate oder generelle Gradienten in der Füllstoffverteilung sichtbar zu machen, während die Computertomographie theoretisch Partikel und Agglomerate im Bereich ab etwa 500 nm abbilden kann.

Sämtliche μ -RFA-Messungen wurden am Gerät Eagle μ Probe II der Firma EDAX mit Rh-Röhre durchgeführt. Um in vertretbarer Messzeit einen Eindruck von der Mikrohomogenität der Füllstoffverteilung zu bekommen, wurden von allen Systemen Mappings auf einem beliebig ausgewählten Probenbereich von ca. 1,63 x 1,25 mm mit einem Messpunktabstand von etwa 25 μ m in x- und y-Richtung aufgenommen, was einer Matrix von 64 x 50 Punkten entspricht. Pro Punkt wurde 500 ms (Livetime bei 33% Totzeit) gemessen, so dass eine Messung etwa 40 Minuten dauerte. Die Anregungsspannung betrug bei allen Messungen 40 kV und die Verstärkungszeit 10 μ s. Erhalten wurden farbige Verteilungsbilder für jedes Element, die durch abgestufte Farbintensitäten die lokal unterschiedlichen Signalintensitäten widerspiegeln und damit ein Maß für die lokal unterschiedlichen Füllstoffanteile darstellen. Um eine quantitative, über die optische Beurteilung der Mapping-Bilder hinausgehende Angabe der Füllstoffverteilung machen zu können, wurden die Farbmatrizen mit Hilfe der Software Origin 7.5 entsprechend ihrer Intensität in Zahlenwerte umgewandelt und die relative Standardabweichung vom Mittelwert aller Zahlenwerte eines Mappings als Maß für die Homogenität des Füllstoffs betrachtet. Da die Gerätesoftware EDAX Vision 32 weder die Signalintensitäten noch die Konzentrationen des gemessenen Elements an den einzelnen Messpunkten abspeichert, musste der Umweg der Datenumwandlung über eine externe Software gewählt werden. Je stärker die Farbintensitäten und die jeweils zugeordneten Zahlenwerte über den gemessenen Bereich schwanken, desto größer ist ihre relative Standardabweichung und desto inhomogener die Füllstoffverteilung. Auf diese Weise können auch die Homogenitäten der verschiedenen Füllstoffsorten objektiv miteinander verglichen werden, was durch eine einfache optische Betrachtung des Experimentators nicht möglich ist. Hier spielt immer auch der subjektive Eindruck eine Rolle. Da Röntgenstrahlung eine hohe Eindringtiefe in organische Matrices besitzt, können alle fünf Schichten eines Systems gleichzeitig erfasst werden. Wenn ein Füllstoff in mehreren Schichten des Systems vorhanden ist, muss lediglich berücksichtigt werden, dass durch das

Mapping die addierten Signalintensitäten der betreffenden Schichten erfasst werden. In diesem Fall kann durch Messung von Einzelschichten Abhilfe geschaffen werden, was hier jedoch nicht für alle Systeme realisiert werden konnte, da nach Präparation der Schichten teilweise kein Einzelschicht-Material mehr zur Verfügung stand.

Abb. 4-12 zeigt die Elementverteilung der Füllstoffe in den Schichtsystemen Q-U sowie den Systemen D und H und zwei Einzelschichten mit 6 phr ZnO und 12 phr $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Systeme wurden im Rahmen der ersten Projektphase schon auf ihre Homogenität hin mit μ -RFA untersucht, allerdings unter anderen Messbedingungen. Um die Homogenität der Füllstoffverteilung mit den in der zweiten Phase im Rahmen der Dissertation hergestellten Systemen Q-U vergleichen zu können, wurden diese beiden ausgewählten Systeme sowie zwei Einzelschichten noch einmal unter den gleichen Bedingungen – vor allem betreffend die Messbereichsgröße und den Messpunktastand – gemessen. Im System D konnte kein Si-Signal detektiert werden, was auf die Absorption des Signals durch ZnO in den darüberliegenden Schichten zurückzuführen ist.



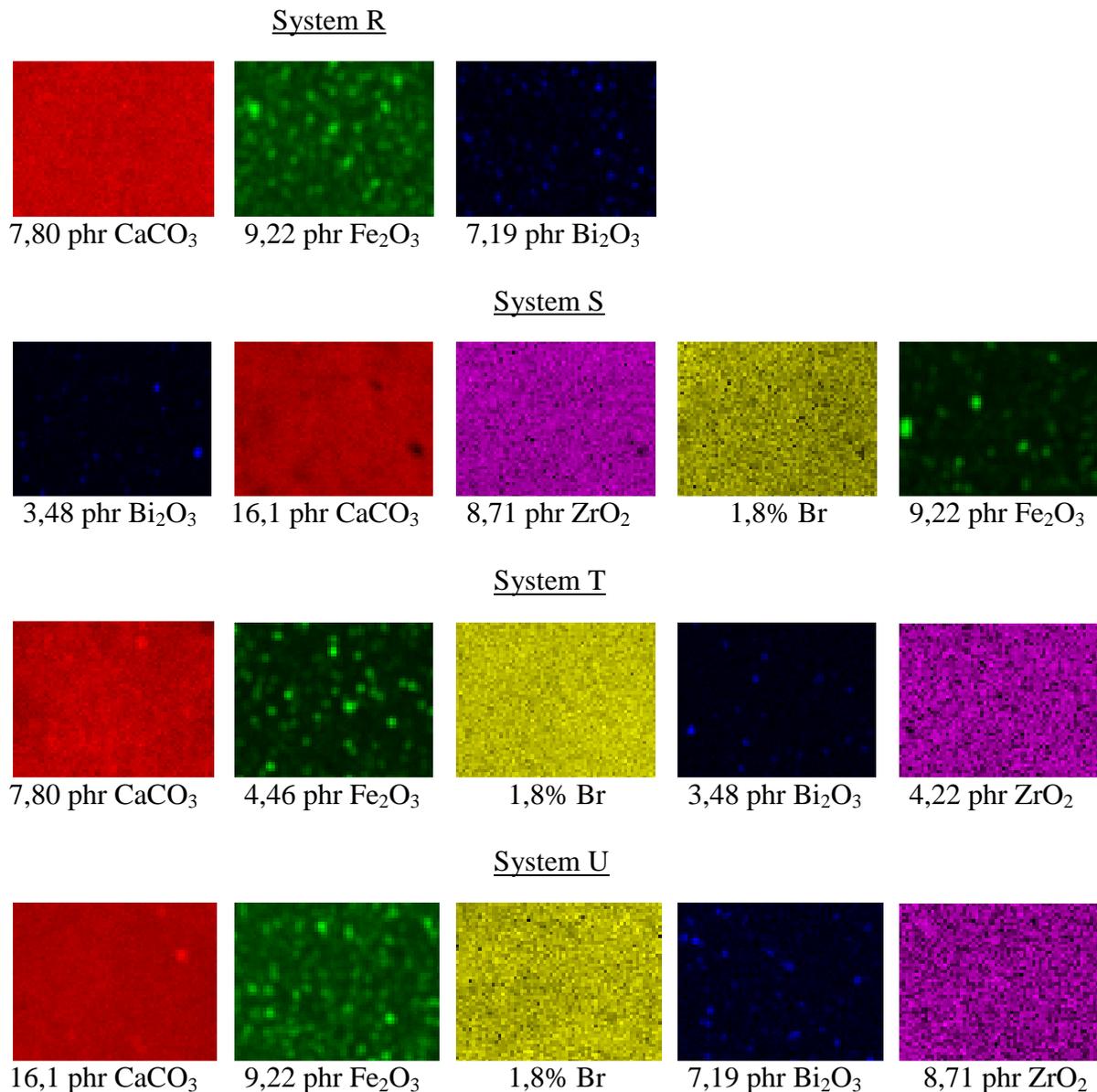


Abb. 4-12: μ -RFA-Mappings der Systeme Q-U, Messbereichsgröße 1,63 x 1,25 mm, Messpunkt-abstand 25 μ m in x- und y-Richtung

Aus den Elementverteilungsbildern der Mappings gehen deutliche Unterschiede der Füllstoffverteilung in der polymeren EPDM-Matrix hervor. Augenscheinlich am gleichmäßigsten verteilt ist ZnO gefolgt von CaCO₃, abgesehen von wenigen erkennbaren Füllstoffagglomeraten wie z.B. bei System U. SiO₂·H₂O und ZrO₂ sind dagegen etwas inhomogener verteilt, denn in den Intensitätsmustern ist eine Art Struktur zu erkennen, die aber keine größeren Agglomerate enthält. Eine mangelhafte Mikrohomogenität kann Fe₂O₃ und Bi₂O₃ zugeschrieben werden, da die Verteilungsbilder beider Füllstoffe eine Vielzahl

größerer Agglomerate zeigen. Das Brom ist im Brombutylkautschuk wie erwartet recht homogen – vergleichbar mit $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ZrO_2 – verteilt, wobei ohnehin beim BIIR durch die Mischbedingungen kein Einfluss auf die Verteilung von Br genommen werden kann, da es kovalent an den Butylkautschuk gebunden ist. Zwischen den Systemen D und H, die mehrere Schichten des gleichen Füllstoffs enthalten, und den Einzelschichten mit ZnO und $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist an den Verteilungsbildern kein wesentlicher Unterschied zu erkennen, so dass die Notwendigkeit der Messung von Einzelschichten zur Vermeidung von Überlagerungseffekten bei den Mappings von Schichtsystemen nicht gegeben ist.

Um die Makrohomogenität der Füllstoffverteilung in den Schichtsystemen beurteilen zu können, wurden zusätzlich Mappings von der gesamten Probenfläche aufgenommen. So zeigt Abb. 4-13 die bei einer Anregungsspannung von 40 kV, einer Verstärkungszeit von 6 μs und einer Messzeit von 800 ms pro Punkt erhaltenen Mappings der Proben Q-U. Der Messbereich über alle Systeme hatte hierbei eine Größe von 35,81 mm x 25,93 mm, über die eine Matrix von 256 x 200 Punkten gelegt wurde, was einem Messpunkt-Abstand von 139 μm in x- und 129 μm in y-Richtung entspricht.

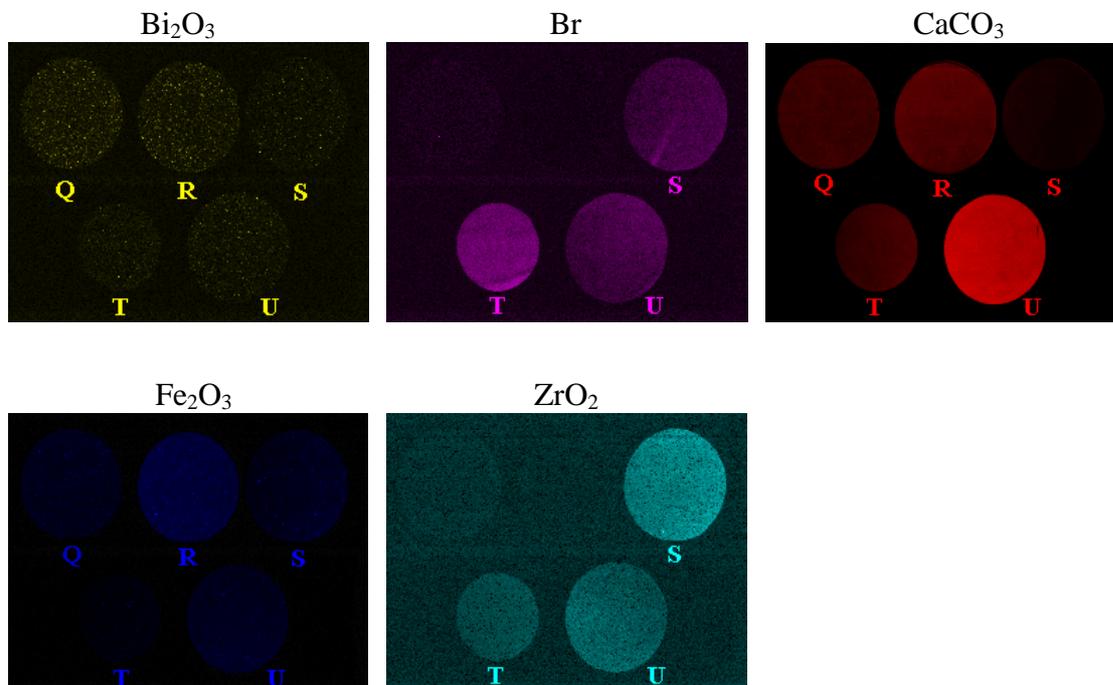


Abb.4-13: μ -RFA-Mapping der Systeme Q-U, Messbereichsgröße 35,81 x 25,93 mm, Messpunkt-Abstand 139 μm in x- und 129 μm in Y-Richtung

Die Tendenzen, die in den Mappings mit höherer Auflösung deutlich zu erkennen sind, zeichnen sich auch in dem zum Überblick gemessenen Mapping der Proben Q-U ab. Darüber hinaus zeigt sich in Abb. 4-13, dass alle Füllstoffe in den Schichtsystemen eine gute Makrohomo­genität besitzen, sie sind über den gesamten Probenbereich hinweg gleichmäßig verteilt. In den BIIR-Schichten der Systeme S, T und U kommen lediglich inhomogenere Bereiche zum Vorschein, die auf Falten bzw. Unebenheiten der Polymerfilme zurückzuführen sind.

In Tabelle 4-3 werden die relativen Standardabweichungen der in Zahlenwerte umgewandelten Farbintensitäten aus den Mappings der Fläche 1,63 x 1,25 mm für jeden Füllstoff in den verschiedenen Schichten der Systeme Q-U wiedergegeben. Zum Vergleich werden zusätzlich die relativen Standardabweichungen der Systeme D und H sowie der Einzelschichten mit 6 phr ZnO und 24 phr SiO₂·H₂O angegeben. Die Standardabweichungen s wurden mit Hilfe der Gleichung (10) aus der Varianz s^2 der Stichprobe berechnet, die ein Maß für die Streuung der Einzelwerte x_i vom Umfang n um den Mittelwert \bar{x} darstellt.

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (10)$$

Die Standardabweichung einer Stichprobe stellt einen Schätzwert für die Standardabweichung dar, da sie davon ausgeht, dass die Einzelwerte vom Umfang n eine Stichprobe aus einer Grundgesamtheit an Werten sind. Bei der Berechnung der Standardabweichung der Grundgesamtheit steht im Nenner des Bruchs unter der Wurzel n anstelle von $n-1$. Die μ -RFA-Mappings werden als Stichprobe aus einer Grundgesamtheit betrachtet, da nur ein kleiner Bereich der Schichtsysteme untersucht wurde. Bei einer großen Anzahl n an Einzelwerten, hier $n=3200$, sind die Standardabweichungen einer Stichprobe und der Grundgesamtheit zudem fast gleich.

Tabelle 4-3: Relative Standardabweichung der Element-Signalintensitäten vom Mittelwert für μ -RFA-Mappings der Fläche 1,63 x 1,25 mm

System	Füllstoff mit entsprechendem Analytmassenanteil	relative Standardabweichung der Element-Signalintensität / %
D	4 phr ZnO (3,07% Zn)	5
H	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O (6,9% Si)	60
Einzelschicht	6 phr ZnO (4,52% Zn)	8
Einzelschicht	24 phr SiO ₂ ·H ₂ O (6,9% Si)	19
Q	3,48 phr Bi ₂ O ₃ (3% Bi)	85
	4,46 phr Fe ₂ O ₃ (3% Fe)	39
	16,1 phr CaCO ₃ (6% Ca)	16
R	7,80 phr CaCO ₃ (3% Ca)	6
	9,22 phr Fe ₂ O ₃ (6% Fe)	28
	7,19 phr Bi ₂ O ₃ (6% Bi)	85
S	3,48 phr Bi ₂ O ₃ (3% Bi)	83
	16,1 phr CaCO ₃ (6% Ca)	8
	8,71 phr ZrO ₂ (6% Zr)	17
	1,8% Br	19
	9,22 phr Fe ₂ O ₃ (6% Fe)	67
T	7,80 phr CaCO ₃ (3% Ca)	9
	4,46 phr Fe ₂ O ₃ (3% Fe)	56
	1,8% Br	10
	3,48 phr Bi ₂ O ₃ (3% Bi)	68
	4,22 phr ZrO ₂ (3% Zr)	27
U	16,1 phr CaCO ₃ (6% Ca)	5
	9,22 phr Fe ₂ O ₃ (6% Fe)	28
	1,8% Br	16
	7,19 phr Bi ₂ O ₃ (6% Bi)	65
	8,71 phr ZrO ₂ (6% Zr)	30

Die relativen Standardabweichungen der aus den Farbtensitäten mit Hilfe von Origin 7.5 erzeugten Zahlenwerte sollen hier nur zum Vergleich der unterschiedlichen Füllstoffe miteinander dienen. Ihrem Betrag kommt keine weitere Bedeutung zu, denn er hängt von der gewählten Größe und dem Abstand der Messpunkte ab. In Übereinstimmung mit der

optischen Beurteilung der Intensitätsverteilungsbilder lassen sich anhand des Vergleichs der relativen Standardabweichungen die Füllstoffe nach ihrer Dispersität im EPDM, beginnend mit dem am inhomogensten verteilten Füllstoff Bi_2O_3 , ordnen:



Durch die μ -RFA-Mappings lässt sich eine Aussage über die laterale Verteilung der Füllstoffe und die Existenz von eventuellen Gradienten über die Fläche eines Schichtsystems treffen. Gradienten oder Inhomogenitäten in der Tiefe einer Schicht können mit der μ -RFA jedoch nicht identifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden zwei der Schichtsysteme mit Computertomographie untersucht. Durch diese Technik kann das Innere der Probe zerstörungsfrei auf die Existenz von größeren Partikelagglomeraten hin untersucht werden.

Die Messungen wurden mit dem nanofocus-Computertomographiesystem Nanotom der Firma phoenix x-ray am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. durchgeführt. Abb. 4-14 zeigt acht im Abstand von $625 \mu\text{m}$ bei einer Voxelgröße von $3,57 \mu\text{m}$ quer zu den Schichten aufgenommene CT-Bilder vom Querschnitt des Schichtsystems C. Die mit ZnO gefüllten Schichten sind als helle Streifen und die dazwischen liegenden, reinen EPDM-Schichten als dunkle Streifen dargestellt. Es sind nur einzelne ZnO-Partikel als helle Punkte zu erkennen. Die unterschiedlichen Graustufen der Bilder resultieren daraus, dass bei einigen Bildern die gemessenen Intensitäten ober- oder unterhalb der Fensterung des Grauwert-Bereichs liegen und somit in weiß bzw. in schwarz dargestellt werden. Übereinstimmend mit den μ -RFA-Mappings kann die Füllstoffverteilung als sehr homogen beurteilt werden.

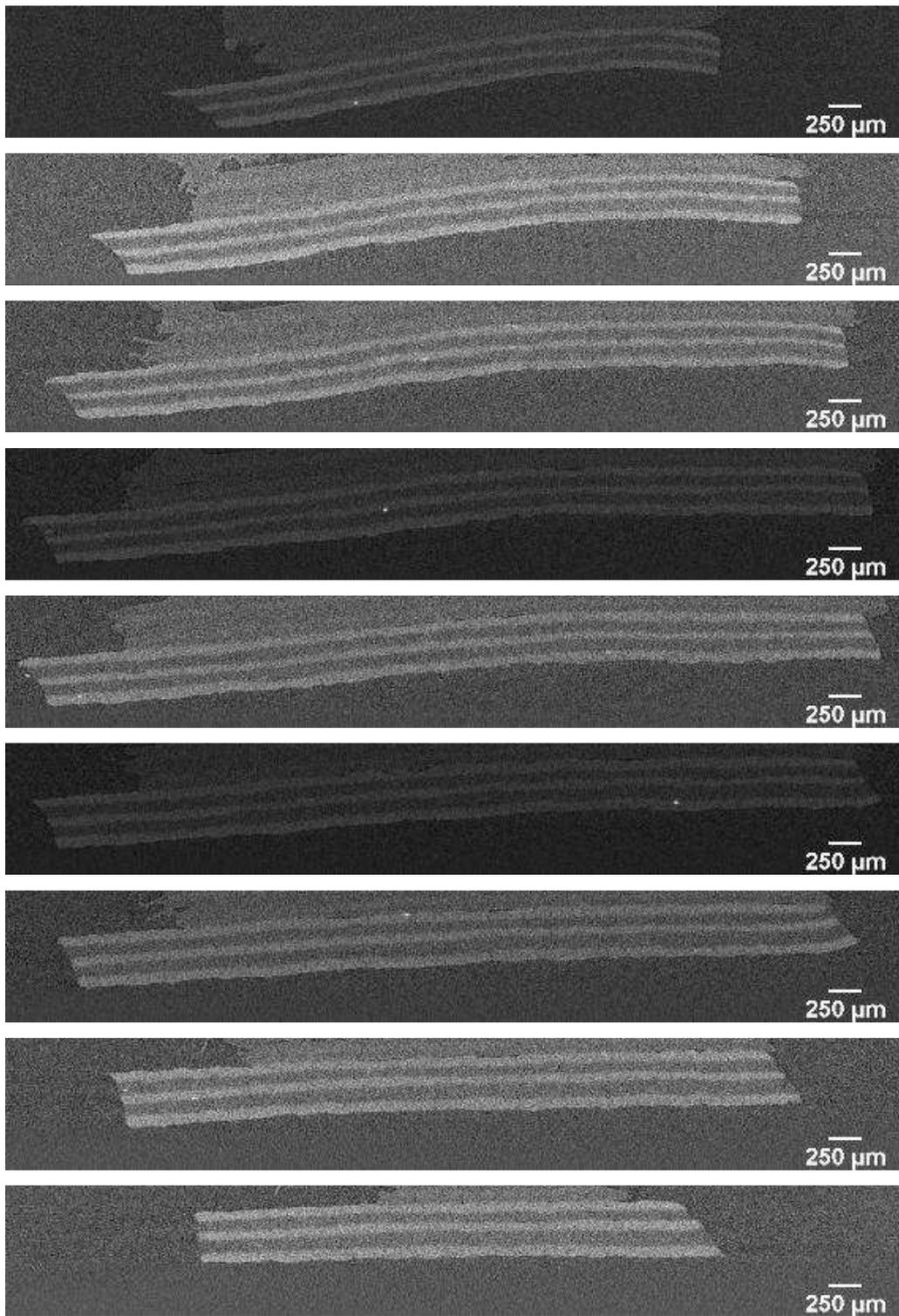


Abb. 4-14: CT-Bilder des Schichtsystems C im Abstand von 625 µm, Voxelgröße 3,57 µm

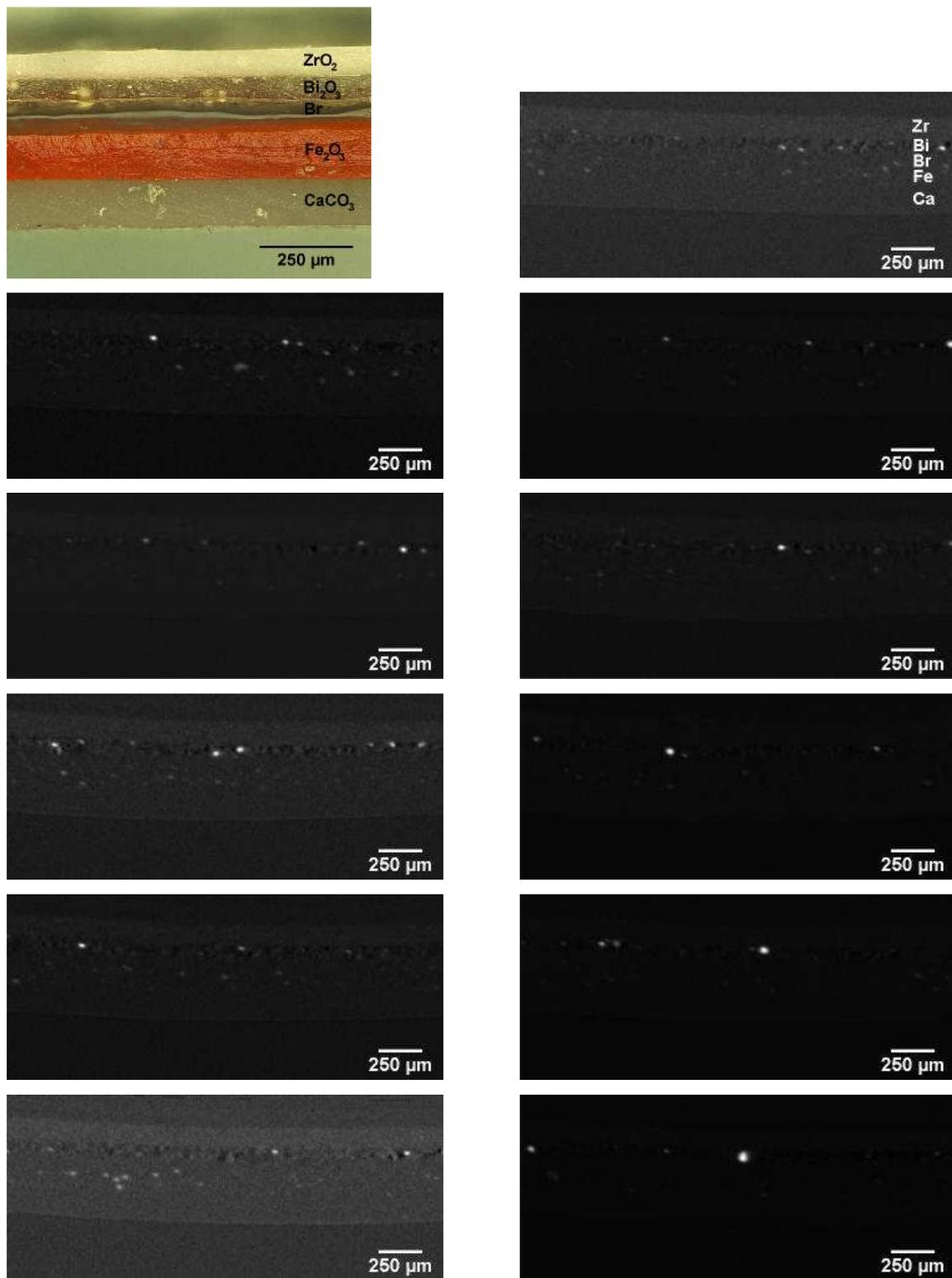


Abb. 4-15: CT-Bilder des Schichtsystems U im Abstand von 250 μm , Voxelgröße 3,57 μm

In den im Abstand von 250 μm aufgenommenen CT-Bildern des Systems U ist die Schichtstruktur anhand der unterschiedlich starken Inhomogenitäten in den einzelnen Schichten zu erkennen (Abb. 4-15). Die meisten und größten Agglomerate sind in der Schicht mit Bi_2O_3 lokalisiert, sie sind über den gesamten Querschnitt dieser Schicht verteilt. Auch die Schicht mit Fe_2O_3 weist auf einigen Bildern kleinere Agglomerate auf. Eine sehr gute Homogenität besitzt die Schicht mit CaCO_3 , während in der Schicht mit ZrO_2 eine leichte Textur zu beobachten ist. Zwischen den Schichten mit Br und Fe_2O_3 ist keine eindeutige Unterscheidung möglich. Gradienten der Füllstoffverteilung innerhalb der Schichten konnten nicht detektiert werden.

Im Wesentlichen bestätigen diese Messungen die Ergebnisse der $\mu\text{-RFA}$ -Mappings. Mit der $\mu\text{-RFA}$ fällt die Einstufung der Homogenität der Füllstoffverteilungen leichter als mit Computertomographie, obwohl das CT-Gerät eine um etwa eine Größenordnung bessere laterale Auflösung besitzt als das verwendete RFA-Spektrometer.

4.2.4 Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop

Zur Untersuchung der Morphologie der Schichten sowie zur Überprüfung der Konstanz der Schichtdicken und damit Reproduzierbarkeit des Schichtherstellungsprozesses wurden von den Querschnitten der Schichtsysteme lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt und ausgewertet. Um ebene Querschnitte zu erhalten wurden die Schichtsysteme in der Mitte mit einer Rasierklinge durchtrennt und die Schnittkante einer Hälfte mit Hilfe von fusselfarmen Labortüchern und einem kleinen Laborblasebalg von Staub- und Schmutzanhaftungen befreit. Die betreffende Hälfte eines Schichtsystems wurde zur Untersuchung unter dem Lichtmikroskop mit doppelseitigem Klebeband an der ebenen seitlichen Fläche eines metallischen Probenträgers fixiert und dabei der Querschnitt möglichst parallel zum Objektiv ausgerichtet. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Schichtsysteme A-P wurde an dem Lichtmikroskop Leitz Orthoplan durchgeführt, gefolgt von der Auswertung der Bilder mit Hilfe des Bildanalyseprogramms ImageJ. Die Systeme Q-U wurden am Digitalmikroskop VHX-600 von Keyence mit der integrierten Bildauswertungssoftware vermessen.

An jedem Probenquerschnitt der Systeme Q-U wurden an drei verschiedenen Stellen im Abstand von einigen Millimetern (bei einem Probendurchmesser von 5-10 mm) die Dicken der fünf Schichten ausgemessen. Insbesondere bei farblich sehr ähnlichen Schichten waren

die Schichtgrenzen schwer zu erkennen, so dass in diesem Fall der Messfehler bei einigen Mikrometern liegen kann.

In Abb. 4-16, welche Mikroskopaufnahmen der Schichtsysteme Q-U zeigt, wird der gerade, falten- und blasenfreie Verlauf der Schichten sowie die lückenlose Haftung der Schichten aneinander deutlich. Gleichzeitig sind in einzelnen Schichten größere Partikelagglomerate des Füllstoffs zu erkennen.

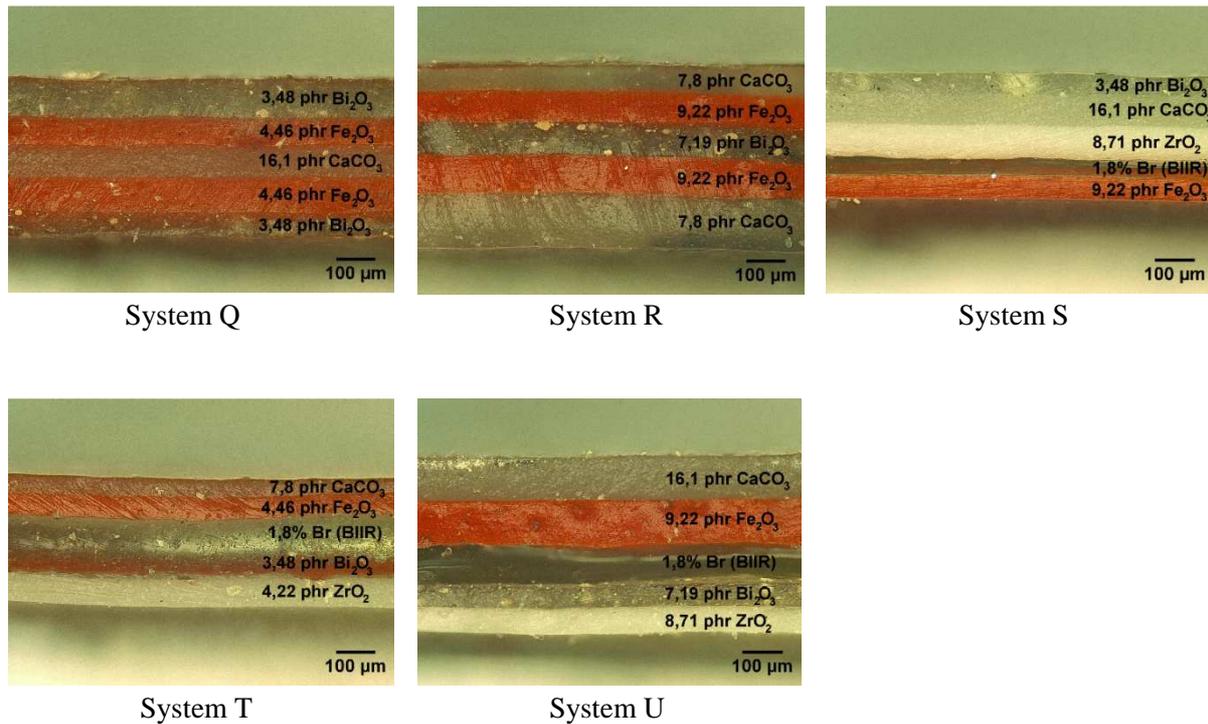


Abb. 4-16: Lichtmikroskopaufnahmen der Schichtsysteme Q-U

Die aus den drei Messwerten pro Schicht berechneten mittleren Schichtdicken der Systeme Q-U werden in Tabelle 4-4 angegeben. Zusätzlich werden zur Beurteilung der Konstanz der Schichtdicken in einem System die Standardabweichung und die relative Standardabweichung der mittleren Schichtdicken aufgeführt. Da die Proben kleine Durchmesser von 0,5-1 cm hatten, wurden lediglich an drei Positionen die Schichtdicken gemessen.

Tabelle 4-4: Mittlere Schichtdicken in den Systemen Q-U

System	Schicht	mittlere Schicht- dicke / μm	Standard- abweichung / μm	rel. Standard- abweichung / %
Q	3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi)	94,0	8,5	9,1
	4,46 phr Fe_2O_3 (3% Fe)	76,0	3,5	4,6
	16,1 phr CaCO_3 (6% Ca)	68,3	9,2	13,5
	4,46 phr Fe_2O_3 (3% Fe)	77,3	12,0	15,5
	3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi)	62,3	3,1	4,9
R	7,80 phr CaCO_3 (3% Ca)	58,0	2,6	4,6
	9,22 phr Fe_2O_3 (6% Fe)	66,7	11,6	17,4
	7,19 phr Bi_2O_3 (6% Bi)	81,7	7,5	9,2
	9,22 phr Fe_2O_3 (6% Fe)	99,7	5,0	5,1
	7,80 phr CaCO_3 (3% Ca)	130,7	1,5	1,2
S	3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi)	48,7	5,1	10,5
	16,1 phr CaCO_3 (6% Ca)	80,7	4,2	5,2
	8,71 phr ZrO_2 (6% Zr)	89,7	8,1	9,0
	1,8% Br	26,5	19,1	72,0
	9,22 phr Fe_2O_3 (6% Fe)	61,0	11,1	18,3
T	7,80 phr CaCO_3 (3% Ca)	51,3	7,6	14,8
	4,46 phr Fe_2O_3 (3% Fe)	54,7	2,3	4,2
	1,8% Br	146,3	10,7	7,3
	3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi)	33,5	23,3	69,7
	4,22 phr ZrO_2 (3% Zr)	81,3	7,2	8,9
U	16,1 phr CaCO_3 (6% Ca)	115,0	7,2	6,3
	9,22 phr Fe_2O_3 (6% Fe)	122,0	6,1	5,0
	1,8% Br	90,3	7,6	8,5
	7,19 phr Bi_2O_3 (6% Bi)	59,7	4,0	6,8
	8,71 phr ZrO_2 (6% Zr)	68,3	3,5	5,1

Die geringsten relativen Standardabweichungen der Schichtdicke weist mit 1,2 % eine Schicht mit 7,80 phr CaCO_3 (3% Ca) in System R auf, wohingegen die höchsten Abweichungen von 72% bzw. 69,7% bei System S in der Schicht mit 1,8% Br und bei System T in der Schicht mit 3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi) auftreten. In den meisten Schichtsystemen bleiben die relativen Standardabweichungen der Schichtdicken aber unter 10%, was

angesichts einer Messungenauigkeit von einigen Mikrometern aufgrund undeutlicher Schichtgrenzen eine gute Konstanz der Schichtdicken innerhalb eines Systems widerspiegelt.

Obwohl alle Mischungen unter den gleichen Bedingungen – mit Ausnahme der Vulkanisationszeit – zu dünnen Filmen gepresst wurden, ergeben sich bei Mischungen mit unterschiedlichen Füllstoffen und auch bei Mischungen mit dem gleichen Füllstoff aber unterschiedlichem Füllstoffanteil voneinander abweichende Schichtdicken. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf die unterschiedlich ausgeprägte Verstärkungswirkung der Füllstoffe im Kautschuk, denn größere Füllstoffnetzwerke können der äußeren Krafteinwirkung bei der Schichtherstellung entgegenwirken. Um die Reproduzierbarkeit des angewendeten Schichtherstellungsverfahrens zu überprüfen, müssen daher die Standardabweichungen der Schichten, die aus derselben Mischung bestehen, verglichen werden. In Tabelle 4-5 sind die entsprechenden Werte, die aus 3-12 Einzelmessungen pro Mischung berechnet wurden, angegeben.

Tabelle 4-5: Mittlere Schichtdicken aus unterschiedlichen Mischungen

Schichtart	mittlere Schichtdicke / μm	Standardabweichung / μm	rel. Standardabweichung / %
7,80 phr CaCO_3 (3% Ca)	80,0	38,3	47,9
16,1 phr CaCO_3 (6% Ca)	88,0	21,8	24,8
4,46 phr Fe_2O_3 (3% Fe)	69,3	12,7	18,3
9,22 phr Fe_2O_3 (6% Fe)	87,3	27,1	31,0
1,8% Br (BIIR)	95,4	50,8	53,3
4,22 phr ZrO_2 (3% Zr)	81,3	7,2	8,9
8,71 phr ZrO_2 (6% Zr)	79,0	12,9	16,4
3,48 phr Bi_2O_3 (3% Bi)	62,0	24,5	39,5
7,19 phr Bi_2O_3 (6% Bi)	70,7	13,2	18,7

Die mit 4,22 phr ZrO_2 (3% Zr) und 8,71 phr ZrO_2 (6% Zr) gefüllten Mischungen ergeben die Schichten mit den kleinsten relativen Standardabweichungen, wohingegen die Schichten mit 7,80 phr CaCO_3 (3% Ca) und 1,8% Br hier mit 47,9% bzw. 53,3% die höchsten Abweichungen aufweisen. Alle anderen Werte liegen zwischen 15% und 40%. Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken folglich eher als mangelhaft zu betrachten. Durch das Schichtherstellungsverfahren mit der manuellen hydraulischen Laborpresse lassen sich

zwar dünne Schichten im mittleren bis unteren Mikrometerbereich erzeugen, allerdings können auch unter weitgehend konstanten Herstellungsbedingungen keine reproduzierbaren Schichtdicken erzielt werden. Eine mögliche Ursache könnten die Abweichungen bei der Einwaage (0,9-1,0 g) der Mischungsfellstücke und deren unterschiedliche Dicken sein, die nach der Vulkanisation in der Stahlform unter konstantem Druck dann in verschiedenen Filmdicken resultieren.

Die Schichtdicken der Systeme A-P und die entsprechenden Standardabweichungen werden an ausgewählten Beispielen in Abschnitt 4.3.2 wiedergegeben, wo sie als Referenzwerte für die aus den 3D μ -RFA-Messungen rekonstruierten Schichtdicken dienen.

4.2.5 Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES

Da beim Mischprozess im Innenmischer die eingewogenen Füllstoffe nicht vollständig in den Kautschuk eingetragen werden, muss der Füllstoff- bzw. Analytanteil in den vulkanisierten Mischungen nachträglich bestimmt werden. Die Verluste an Füllstoff während des Mischprozesses kommen zustande, weil ein kleiner Anteil des Füllstoffs im Einfülltrichter haften bleibt und sich danach in Randbereichen der Mischkammer oder in Spalten bei der Rotoreinspannung kleinere Füllstoffmengen ansammeln können. Der tatsächliche Füllstoffanteil in den Mischungen wurde daher auf nasschemischem Wege mit ICP-Optischer Emissionsspektroskopie nach Mikrowellen-unterstütztem Aufschluss bestimmt (Schaumann, et al., 2009). Wie in Abschnitt 4.3.1 noch erläutert werden wird, waren nur die Systeme A-P für die Validierung des Rekonstruktionsalgorithmus geeignet, so dass dementsprechend nur die Mischungen mit $\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und ZnO mit ICP-OES analysiert wurden. Zu diesem Zweck wurden jeweils 0,3 g der vulkanisierten Kautschukmischungen eingewogen und die vorzerkleinerten Stücke mit 6 ml 68%iger Salpetersäure im Fall der ungefüllten EPDM-Mischung und der mit ZnO-gefüllten Mischungen sowie zusätzlich zwischen 0,03-0,23 ml 50%iger Flusssäure bei den Mischungen mit unterschiedlichem Kieselsäureanteil aufgeschlossen. Die eingewogenen Mischungstücke wurden aus größeren vulkanisierten Formkörpern herausgeschnitten, die zuvor für die Dichtebestimmungen mittels Pyknometer verwendet wurden. Die Parameter des gewählten dreistufigen Mikrowellenprogramms zeigt Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: Parameter des dreistufigen Mikrowellenprogramms zum Aufschluss der vulkanisierten Kautschukmischungen

	Dauer/min	Temperatur/°C	Leistung/W
Stufe 1	4	110	700
Stufe 2	12	215	800
Stufe 3	18	215	1000

Nach dem Aufschluss erfolgte in zwei Schritten die Verdünnung mit Reinstwasser auf ein Endvolumen von ca. 50 ml, so dass die Konzentrationen der Zn-Proben bei 1 -7 mg/kg und die der Si-Proben bei 1-6 mg/kg lagen. Zusätzlich wurden zu den Si-Proben im zweiten Verdünnungsschritt ca. 2 ml Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung gegeben, um den pH-Wert in etwa auf 12 einzustellen. Aus einer sauren $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösung (999 mg/l, $\rho = 1,022 \text{ g/cm}^3$) wurden sieben Kalibrierlösungen mit 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, und 10 mg/kg Zn sowie eine Blindlösung aus entsprechenden Volumina HNO_3 und Reinstwasser angesetzt. Die sieben Si-Kalibrierlösungen mit 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, und 10 mg/kg Si wurden aus einer Stammlösung mit SiO_2 in NaOH (1004 mg/l, $\rho = 1,022 \text{ g/cm}^3$) hergestellt, die Blindlösung wurde aus entsprechenden Volumina HNO_3 , Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung und Reinstwasser angesetzt. Bei der anschließenden Analyse der Lösungen mit dem Gerät Arcos von Spectro wurde auf den Zn-Elementlinien bei 213,856 nm, 334,502 nm und 330,259 nm und auf den Si-Elementlinien bei 251,611 nm, 288,158 nm und 250,690 nm gemessen, wobei pro Lösung jeweils drei Wiederholmessungen durchgeführt wurden. Da alle Linien frei von Störungen durch Matrixeffekte oder Überlagerungen waren, wurde in beiden Fällen zur Auswertung die empfindlichste Elementlinie bei 334,502 nm für Zn und 288,158 nm für Si herangezogen. Der Mittelwert der bei den drei Wiederholmessungen detektierten Signalintensitäten diente als Messwert. Tabelle 4-7 gibt die aus den entsprechenden Kalibrierfunktionen berechneten Werte gegenüber den nominellen Zn- bzw. Si-Elementanteilen in den Mischungen wieder, an die die Einwaage für die Herstellung der Mischungen angepasst wurde. Die nach DIN 38 402 berechneten Vertrauensbereiche VB dienen zur Beurteilung der Messunsicherheit für die mit ICP-OES ermittelten Werte. Mit dem gewählten Vertrauensniveau von 95% für eine zweiseitige Fragestellung liegen die Analysenergebnisse innerhalb des angegebenen Vertrauensbereichs (DIN 38 402-51, 1986). Als

Maß für die Effizienz beim Einmischen der Füllstoffe ist die relative Standardabweichung des experimentellen Werts vom nominellen Wert zu betrachten.

Tabelle 4-7: Vergleich der nominellen mit den mit ICP-OES gemessenen Analyt-Massenanteilen

Mischung	nomineller Anteil von Zn bzw. Si / %	gemessener Anteil von Zn bzw. Si / % ± VB	rel. Abweichung zwischen nominellem und gemessenem Anteil / %
EPDM	0	0,05 ± 0,17	-
2 phr ZnO	1,6	1,1 ± 0,17	31,25
4 phr ZnO	3,1	2,6 ± 0,16	16,1
6 phr ZnO	4,5	4,1 ± 0,16	8,9
8 phr ZnO	5,9	5,2 ± 0,16	11,9
10 phr ZnO	7,2	6,6 ± 0,17	8,3
6 phr SiO ₂ ·H ₂ O	2,0	1,7 ± 0,13	15
12 phr SiO ₂ ·H ₂ O	3,8	3,1 ± 0,13	18,4
18 phr SiO ₂ ·H ₂ O	5,4	4,3 ± 0,13	20,4
24 phr SiO ₂ ·H ₂ O	6,9	5,4 ± 0,12	21,7
30 phr SiO ₂ ·H ₂ O	8,2	6,1 ± 0,13	25,6

Bei den ZnO-Mischungen nimmt die Abweichung zwischen dem nominellen und dem gemessenen Analytanteil mit steigendem Füllstoffanteil ab, während bei der Kieselsäure ein gegenläufiger Trend zu beobachten ist. Die wahrscheinlichste Ursache für die Abnahme der relativen Abweichungen der Analytanteile beim Zinkoxid ist ein in etwa konstanter, an Einfülltrichter und in Spalten der Mischkammer zurückbleibender Anteil an Füllstoff. Bei steigender Füllstoffmenge von 2 zu 10 phr nimmt daher die relative Abweichung zwischen Soll- und Ist-Analytkonzentration in der Mischung ab. Hingegen ist der Volumenanteil der Kieselsäure am Gesamtvolumen der Mischung anders als bei ZnO so groß (Tabelle 4-1), dass mit steigendem Füllstoffanteil die Einmischung in den Kautschuk schlechter wird. Dieser Effekt kommt zu dem konstant bleibenden Verlust an Füllstoff in Trichter und Spalten hinzu und sorgt dafür, dass die relative Abweichung zwischen nominellem und gemessenem Analytanteil mit steigendem Füllstoffanteil ebenfalls wächst.

4.3 Anwendung zur Validierung der 3D μ -RFA

Die Schichtsysteme A-P sowie Q und U wurden mit dem 3D μ -RFA-Aufbau an der μ Spot-Beamline bei BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.) und die Systeme A-P mit einem prototypischen Laboraufbau an der TU Berlin gemessen. Die Validierung des Rekonstruktionsalgorithmus erfolgte aufgrund der monochromatischen Anregung jedoch nur anhand der Tiefenscans an den Systemen A-P, die an der μ Spot-Beamline aufgenommen wurden. Die Messungen am Laboraufbau dienten lediglich zur Charakterisierung seiner Leistungsfähigkeit. Um die Gültigkeit des Rekonstruktionsalgorithmus auch für weitere Analyten zu überprüfen, wurden Tiefenscans der Systeme Q-U am Laboraufbau aufgenommen. Wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt wird, sind diese Schichtsysteme allerdings aufgrund nicht ausreichender Homogenität der Füllstoffe als Referenzproben ungeeignet.

4.3.1 Tiefenscans der Schichtsysteme

Die Durchführung der Messungen an der 3D μ -RFA mit Synchrotronanregung und mit Röhrenanregung läuft nach dem gleichen Schema ab. Die Probe wird mit Hilfe von Klebeband an einem Probenhalter befestigt, der in einem Winkel von 45° zu den beiden Polykapillarlinsen orientiert ist. Über drei Schrittmotoren kann der Probenhalter in x-, y- und z-Richtung bewegt und damit die Probe durch das von den Polykapillarlinsen gebildete Untersuchungsvolumen gefahren werden. Vor der eigentlichen Messung wird ein Übersichtsscan bei relativ großen Schrittweiten und kurzen Messzeiten aufgenommen, um die Position der Probe und die genauen Start- und Endkoordinaten der Motoren für den Tiefenscan herauszufinden. Die Schrittweiten des Tiefenscans liegen je nach Schichtdicke des untersuchten Systems und angestrebter Messdauer bei 3-5 μm . Bei Synchrotronanregung reicht eine Messzeit von einigen Sekunden pro Messposition aus, um eine statistisch sichere Signalintensität zu erreichen, während bei Röhrenanregung am Laboraufbau eine Messzeit von 100 s pro Messpunkt erforderlich ist.

Nach der Messung eines Tiefenscans werden aus den an jeder Messposition aufgenommenen Röntgenspektren die ausgewählten Linien der Röntgenfluoreszenzstrahlung des Analyten unter Subtraktion der Untergrundstrahlung angefitet, die Nettopeakfläche berechnet und diese als Nettosignalintensität des Analyten gegen die jeweilige Messposition aufgetragen.

Das erhaltene Diagramm wird als Zählratenverlauf oder Tiefenprofil des Analyten bezeichnet. In der Regel wird die Nettosignalintensität vor der Auftragung noch durch die Messzeit (Lifetime) und – im Fall von Synchrotronanregung – durch den Strom einer Ionisationskammer am Auslass des Strahlrohrs dividiert, um bei unterschiedlichen Messungen vergleichbare Zählratenverläufe zu erhalten. Der Ionisationskammerstrom ist ein Maß für die Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung, welche während eines Injektionszyklus aufgrund von noch vorhandenen Gasmolekülen im Speicherring des Synchrotrons exponentiell abnimmt bis wieder neue Elektronen injiziert werden. Mit der Division durch den Ionisationskammerstrom wird diese Abnahme der Strahlungsintensität, welche sich auch auf die Röntgenfluoreszenzintensität auswirkt, eliminiert. Um die Tiefenprofile unterschiedlicher Proben mit verschiedenen Analytanteilen oder Tiefenprofile aus Synchrotron- und Röhrenanregung rein qualitativ miteinander vergleichen zu können, wird zusätzlich eine Normierung der Zählrate auf 1 durchgeführt.

Beim Messaufbau an der μ Spot-Beamline wurden erreger- und detektorseitig Polykapillarhalblinsen zur Fokussierung der Röntgenstrahlung verwendet, zur Detektion diente ein Si(Li)-Detektor der Firma Gresham. Im Laboraufbau wurde als Anregungsquelle eine 30 W-Röntgenröhre der Firma rtw mit Molybdän-Target eingesetzt. Im Gegensatz zur Anregung mit Synchrotronstrahlung, bei der sowohl im Anregungs- als auch im Detektionskanal Polykapillarhalblinsen eingesetzt werden, befindet sich bei Röhrenanregung im Anregungskanal stattdessen eine Polykapillare Vollrinne, da diese besser zur Fokussierung von divergenter Strahlung geeignet ist. Ein stickstoffgekühlter Si(Li)-Detektor der Firma Röntec diente zur Detektion der Fluoreszenzstrahlung.

Abb. 4-17 zeigt die an der μ Spot-Beamline und am Laboraufbau aufgenommenen, normierten Tiefenprofile der Systeme C und J. Aus ihnen wird die sehr unterschiedliche Leistungsfähigkeit der Aufbauten mit den verschiedenen Anregungsquellen deutlich.

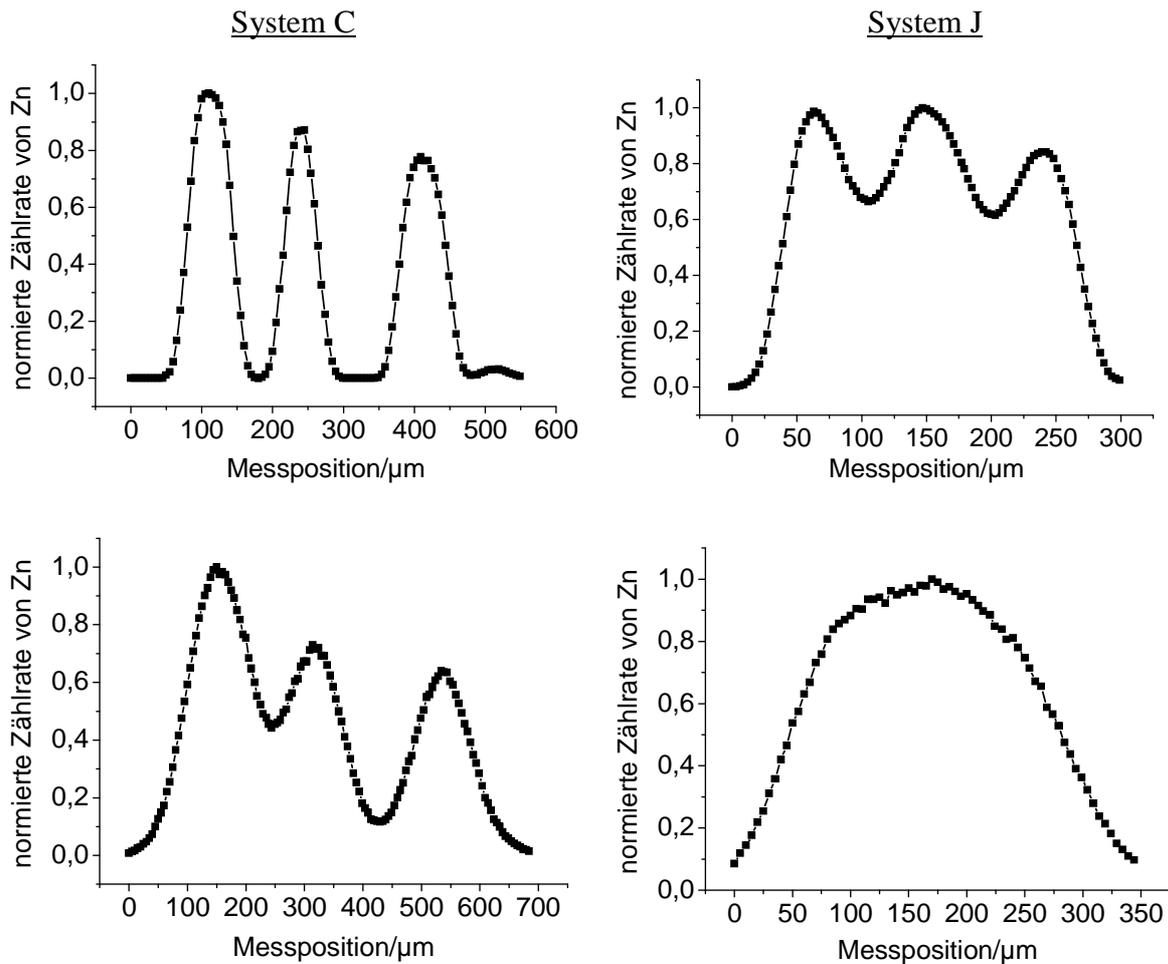


Abb. 4-17: Normierte Zählratenverläufe der Systeme C und J mit Synchrotronanregung (oben) bei 17,3 keV, 5 s Messzeit, 3 μm Schrittweite und Röhrenanregung (unten) bei 35 kV, 100 s Messzeit pro Punkt, 5 μm Schrittweite

In den Zählratenverläufen der Systeme C und J repräsentieren die Maxima die drei Schichten mit dem größten ZnO-Anteil. Unter Annahme eines infinitesimal kleinen Untersuchungsvolumens sollten die Zählratenverläufe rechteckig sein, aufgrund seiner realen Ausdehnung und der damit begrenzten Auflösung besitzen die Verläufe allerdings eine abgerundete Form. Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens in Scanrichtung beträgt für den Analyten Zn und die hier eingestellte Justage der Polykapillarlinsen ca. 30 μm bei Synchrotronanregung und ca. 80 μm bei Röhrenanregung. Durch den Vergleich der Zählratenverläufe wird die deutlich schlechtere Auflösung bei Röhrenanregung deutlich. Während bei Synchrotronanregung bei System C die Zählrate in beiden EPDM-Schichten ohne Füllstoff auf null zurückgeht, sinkt sie bei Röhrenanregung nur auf etwa 20% der

maximalen Zählrate ab. Noch extremer ist dieser Effekt bei System J zu erkennen, welches deutlich dünnere Schichten als System C aufweist. Bei Synchrotronanregung können die alternierenden Schichten mit nah beieinanderliegenden Analytanteilen noch aufgelöst werden, während bei Röhrenanregung nur noch ein Zählratenverlauf ohne die lokalen Minima und Maxima der einzelnen Schichten gemessen wird. Bei beiden Messaufbauten nimmt die Höhe der Zählratenmaxima mit steigender Messtiefe aufgrund der stärker werdenden Absorption der anregenden und der Fluoreszenzstrahlung durch darüber liegendes Material ab. Insgesamt spiegeln die Zählratenverläufe jedoch eine homogene Verteilung des Analyten Zn in den Schichten wieder, es treten neben den erwarteten Maxima in den Schichten mit den höchsten Zn-Konzentrationen keine unerwarteten lokalen Minima oder Maxima auf, die ein Zeichen für Inhomogenitäten wie Füllstoffklumpen oder -lücken sowie Luft einschließen sein können. An jedem Schichtsystem wurden mehrere Tiefenscans an verschiedenen Stellen im Bereich von etwa 1 mm^2 gemessen, deren Tiefenprofile in der Regel eine gute Übereinstimmung zeigten (s. Abschnitt 4.3.2).

Silicium konnte in keinem der Systeme detektiert werden, denn die Fluoreszenzstrahlung der K_{α} -Linie hat mit $1,74 \text{ keV}$ eine zu geringe Energie um an die Probenoberfläche und durch die nicht evakuierte Probenkammer zum Detektor zu gelangen. Zudem ist die Energie der Anregungsstrahlung mit $17,3 \text{ keV}$ bei Synchrotronanregung zu weit von der Absorptionskante von Si entfernt, um eine effektive Anregung zu bewirken. Bei der polychromatischen Röhrenanregung hingegen ist die Intensität der Energie in der Nähe der Absorptionskante zu schwach für eine effektive Anregung und eine daraus resultierende schwache Fluoreszenzintensität.

Anders stellt sich die Qualität der ausschließlich an der μSpot -Beamline gemessenen Zählratenverläufe der Schichtsysteme Q-U dar. Abb. 4-18 zeigt die Zählratenverläufe von jeweils zwei Tiefenscans der Systeme Q und U. Auch mit der 3D μ -RFA werden die bereits bei den μ -RFA-Mappings erkannten Inhomogenitäten deutlich.

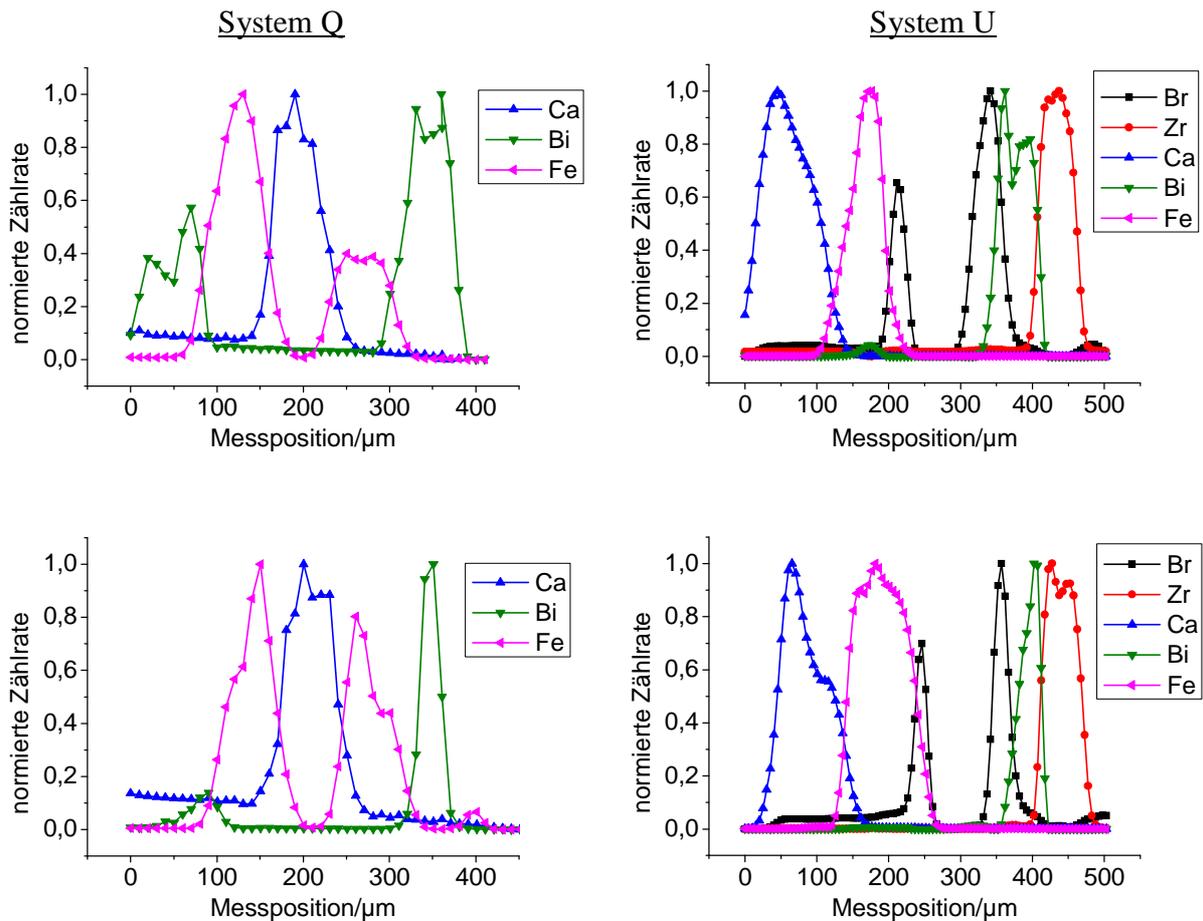


Abb. 4-18: Normierte Zählratenverläufe von Tiefenscans an zwei verschiedenen Stellen der Systeme Q und U, 150 s Messzeit (System Q) bzw. 10 s Messzeit (System U), 10 μm Schrittweite (System Q) bzw. 5 μm Schrittweite (System U)

Anhand der Abfolge der Zählratenmaxima der entsprechenden Elemente lässt sich die Schichtabfolge nachvollziehen, jedoch wird durch Schwankungen in den Maxima aller Elemente die inhomogene Verteilung in der Tiefe einer Schicht deutlich. Auch der Vergleich der an zwei verschiedenen Stellen aufgenommenen Zählratenverläufe zeigt durch ihre unterschiedliche Form die lateral ungleichmäßige Füllstoffverteilung. Diese Beobachtung betrifft nicht nur Fe_2O_3 und Bi_2O_3 , deren inhomogene Verteilung schon durch die μ -RFA-Mappings zu Tage trat, sondern auch die vermeintlich homogen verteilten Füllstoffe CaCO_3 und ZrO_2 . Besonders auffällig ist die Form des Zählratenverlaufs von Br, denn es sind zwei lokale Maxima vorhanden, die für eine Anreicherung von Br zu den Schichtgrenzen hin sprechen. Möglicherweise ist dieser Effekt auf den Einsatz von DCP zurückzuführen, das eine Zersetzung des BIIR verursacht.

Anders als die Systeme A-P sind die Systeme Q-U nicht für die Validierung des Rekonstruktionsalgorithmus geeignet, da sie die in Kapitel 2 beschriebene Bedingung an Referenzmaterialien der homogenen Verteilung des Analyten für die 3D μ -RFA nicht erfüllen.

4.3.2 Vergleich der rekonstruierten Schichtdicken und Analytkonzentrationen mit Referenzwerten

Für die Validierung des in Kapitel 3.7 beschriebenen Rekonstruktionsalgorithmus wurden die Schichtsysteme A, B, C, D, E, J und K herangezogen. Durch die Vorgabe der pyknometrisch ermittelten Dichten der Kautschukmischungen und der Summenformel des Kautschuks sowie des Schichtaufbaus konnten die Massenanteile von Zn in den einzelnen Schichten und die Schichtdicken mit Hilfe des Algorithmus rekonstruiert werden. Die Rekonstruktion wurde in der Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik am Institut für Optik und Atomare Physik der Technischen Universität Berlin durchgeführt, eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise bei der Rekonstruktion wird von Mantouvalou et al. gegeben (Mantouvalou, et al., 2008), (Mantouvalou, 2009). Beim Rekonstruktionsprozess wird eine Anpassung des Fit-Modells vorgenommen bis die Lösung des Gleichungssystems (siehe Kapitel 3.7) möglichst gut mit den gemessenen Profilen übereinstimmt. Der Vergleich der rekonstruierten Werte mit den emissionsspektrometrisch und lichtmikroskopisch bestimmten Werten liefert Informationen über die Unsicherheit der Methode. Eine sehr große Abweichung zwischen den rekonstruierten und den Referenzwerten bedeutet eine hohe Unsicherheit der Rekonstruktionsmethode und kann möglicherweise auf einen systematischen Fehler hindeuten, wohingegen kleinere Abweichungen lediglich ein Maß für die Streuung der Werte darstellen.

In Abb. 4-19 sind die rekonstruierten Zählratenverläufe der Systeme B und K mit den gemessenen und den angefitteten Verläufen sowie den entsprechenden mit ICP-OES ermittelten Massenanteilen an Zn überlagert.

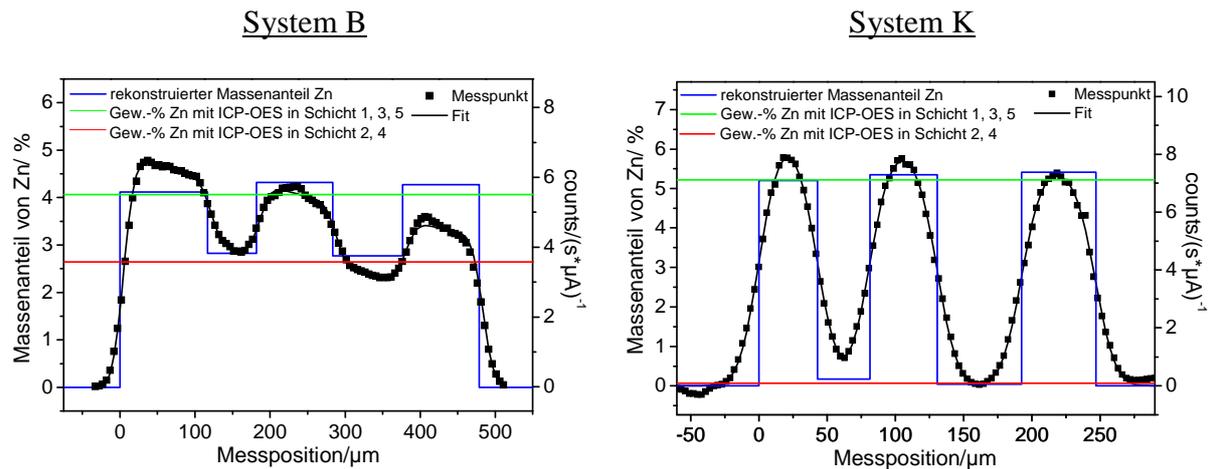


Abb. 4-19: Zählratenverläufe der Systeme B und K (17,3 keV, 5 s Messzeit, 3 μm Schrittweite) mit überlagerten rekonstruierten Zn-Massenanteilen und den entsprechenden mit ICP-OES bestimmten Werten

Die in blau dargestellten rekonstruierten Verläufe geben den theoretisch rechteckigen Verlauf der Zn-Konzentration durch alle Schichten hindurch wieder. In grün bzw. rot dargestellt sind die in den Kautschukmischungen mit ICP-OES bestimmten Zn-Massenanteile, aus denen die Schichten hergestellt wurden. Während die rekonstruierten Werte aus den Messwerten an der Stelle hervorgehen, an welcher der Scan durchgeführt wurde, stammen die mit ICP-OES analysierten Zn-Massenanteile aus der Probe eines größeren vulkansierten Kautschukkörpers und nicht direkt aus den Schichten, aus denen die Systeme aufgebaut wurden. Abweichungen zwischen den rekonstruierten und den gemessenen Zn-Massenanteilen können daher neben systematisch bedingten bzw. auf die Berechnung zurückzuführenden Abweichungen auch durch die Beprobung und Messung an unterschiedlichen Teilen der Kautschukmischungen verursacht werden. Wenngleich durch die μ -RFA-Mappings auch die gleichmäßige Verteilung von ZnO in den Schichten nachgewiesen wurde, so können über größere Bereiche der Kautschukmischungen kleinere Inhomogenitäten auftreten, die durch die μ -RFA-Mappings der Schichten nicht nachgewiesen werden können, sich aber beim Vergleich der rekonstruierten Werte mit dem in einem anderen Mischungsteil nasschemisch bestimmten Zn-Massenanteilen bemerkbar machen.

Die in Abb. 4-19 anhand zweier Tiefenscans in den Systemen B und K beispielhaft dargestellten Rekonstruktionen wurden in gleicher Weise an den Systemen A, C, D, E und J durchgeführt. Der Aufbau der Schichtsysteme aus jeweils 5 Schichten wird durch den Anteil an ZnO in phr in der zweiten Spalte von Tabelle 4-8 wiedergegeben. Das System D enthält

zwei Schichten mit 12 phr $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches wie oben beschrieben nicht detektiert werden konnte. Da sie 0 phr ZnO enthalten, wurde als Zn-Massenanteil daher der Wert von reinem EPDM angegeben. Aus 6-10 Tiefenscans verteilt auf 1-2 verschiedene Stellen der Probe wurden die Zn-Massenanteile berechnet. Die mittleren rekonstruierten Massenanteile an Zn in den einzelnen Schichten und die entsprechenden Standardabweichungen der aus den verschiedenen Tiefenscans erhaltenen Werte sind in Tabelle 4-8 dargestellt (Mantouvalou, 2009). Die Tiefenscans wurden um einen mit einem Farbstift markierten Punkt in der Mitte der kreisförmigen Schichtsysteme herum gemessen, der Abstand der Messstellen zum Punkt sowie untereinander beträgt einige Hundert Mikrometer. Zum Vergleich sind die mit ICP-OES ermittelten Zn-Massenanteile in den vulkanisierten Mischungen angegeben. Die nach DIN 38 402 berechneten Vertrauensbereiche VB (Vertrauensniveau 95%, zweiseitige Fragestellung) spiegeln die Unsicherheiten der mit ICP-OES bestimmten Massenanteile wider (DIN 38 402-51, 1986). Zur Beurteilung der rekonstruierten Werte wurden zusätzlich die absolute und die relative Abweichung zu den mit ICP-OES bestimmten, hier als Referenz dienenden Werten berechnet. Ist der rekonstruierte Wert größer als der entsprechende Referenzwert, so ist die Abweichung als negativer Wert angegeben.

Parallel zu den Zn-Massenanteilen wurden auch die Schichtdicken mit dem entwickelten Algorithmus rekonstruiert (Mantouvalou, 2009). Die berechneten durchschnittlichen Werte und die dazu gehörenden Abweichungen in Mikrometern werden in Tabelle 4-9 den entsprechenden lichtmikroskopisch bestimmten mittleren Schichtdicken gegenübergestellt. Die Schichtsysteme wurden für diesen Zweck mit einer Rasierklinge in der Mitte geteilt und die Messungen der Schichtdicke auf den Querschnitten an drei Stellen im Abstand von maximal 500 μm um den markierten Punkt herum durchgeführt. Zudem wurden die absoluten und relativen Abweichungen zwischen den rekonstruierten und den gemessenen Schichtdicken berechnet, auch hier geben negative Werte eine Abweichung der lichtmikroskopischen von den rekonstruierten Schichtdicken nach unten hin wieder.

Tabelle 4-8: Rekonstruierte (Mantouvalou, 2009) und mit ICP-OES gemessene Zn-Massenanteile der zur Validierung herangezogenen Schichtsysteme A, B, C, D, E, J und K

System	ZnO / phr	Massenanteil von Zn / %				Abweichung /%	
		ICP-OES \pm VB		3D μ -RFA		absolut	relativ
A 6 Scans 2 Stellen	10	6,6	$\pm 0,17$	6,87	$\pm 0,18$	-0,27	-4,01
	2	1,15	$\pm 0,17$	1,10	$\pm 0,03$	0,05	4,10
	10	6,6	$\pm 0,17$	6,85	$\pm 0,18$	-0,25	-3,74
	2	1,15	$\pm 0,17$	1,11	$\pm 0,05$	0,04	3,56
	10	6,6	$\pm 0,17$	6,57	$\pm 0,21$	0,03	0,46
B 10 Scans 2 Stellen	6	4,07	$\pm 0,16$	4,15	$\pm 0,09$	-0,08	-1,82
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,68	$\pm 0,09$	-0,04	1,57
	6	4,07	$\pm 0,16$	4,23	$\pm 0,18$	-0,16	-3,77
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,72	$\pm 0,07$	-0,08	-2,93
	6	4,07	$\pm 0,16$	4,12	$\pm 0,12$	-0,05	-1,26
C 8 Scans 1 Stelle	8	5,24	$\pm 0,16$	5,34	$\pm 0,11$	-0,1	-2,0
	0	0,02	$\pm 0,17$	0,07	$\pm 0,10$	0,05	244,18
	8	5,24	$\pm 0,16$	5,34	$\pm 0,11$	-0,10	-1,98
	0	0,02	$\pm 0,17$	0,00003	$\pm 0,09$	0,02	98,77
	8	5,24	$\pm 0,16$	5,23	$\pm 0,14$	0,01	0,25
D 8 Scans 1 Stelle	4	2,64	$\pm 0,16$	2,72	$\pm 0,03$	-0,08	-3,01
	0 (12)	0,02	$\pm 0,17$	0,004	$\pm 0,009$	0,02	76,40
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,72	$\pm 0,08$	-0,08	-3,0
	0 (12)	0,02	$\pm 0,17$	0,007	$\pm 0,01$	0,01	65,68
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,81	$\pm 0,12$	-0,16	-6,22
E 9 Scans 2 Stellen	10	6,6	$\pm 0,17$	6,82	$\pm 0,11$	-0,22	-3,3
	2	1,15	$\pm 0,17$	1,19	$\pm 0,06$	-0,05	-4,22
	10	6,6	$\pm 0,17$	6,81	$\pm 0,10$	-0,21	-3,11
	2	1,15	$\pm 0,17$	1,1	$\pm 0,05$	0,05	4,18
	10	6,6	$\pm 0,17$	6,72	$\pm 0,19$	-0,12	-1,82
J 6 Scans 2 Stellen	6	4,07	$\pm 0,16$	4,22	$\pm 0,20$	-0,14	-3,50
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,76	$\pm 0,10$	-0,12	-4,56
	6	4,07	$\pm 0,16$	4,27	$\pm 0,13$	-0,20	-4,92
	4	2,64	$\pm 0,16$	2,82	$\pm 0,11$	-0,18	-6,70
	6	4,07	$\pm 0,16$	4,09	$\pm 0,06$	-0,01	-0,33
K 8 Scans 1 Stelle	8	5,24	$\pm 0,16$	5,16	$\pm 0,12$	0,08	1,51
	0	0,02	$\pm 0,17$	0,12	$\pm 0,07$	0,10	479,47
	8	5,24	$\pm 0,16$	5,29	$\pm 0,19$	-0,05	-0,88
	0	0,02	$\pm 0,17$	0,03	$\pm 0,01$	-0,01	-29,85
	8	5,24	$\pm 0,16$	5,17	$\pm 0,19$	0,07	1,34

Tabelle 4-9: Rekonstruierte (Mantouvalou, 2009) und lichtmikroskopisch bestimmte Schichtdicken der zur Validierung herangezogenen Schichtsysteme A, B, C, D, E, J und K

System	Schichtdicke / μm				Abweichung /	
	Lichtmikroskopie		3D μ -RFA		μm	%
A 6 Scans 2 Stellen	98,8	$\pm 4,3$	93,0	$\pm 10,0$	5,8	6,0
	105,3	$\pm 3,2$	111,5	$\pm 8,0$	-6,2	-5,9
	91,3	$\pm 8,0$	84,2	$\pm 7,0$	7,1	7,8
	84,8	$\pm 6,8$	88,5	$\pm 6,0$	-3,7	-4,3
	71,8	$\pm 7,7$	74,9	$\pm 10,7$	-3,1	-4,3
B 10 Scans 2 Stellen	111,5	$\pm 5,3$	124,6	$\pm 5,0$	-13,1	-11,7
	93,2	$\pm 7,3$	100,4	$\pm 4,3$	-7,2	-7,7
	100,0	$\pm 3,6$	96,7	$\pm 3,7$	3,3	3,3
	79,5	$\pm 2,3$	88,5	$\pm 7,6$	-9	-11,3
	105,0	$\pm 6,2$	99,9	$\pm 4,5$	5,1	4,8
C 8 Scans 1 Stelle	71,0	$\pm 6,0$	68,5	$\pm 6,1$	2,5	3,5
	50,5	$\pm 6,0$	55,9	$\pm 7,9$	-5,4	-10,6
	70,7	$\pm 7,6$	69,2	$\pm 10,6$	1,5	2,2
	119,3	$\pm 8,5$	119,5	$\pm 8,6$	-0,2	-0,1
	73,5	$\pm 8,4$	70,3	$\pm 5,7$	3,2	4,3
D 8 Scans 1 Stelle	90,0	$\pm 8,0$	86,4	$\pm 5,4$	3,6	4,0
	109,5	$\pm 6,1$	117,8	$\pm 4,6$	-8,3	-7,5
	65,8	$\pm 5,4$	63,2	$\pm 2,7$	2,6	3,9
	84,0	$\pm 6,2$	90,2	$\pm 7,1$	-6,2	-7,3
	85,2	$\pm 2,8$	77,4	$\pm 10,2$	7,8	9,1
E 9 Scans 2 Stellen	64,8	$\pm 3,7$	59,3	$\pm 4,0$	5,5	8,6
	38,7	$\pm 2,8$	43,8	$\pm 5,0$	-5,1	-13,1
	38,3	$\pm 5,9$	38,8	$\pm 2,5$	-0,5	-1,23
	67,5	$\pm 3,6$	70,9	$\pm 2,9$	-3,4	-5,1
	59,5	$\pm 4,6$	58,6	$\pm 1,6$	0,9	1,4
J 6 Scans 2 Stellen	44	\pm	43,8	$\pm 2,4$	0,2	0,5
	46	\pm	40,2	$\pm 2,9$	5,8	12,7
	53	\pm	53,9	$\pm 2,3$	-0,9	-1,6
	39	\pm	36,4	$\pm 4,9$	2,6	6,7
	53	\pm	49,1	$\pm 2,7$	3,9	7,4
K 8 Scans 1 Stelle	51,3	$\pm 2,3$	45,6	$\pm 3,4$	5,7	11,1
	36,0	$\pm 3,8$	38,7	$\pm 3,0$	-2,7	-7,6
	47,1	$\pm 1,9$	48,6	$\pm 2,8$	-1,5	-3,2
	57,4	$\pm 3,7$	63,3	$\pm 4,4$	-5,9	-10,4
	54,1	$\pm 2,2$	54,5	$\pm 3,2$	-0,4	-0,7

Wie aus Tabelle 4-9 hervorgeht, liegen die relativen Abweichungen der rekonstruierten von den mit ICP-OES gemessenen Zn-Massenanteilen im Allgemeinen unter 7%. Die höchsten Abweichungen ergeben sich bei den ungefüllten EDPM-Schichten, in denen der Zn-Gehalt sehr gering ist und vermutlich nur auf geringfügige Kontaminationen der Mischungen z.B. in der Mischkammer zurückzuführen ist. Bei System K erreicht der rekonstruierte Zn-Massenanteil mit 0,12% einen Wert, der eine Größenordnung höher liegt, als der gemessene Wert. Der Grund hierfür kann in der geringen Schichtdicke der betreffenden EPDM-Schicht liegen, welche durch die 3D μ -RFA nicht hinreichend gut aufgelöst werden kann. Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens in Scanrichtung ist mit 30 μm nur unwesentlich kleiner als die Dicke der EPDM-Schicht mit etwa 36 μm , was dazu führt, dass das Untersuchungsvolumen sich fast nie vollständig nur in der ungefüllten Schicht befindet. Es wird folglich ein geringer Anteil an Zn aus den benachbarten Schichten „mit detektiert“.

Insgesamt ist die Übereinstimmung der rekonstruierten mit den gemessenen Zn-Massenanteilen sehr gut, wenn man die Unsicherheiten der Verfahren berücksichtigt sowie die Tatsache bedenkt, dass die Messungen mit 3D μ -RFA und ICP-OES nicht an den gleichen Stellen bzw. Teilproben der Systeme durchgeführt werden konnten.

Die relativen Abweichungen der rekonstruierten von den lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken sind gemäß Tabelle 4-9 nicht größer als etwa 13%. Wenn man berücksichtigt, dass auch hierbei die Messungen nicht an exakt den gleichen Stellen der Schichtsysteme durchgeführt wurden, sind auch diese Abweichungen als durchaus akzeptabel zu bewerten. Vor allem die Ermittlung der als Referenzwerte dienenden Schichtdicken aus den Lichtmikroskopaufnahmen wurden durch farblich sehr ähnliche benachbarte Schichten erschwert und sind daher mit Unsicherheiten von einigen Mikrometern behaftet, was sich stark auf die Abweichung zu den rekonstruierten Werten auswirken kann.

4.3.3 Fazit

Mit Hilfe der polymeren Schichtsysteme, die ZnO als Füllstoff enthalten, konnte der Rekonstruktionsalgorithmus für die Analytquantifizierung und Schichtdickenbestimmung mit der 3D μ -RFA validiert und bestätigt werden. Die Abweichung zwischen den rekonstruierten Werten und den Referenzwerten liegt für die Zn-Massenanteile in den einzelnen Schichten bei maximal 7% und für die Schichtdicken bei maximal 13%. In Anbetracht der Unsicherheit bei

der Berechnung der rekonstruierten Werte und der lichtmikroskopischen Messung der Schichtdicken sowie der Tatsache, dass rekonstruierte und Referenzwerte an unterschiedlichen Probestellen bzw. -stellen gewonnen wurden, sind diese Ergebnisse hervorragend.

Die Schichtsysteme mit CaCO_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 und Bi_2O_3 als Füllstoffe sowie Br als Analyt im BIIR konnten aufgrund mangelnder Homogenität nicht als Referenz für die Validierung des Rekonstruktionsalgorithmus herangezogen werden. Bei Fe_2O_3 und Bi_2O_3 konnten die Inhomogenitäten durch die μ -RFA-Mappings sichtbar gemacht werden, während sich die teilweise ungleichmäßige Verteilung von CaCO_3 , ZrO_2 und Br erst in den Zählratenverläufen der 3D μ -RFA-Tiefenscans zeigte.

Ein wesentlicher Vorteil der angewandten Herstellungsmethode für Schichtsysteme aus Kautschukmischungen besteht in ihrer Robustheit. Die verwendeten Geräte stellen etablierte Techniken für die Verarbeitung von Kautschuk dar. Generell sind Kautschukmischungen bei angepasster Lagerung langzeitstabil gegen Veränderungen, die sich auf die Homogenität der Füllstoffverteilung auswirken könnten. So finden beispielsweise keine Sedimentationsprozesse Diffusionsprozesse des Füllstoffs statt. Nachteilig an der gewählten Technik ist der hohe Arbeitsaufwand, da jede Schicht einzeln hergestellt werden muss, eine Automatisierung des Prozesses ist schlecht möglich. Zudem ist die Handhabung der dünnen Schichten recht anspruchsvoll. Es lassen sich außerdem keine definierten Schichtdicken gezielt herstellen, die Reproduzierbarkeit in der hydraulischen Presse ist selbst bei annähernd gleichbleibenden Bedingungen mangelhaft ebenso wie die Konstanz der Schichtdicken über einen größeren Bereich.

Insgesamt ist das Herstellungsverfahren für Schichtsysteme aus EPDM mit Innenmischer und hydraulischer Presse nur für kleinere Chargen geeignet, bei denen die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken nicht im Vordergrund steht sondern für jeden Einzelfall nachträglich bestimmt werden muss. Für EPDM ist die erreichbare Mikrohomogenität für einige der verwendeten Füllstoffe bedingt durch die stofflichen Eigenschaften wie z.B. ihre Polarität begrenzt. Ohnehin ist die Auswahl von gut einmischbaren und mit dem EPDM verträglichen Verbindungen als Analyten für die Röntgenfluoreszenzanalyse beschränkt. So sind beispielsweise ionische Verbindungen, die sich prinzipiell als Analyten für die RFA eignen, schlecht im unpolaren EPDM verteilbar, da sie nur eine schwache Wechselwirkung miteinander eingehen. Durch Verwendung anderer, polarerer Kautschuktypen oder

oberflächenmodifizierter Füllstoffpartikeln mit einer definierten Größenverteilung sowie einer Optimierung des Mischprozesses durch Kopplung verschiedener Mischverfahren könnte hier eine Verbesserung erzielt werden.

5 Hausinterne Standards mit Lack als polymerer Matrix

Im Rahmen dieses Kapitels soll die Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen basierend auf einem strahlenhärtenden Lack als hausinterne Referenzmaterialien für die 3D μ -XANES vorgestellt werden. Zunächst werden die theoretischen Hintergründe zu den verwendeten Materialien – dem Lack, den Füllstoffen bzw. Pigmenten und Additiven – sowie den Misch-, Dispergier- und Applikationsverfahren erläutert. Im anschließenden experimentellen Teil werden die Herstellung der Lackdispersionen und die folgende Schichtpräparation sowie die Charakterisierung der Schichtsysteme beschrieben. Abschließend werden im Abschnitt 5.3 die Ergebnisse der Analyse mit 3D μ -RFA und 3D μ -XANES dargelegt sowie unter deren Einbeziehung die Eignung der Schichtsysteme als Referenzmaterialien diskutiert.

5.1 Theoretische Grundlagen

5.1.1 Strahlenhärtender Lack

Als organische Matrix für die polymeren Schichtsysteme ist strahlenhärtender Lack besonders gut geeignet, da er gegenüber anderen Lacksystemen große verarbeitungstechnische Vorteile aufweist. In Abb. 5-1 wird eine Übersicht über die in die Gruppen der lösemittelhaltigen, der wässrigen und der lösemittelfreien Lacke einteilbaren Lacksysteme gegeben. Die Lacksysteme innerhalb der Gruppen unterscheiden sich durch die Mechanismen und Bedingungen, unter denen sie aushärten (Müller, et al., 2003). Eine andere Art der Einteilung könnte nach synthetischen oder natürlichen Filmbildnern erfolgen, ist an dieser Stelle aber weniger sinnvoll.

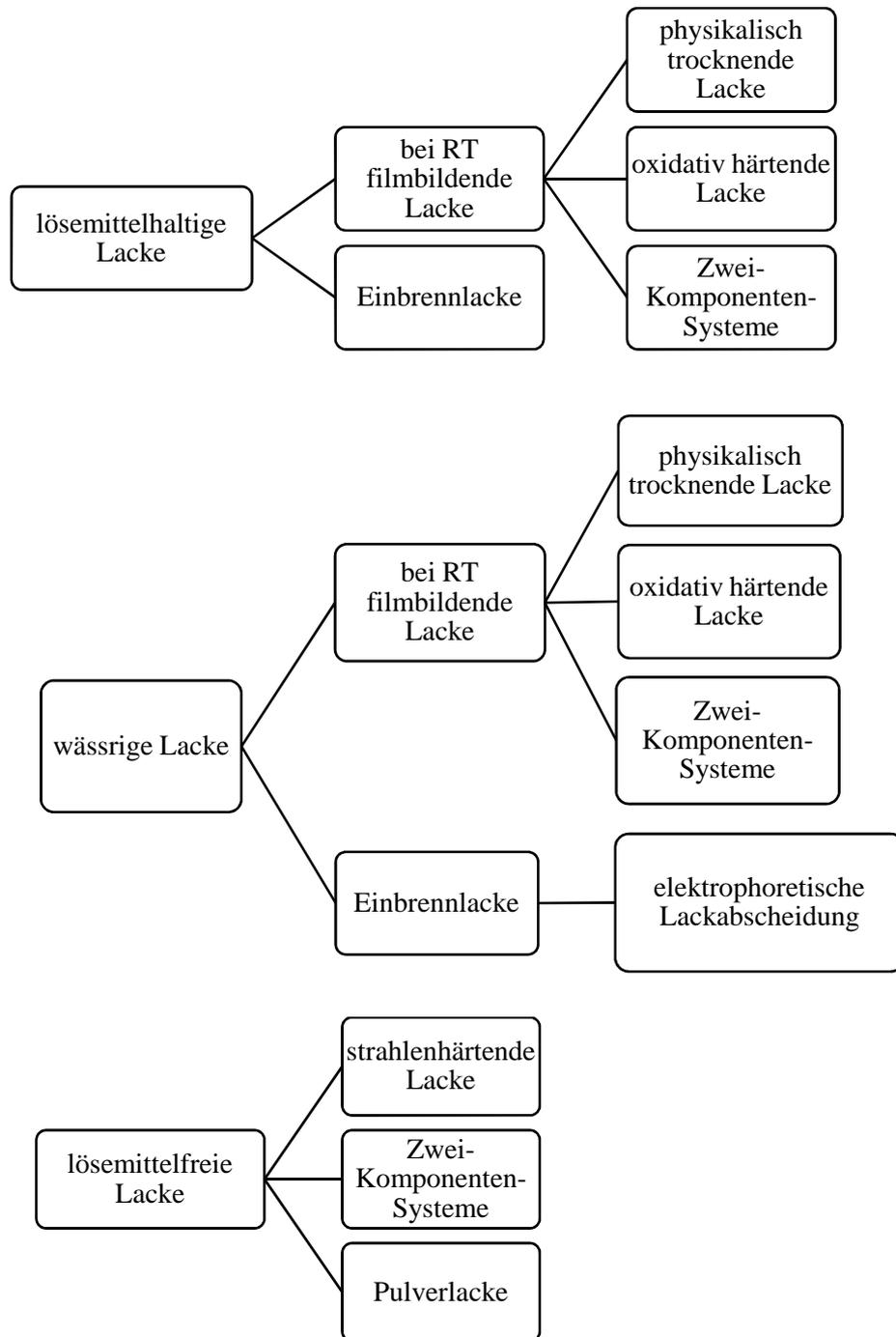


Abb. 5-1: Überblick über die zu verschiedenen Gruppen gehörenden Lacksysteme

Die Nachteile der verschiedenen Lacksysteme für die Herstellung von polymeren Schichtsystemen im Labormaßstab liegen in ihren problematischen Polymerisations- und Aushärtungsbedingungen oder ihren Eigenschaften im ausgehärteten Zustand. So kann bei

physikalisch trocknenden Lacken die Präparation von mehreren Schichten übereinander Schwierigkeiten bereiten, da bei der Aushärtung keine Vernetzung der Polymermoleküle sondern lediglich eine Verdampfung des Lösungsmittels stattfindet. Durch Aufbringen von im gleichen Lösungsmittel gelöstem Lack auf die bereits getrocknete Schicht kann diese wieder angelöst werden und die Bestandteile beider Schichten, wie z.B. unterschiedliche Füllstoffe, können sich vermischen.

Bei oxidativ härtenden Lacken findet eine Vernetzung durch die chemische Reaktion der Doppelbindungssysteme im Lack mit Luftsauerstoff statt. Durch bestimmte Metallsalze organischer Säuren kann die Vernetzung katalysiert werden. Im industriellen Bereich finden diese Lacke aufgrund ihrer langen Taktzeiten kaum Anwendung. Diese Eigenschaft ist zwar bei der Herstellung der polymeren Schichtsysteme als Referenzmaterialien wegen kleiner Stückzahlen unproblematisch, jedoch ist die Wiederverwendung einer Lackmischung zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr oder nur bei Lagerung unter Schutzgas möglich. Außerdem ist die Zugabe von Metallsalzen in den Referenzmaterialien für die Röntgenfluoreszenzanalyse unerwünscht.

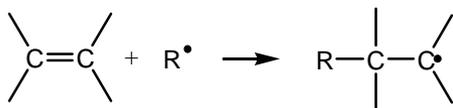
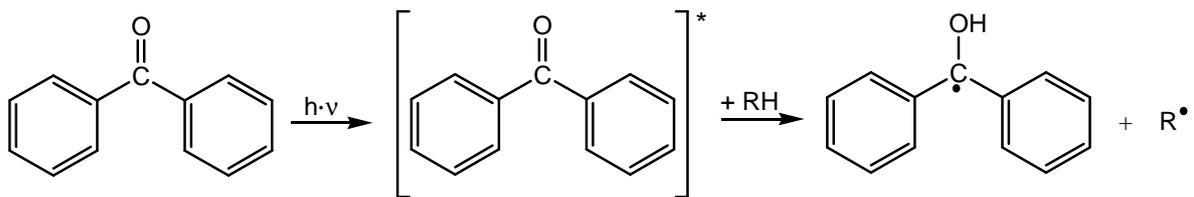
Zwei-Komponenten-Systeme bestehen aus zwei Bindemittelkomponenten, die erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden, um dann vernetzend miteinander zu reagieren. Der Stammlack, der die Pigmente und Füllstoffe enthält, muss mit dem Härter durch ein Rührwerk oder andere Mischverfahren sorgfältig durchmengt werden. Danach kann der Lack nur innerhalb einer gewissen Verarbeitungszeit, die normalerweise mehrere Stunden beträgt, appliziert werden, bevor er durch die fortschreitende Vernetzungsreaktion eine zu hohe Verarbeitungsviskosität bekommt. Für die Herstellung der polymeren Schichtsysteme ist die Erfordernis von zwei Mischungs- bzw. Dispergierschritten, die bei den Zwei-Komponenten-Lacken vorliegt, ungünstig. Zudem können fertig gemischte Ansätze nicht wiederverwendet oder redispergiert werden, so dass immer wieder neue Mischungen für die Herstellung gleichartiger Schichten oder wiederholter Dispergierversuche angefertigt werden müssen, was zu einem erhöhten Materialverbrauch führt.

Bei Einbrennlacken werden die verschiedenen untereinander reaktionsfähigen oder selbstvernetzenden Bindemittelkomponenten bei hohen Temperaturen von 80-250°C vernetzt. Grundsätzlich wäre ein Einbrennlack zur Herstellung der polymeren Schichtsysteme geeignet gewesen. Die Entscheidung fiel jedoch auf einen strahlenhärtenden Lack, denn mit der gewählten Dispergiermethode war eine thermische Belastung des Lacks verbunden, was im

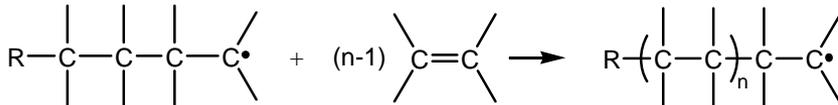
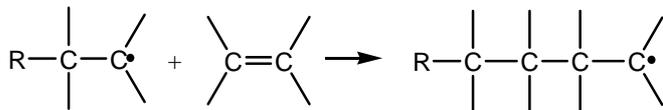
Fall eines Einbrennlacks eventuell zu einer verfrühten Vernetzungsreaktion hätte führen können.

Strahlenhärtende Lacke bestehen aus einem reaktiven oligomeren Bindemittel mit polymerisierbaren Doppelbindungen, copolymerisierbaren Reaktivverdünnern, die als Monomere vorliegen, sowie aus Photoinitiatoren und gegebenenfalls Füllstoffen, Pigmenten und anderen Additiven (Garratt, 1996). Die Vernetzungsreaktion wird durch die Einwirkung von Strahlung im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums unter Bildung von freien Radikalen aus dem Photoinitiator ausgelöst. Das Radikal lagert sich an die Doppelbindung von Oligomer oder Monomer an, woraufhin es zu einer Kettenreaktion mit Bildung von weiteren Radikalen und Anlagerung dieser Radikale an die Doppelbindungen der Bindemittelmoleküle kommt. Die Kettenreaktion bewirkt das Wachstum der Oligomere zu Makromolekülen und führt des Weiteren zur Quervernetzung der Bindemittelmoleküle über die Monomere, wobei ein festes, dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abb. 5-2).

1) Initiation durch Photolyse von Benzophenon



2) Kettenwachstum



3) Kettenabbruch: Rekombination und Disproportionierung

Abb. 5-2: Mechanismus der Vernetzung von strahlenhärtenden Lacken am Beispiel von Benzophenon als Initiator

In Konkurrenz hierzu steht die Rekombination von zwei Radikalen, die Disproportionierung unter Bildung einer C-C-Doppelbindung oder die unerwünschte Reaktion der Radikale mit Luftsauerstoff unter Bildung von Ozon. Ein strahlenthärtender Lack ist besonders gut für die Herstellung von Schichtsystemen geeignet, denn die Vernetzung ist irreversibel, d.h. die Schichten können sich nicht wieder auflösen wie z.B. bei physikalisch trocknenden Lacken. Außerdem kann die Vernetzung unter milden Bedingungen ohne Erhitzung des noch flüssigen Lacks auf dem Substrat und ohne Zugabe weiterer Reagenzien erfolgen. Durch die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, die bei dem Aushärtungsprozess verdampfen würden, ist ein strahlenthärtender Lack zudem nicht gesundheitsschädlich. Die Hauptanwendungsgebiete von strahlenthärtenden Lacken sind in der graphischen Industrie für farblose Beschichtungen, bei Druckfarben, bei Vinyl-Fußböden und Holzbeschichtungen sowie in der Elektronikindustrie zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Herstellung der Schichtsysteme ein strahlenthärtender Glanzlack der Firma Schekolin AG mit Acrylharzen als Bindemittelbasis und Benzophenon als Photoinitiator verwendet. Die genaue Zusammensetzung unterliegt – wie bei vielen kommerziellen Erzeugnissen – der Geheimhaltung. Die Eigenschaften des ausgehärteten Films wie Härte, Kratzfestigkeit, Haftfestigkeit und Elastizität werden zu über 80% vom Bindemittelsystem bzw. über die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen, Kettenlänge sowie Verzweigungsgrad der Oligomere beeinflusst. In den acrylischen Harzen sind die Doppelbindungen endständig zur Hauptkette angeordnet. Die als reaktiver polymerisationsfähiger Verdünner wirkenden Monomere werden häufig nicht als Einzel- sondern als Kombinationsprodukt eingesetzt. An den Photoinitiator werden meist verschiedenste Anforderungen gestellt, darunter eine hohe, aber dennoch kontrollierbare Reaktivität, gute (Dunkel-)Lagerstabilität, gute Löslichkeit im Bindemittelsystem, physiologische Unbedenklichkeit sowie Vergilbungsfreiheit. Benzophenon bildet Radikale durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion und wird daher meist in Kombination mit einem Amin eingesetzt. Das Amin wird auch Synergist genannt, denn es ist ein guter Wasserstoffspender für die Photolyse von Benzophenon (Abb. 5-3).

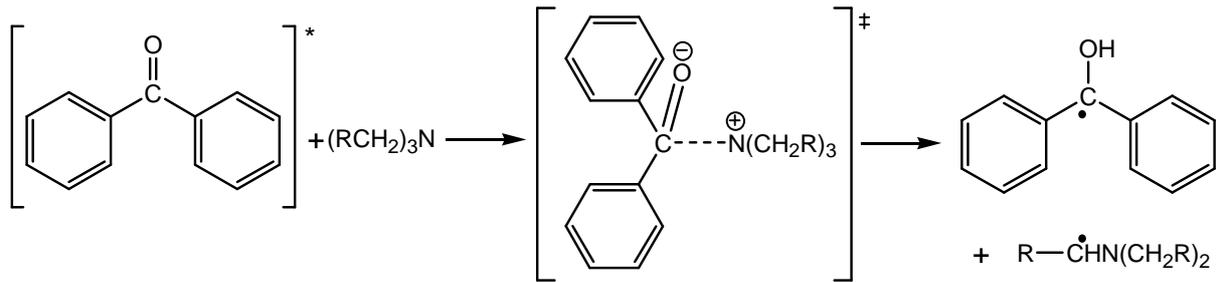


Abb. 5-3: Photolyse von Benzophenon mit einem Amin als Wasserstoffdonator

Der Einsatz zusammen mit diesem Koinitiator führt zu einer effizienten Oberflächenaushärtung, da das Amin die Sauerstoffinhibierung der Vernetzungsreaktion kompensieren kann. Dafür ist die Durchhärtungsgeschwindigkeit dann geringer als beim alleinigen Einsatz von Benzophenon (Garratt, 1996). Ein weiterer Effekt, der allerdings für die Anwendung als Referenzmaterial keine Rolle spielt, ist die Vergilbung des ausgehärteten Lackfilms in Anwesenheit von Aminen.

Zur Initiation der radikalischen Polymerisationsreaktion wird hauptsächlich langwellige ultraviolette Strahlung im UV-A-Bereich mit Wellenlängen von 315-380 nm genutzt. Zwar kann durch die kurzwellige UV-C-Strahlung von 100-280 nm eine schnelle Aushärtung an der Lackoberfläche und damit eine Reduzierung der Sauerstoffinhibierung erreicht werden, aber die Wirkung der Strahlung ist hauptsächlich auf die Filmoberfläche beschränkt, da sie in den ersten Mikrometern vollständig absorbiert wird. Als Strahlenhärtungsquellen für die industrielle Anwendung kommen häufig Quecksilberhochdruckstrahler, die zur Auffüllung des elektromagnetischen Spektrums mit Metallhalogeniden dotiert sein können, sowie elektrodenlose mikrowellenangeregte UV-Strahler zum Einsatz. Für die Anwendung im Labor eignen sich besonders die superaktinischen Leuchtstofflampen, die auch als Quecksilberniederdrucklampen bezeichnet werden. Diese Lampen entsprechen im Aufbau im Prinzip den für Beleuchtungszwecke genutzten Leuchtstoffröhren, enthalten aber andere Leuchtstoffe. Vorteilhaft bei den superaktinischen Leuchtstofflampen ist die vergleichsweise geringe Betriebstemperatur, wodurch eine spezielle Kühlung der Anlage in der Regel nicht notwendig ist. Zudem ist die thermische Belastung für Substrat und Lackfilm nicht sonderlich hoch. Im Gegenzug ist die Strahlungsleistung der Niederdruckstrahler relativ gering, daraus ergeben sich längere Aushärtungszeiten. Zwischen der Härtungsgeschwindigkeit und der Strahlungsintensität herrscht annähernd Proportionalität. So beträgt die Aushärtungszeit in industriellen Anlagen mit mehreren Hundert Watt Strahlungsleistung nur Sekunden während

sie bei den superaktinischen Leuchtstofflampen bei einigen Minuten liegt. Die Absorptionsbanden des Photoinitiators sollten möglichst gut mit den Emissionsbanden im Strahlungsspektrum der UV-Lampen übereinstimmen. Allerdings sollte der Extinktionskoeffizient des Photoinitiators bei den betreffenden Wellenlängen nicht zu groß sein, da es ansonsten zur vollständigen Absorption der Strahlung in den ersten Mikrometern des Lackfilms kommen würde.

Eine besondere Herausforderung stellt die Strahlenhärtung von pigmentierten Lacken dar, denn die Pigmente oder Füllstoffe treten mit der UV-Strahlung in Wechselwirkung, wobei Absorption, Transmission und Reflexion auftritt. Bei einer Überlappung der Absorptionsbanden des Photoinitiators und des Pigments oder Füllstoffs kann es bei zu hoher Konzentration der letzteren zu einer unzureichenden Durchhärtung und folglich Hautbildung des Lackfilms kommen, da die Energie der UV-Strahlung dann nicht mehr zur Anregung des Photoinitiators in tieferen Regionen ausreicht. Daher kann bei hochpigmentierten Systemen ein großer Extinktionskoeffizient des Photoinitiators von Vorteil sein. Wenn möglich, sollten Pigmente bzw. Füllstoffe mit Absorptionsbanden ausgewählt werden, die sich wenig mit den Maxima im Emissionsspektrum der UV-Strahlungsquelle überschneiden. Alternativ können auch durch Verwendung von dotierten Quecksilberstrahlern die Wellenlängen im Linienspektrum entsprechend ergänzt werden. Ebenso kann durch eine geeignete Wahl des Photoinitiators, dessen Absorptionsbanden mit der Transmissionswellenlänge des Pigments oder Füllstoffs und der Emissionswellenlänge des UV-Strahlers zusammenpassen sollten, das Ergebnis der Aushärtung beeinflusst werden. Des Weiteren ist ein gegenüber dem Bindemittel und dem Photoinitiator chemisch inertes Pigment auszuwählen. Ein typisches problematisches Pigment für die Strahlenhärtung ist beispielsweise Titandioxid. Allerdings ergeben auch zu hoch konzentrierte oder zu dickschichtige Lackfilme aller anderen Pigmente und Füllstoffe Schwierigkeiten bei der Durchhärtung (Garratt, 1996). Beispielsweise ist Zinkoxid für UV-Strahlung fast über den gesamten Wellenlängenbereich undurchlässig, da es die Strahlung stark reflektiert und streut. Da im Rahmen dieser Arbeit aber nur Lacke mit Füllstoffanteilen von maximal 10 Gew.-% angesetzt und Schichten mit deutlich unter 100 µm Dicke hergestellt werden sollten, ist die Durchhärtung größtenteils dennoch gewährleistet.

5.1.2 Füllstoffe und Pigmente

Auch in Lacken spielen Füllstoffe und Pigmente, deren Definition in DIN 55943 gegeben wird und bereits in Abschnitt 4.1.2 zitiert wurde, für die mechanischen, physikalischen, chemischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften der Beschichtungen eine wichtige Rolle (Gysau, 2006), (Brock, et al., 1998). In den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten polymeren Schichtsystemen übernehmen die Füllstoffe und Pigmente nicht die üblichen Aufgaben wie die Verbesserung der technischen Eigenschaften, sondern sie dienen als Analyten für die Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie. Für diese Analysetechnik kommen Verbindungen in Frage, in denen der Analyt in verschiedenen Oxidationsstufen oder mit verschiedenen Bindungspartnern vorliegt. Als geeignete Füllstoffe für die polymeren Referenzmaterialien wurden Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid und elementares Kupfer sowie Zinkoxid, Zinksulfid und elementares Zink ausgewählt. Zusätzlich wurde zum Vergleich der Dispergierbarkeit auch ein Schichtsystem mit einem Kupferphthalocyanin-Pigment hergestellt. Im Folgenden soll kurz auf die Verbindungen mit ihren Eigenschaften und Anwendungen eingegangen werden (Thieme Chemistry, 2010).

Kupfer(I)-oxid

In der Lacktechnologie kommt Kupfer(I)-oxid Cu_2O als Biozid in Antifoulingfarben für Schiffe zum Einsatz, es verhindert die Anlagerung von Algen am Schiffsrumpf. Die Konzentration an Cu_2O in den Unterwasserfarben kann bis zu 50% betragen. Als gelbes bis rotbraunes Pulver dient es zudem als Pigment zur Einfärbung von Glas und Emaille. Seine anderen Anwendungen sind nicht in der Lacktechnologie angesiedelt.

Kupfer(II)-oxid

Auch Kupfer(II)-oxid wird in Antifoulingfarben eingesetzt. Eine weitere Anwendung des schwarzen Pulvers CuO findet sich im Bereich der Pigmente. Die Verbindung wird zur Herstellung von Kupfer-Rubinglas, von blaugrünen Gläsern, Glasuren, Keramik und Porzellan sowie zur Einfärbung von imitierten Edelsteinen aus Glas verwendet. Verantwortlich für die blaue Färbung ist das sogenannte Ägyptischblau, ein Schichtsilicat der Zusammensetzung $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Die rote Farbe des Kupferrubinglases kommt durch

50-60 nm kleine metallische Kolloide zustande. Das CuO dient also nicht selbst der Farbgebung, sondern bildet mit der Glasmatrix und gegebenenfalls anderen Verbindungen zusammen nach thermischer Behandlung die entsprechenden Pigmente.

Kupfer

Ebenso wie Cu₂O und CuO kann auch elementares Kupfer in Antifoulingfarben verwendet werden. Eine weitere Anwendung für Kupfer in der Lacktechnologie sind die Metalleffektpigmente. Sie bestehen in der Regel aus blättchenförmigen Metallpartikeln, können aber auch als Dendriten oder Kugeln vorliegen. Es werden nicht nur reines Cu sondern auch Cu/Al- und Cu/Zn-Legierungen, die Goldbronzen, verwendet. Sie verleihen einer Beschichtung durch Reflexion des einfallenden Lichts metallischen Glanz (Metallic-Effekt) und sorgen für eine variable Helligkeit abhängig vom Lichteinfall- und Betrachtungswinkel (Flop-Effekt). Goldbronzen werden in Druckfarben und im Kunstgewerbe eingesetzt. Bei der Dispergierung der Metalleffektpigmente ist eine schonende Methode anzuwenden, um sie nicht zu beschädigen. Für die Anwendung in den Schichtsystemen für die Röntgenanalytik spielt dieser Aspekt keine Rolle. Ein Problem, welches auch für die Herstellung der polymeren Schichtsysteme relevant ist, ist die starke Sedimentationsneigung aufgrund der vergleichsweise hohen Dichte. Um die Bildung eines schwer aufrührbaren Bodensatzes zu vermeiden, sollte ein Lack mit höherer Viskosität verwendet werden, so dass das Absetzen verlangsamt wird. Zudem können elektrostatisch oder sterisch stabilisierende Additive hinzugefügt werden, um die Entstehung eines Bodensatzes zu erschweren.

Kupferphthalocyanin

Kupferphthalocyanin C₃₂H₁₆CuN₈ ist ein organisches Pigment, dessen Struktur in Abb. 5-4 gezeigt wird. Die beiden inneren Wasserstoffatome sind darin durch ein Kupfer-Atom substituiert und werden durch die beiden inneren Stickstoff-Atome koordiniert.

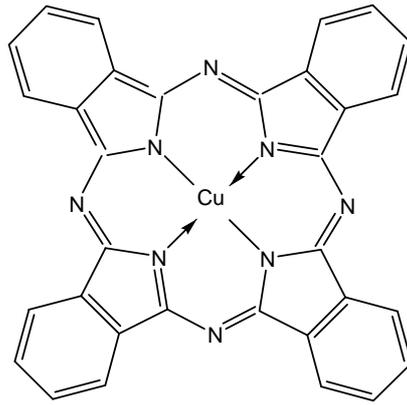


Abb. 5-4: Strukturformel von Kupferphthalocyanin

Die Farbe des gezeigten wichtigsten Metallkomplexpigments ist blau, allgemein können aber durch Halogenierung mit Chlor oder Brom in unterschiedlichem Ausmaß Farbtöne von bläustichigem bis zu gelbstichigem Grün hin erzeugt werden. Zudem kommen die unsubstituierten Kupferphthalocyanin-Pigmente in unterschiedlichen Kristallmodifikationen vor. Dabei liefert die β -Form eher rotstichige, die ε -Form eher grünstichige und die α -Form dazwischen liegenden Mischfarbtöne. Von technischer Bedeutung sind jedoch nur die α - und die β -Form, wobei die β -Modifikation die thermisch stabilste darstellt.

Die Kupferphthalocyanin-Pigmente zeichnen sich durch ihre hohe Lichtechtheit und Farbstärke sowie einen relativ geringen Preis aus. Nachteilig ist ihre Neigung zur Flockulation. Eingesetzt wird diese mengenmäßig größte Gruppe der organischen Pigmente in fast allen Arten von Beschichtungen darunter z.B. bei Maler- und Bautenlacken, Druckfarben und Autolacken.

Zinkoxid

Das auch als Zinkweiß bezeichnete ZnO ist ein weißes Pulver, welches in Korrosionsschutzanstrichen zusammen mit Phosphaten oder geringen Anteilen an Bleioxid bzw. -sulfat sowie aufgrund seiner bioziden Wirkung in Antifoulingfarben z.B. zum Holzschutz gegen Schimmelbefall eingesetzt wird. Als Weißpigment wurde es weitgehend durch Titandioxid verdrängt, lediglich in Künstlerfarben und kosmetischen Erzeugnissen findet es noch als Pigment Anwendung. Zinkoxid ist für Strahlung im ultravioletten Bereich nahezu undurchlässig, weshalb es auch in Sonnenschutzcremes eingesetzt wird.

Zinksulfid

Das weiße Zinksulfid ZnS wird als Pigment in Kunststoffen und Druckfarben eingesetzt. Da es kein UV-Licht absorbiert, wird es auch in strahlenhärtenden Lacken als Weißpigment verarbeitet. Es zeichnet sich durch eine hohe Helligkeit und einen reinen Farbton aus und erfordert wegen seiner guten Benetzbarkeit einen geringen Bindemittelbedarf. In Lithopone dient es zusammen mit BaSO₄ als Weißpigment in strahlenhärtenden Lacken, Anstrichstoffen sowie Spachtelmassen und Grundierungen, da es im Vergleich zu Titandioxid eine gute Schleifbarkeit aufweist. Ansonsten besitzt es aber gegenüber Titandioxid-Pigmenten eine geringere Bedeutung.

Zink

Zink spielt in der Lacktechnologie im Bereich des Korrosionsschutzes eine sehr wichtige Rolle. Es wird in Form von blättchenförmigen Pigmenten (Flakes) oder von Staub verarbeitet, wobei die Gewichtskonzentration für einen optimalen Korrosionsschutz bei den Flakes bei 20-35% und beim Zink-Staub bei über 80% liegen sollte. Der Grund für diese Differenz ist in der Bedingung einer hohen Packungsdichte mit Berührung der Metallpartikeln zu finden, denn für eine optimale kathodische Schutzwirkung müssen die Pigmentteilchen ausreichenden Kontakt untereinander und zum Untergrund aufweisen. Eingesetzt werden die Zink-Korrosionsschutzpigmente z.B. bei Stahlkonstruktionen und Brücken sowie im Schiffsbau.

5.1.3 Mischungsherstellung und Dispergierwerkzeuge bei Lacken

Ebenso wie bei den Kautschuken gibt es auch bei den Lacken unterschiedliche Misch- und Dispergierwerkzeuge, welche auf verschiedene Arten die Scherkräfte zur Zerkleinerung der Füllstoffflockulate bzw. -agglomerate sowie gegebenenfalls auch der Füllstoffaggregate erzeugen (Brock, et al., 1998), (Goldschmidt, et al., 2002), (Winkler, 2010). Flockulate sind in Suspensionen vorkommende Agglomerate, die bereits durch geringe Scherkräfte zerteilt werden können (DIN 53 206-1, 1972). Die Anziehungskräfte zwischen den Primärpartikeln setzen sich aus Coulomb-Kräften, van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen zusammen, wobei die Stärke der jeweiligen Wechselwirkungsart durch die Pigmentgröße, -form und -art bestimmt wird. Um diese Anziehungskräfte zu überwinden und die Pigmentagglomerate zu zerkleinern, reicht ein einfaches Einrühren oder Mischen nicht aus, es

muss zu Dispergiertechniken gegriffen werden, die eine ausreichend große Energie zur Zerkleinerung der Agglomerate in die Mischung eintragen. Aufgrund ihrer Konstruktion können die Dispergierapparate unterschiedlich große Scherkräfte einbringen und sind für unterschiedliche Probenmengen optimal geeignet. Prinzipiell entsprechen die Abläufe beim Mischvorgang denen bei der Dispergierung von Kautschukmischungen. Der Misch- und Dispergiervorgang beginnt mit der Benetzung der Agglomerate durch das Bindemittel, worauf das Eindringen in die Hohlräume der Agglomerate folgt. Dieser Schritt wird, ebenso wie beim Kautschuk, als Inkorporation bezeichnet. Hierbei werden lockere Agglomerate bereits zersprengt. Anschließend erfolgt die maschinelle Distribution und Dispersion der Agglomerate im Lack, deren Geschwindigkeit und Ergebnis neben den oben genannten Eigenschaften der Füllstoffe bzw. Pigmente auch von der Polarität und Viskosität des Bindemittels abhängen. Mit hoher Viskosität nimmt zwar die Benetzungs- und Dispergiergeschwindigkeit ab, aber gleichzeitig lassen sich dabei höhere Scherkräfte übertragen. Nach erfolgter Dispergierung muss noch für die Stabilisierung der Dispersion gesorgt werden, denn durch Brown'sche Molekularbewegung kann es nach Kollisionen von Aggregaten und Primärpartikeln zur Reagglomeration kommen. Die Stabilisierung von Lackdispersionen gegen Reagglomeration und Sedimentation durch geeignete Additive soll allerdings erst im Kapitel 5.1.4 thematisiert werden. Nicht zuletzt spielt auch die Reihenfolge, in der die Komponenten beim Mischen zusammengegeben werden, eine entscheidende Rolle für das Dispergierergebnis. Insgesamt kann durch die Gestaltung der Rezeptur ein großer Einfluss auf das Dispergierergebnis genommen werden (Tiarks, et al., 2003), (Brisson, et al., 1991).

In den folgenden Abschnitten werden die gängigen Dispergiermethoden für flüssige Lacke mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt und damit die Basis für die Entscheidung für das zur Herstellung der Lackdispersionen verwendete Verfahren gegeben.

Dissolver

Beim Dissolver handelt es sich um ein schnell laufendes, diskontinuierlich arbeitendes Rührscheibengerät, das hauptsächlich zum Mischen, Vordispergieren oder auch zum Dispergieren sehr leicht dispergierbarer Füllstoffe und Pigmente z.B. für Bautenlacke verwendet wird, an deren Dispergierfeinheit keine hohen Ansprüche gestellt werden (Brock,

et al., 1998), (Goldschmidt, et al., 2002). Zur Verarbeitung von schwer dispergierbaren Füllstoffen und zur Herstellung hochwertiger Lacke kann der Dissolver nicht allein eingesetzt werden. Er besteht aus einer Rührwelle mit einer Rührscheibe am unteren Ende, welche in ein zylindrisches Gefäß mit glatten Wänden eingetaucht wird. Der Rand der Rührscheibe ist mit Zähnen, Stegen oder Stiften als Prallvorrichtungen versehen (Abb. 5-5). Die Drehgeschwindigkeit der Scheibe lässt sich bei den meisten Geräten stufenlos regeln.

Ursächlich für die Scherung der Füllstoffagglomerate im Dissolver sind zum einen die Druckdifferenzen zwischen Innen- und Außenseite der Zähne und zum anderen die kleinen, aber starken Wirbel im Bereich der Zähne. Zudem werden größere Agglomerate und Flockulate durch Aufprall an die Zahnscheibe zerkleinert. Um ein optimales Dispergierergebnis zu erhalten, müssen im Dissolver bestimmte geometrische Verhältnisse zwischen Zahnscheiben- und Gefäßdurchmesser und Füllhöhe des Gefäßes eingehalten werden, die in Abb. 5-5 dargestellt sind.

Bei Einhaltung dieser geometrischen Verhältnisse sowie einer angemessenen Viskosität des Lacks entsteht im Gefäß ab einer gewissen Drehzahl der Zahnscheibe ein Strömungsbild mit der Form eines Doughnuts (Abb. 5-5). Ist die Viskosität des Lacks zu niedrig, kommt es zum Schäumen und Spritzen des Lacks. Bei zu hoher Viskosität bildet sich ein Dispergierloch, durch das die Scheibe zum größten Teil sichtbar ist.

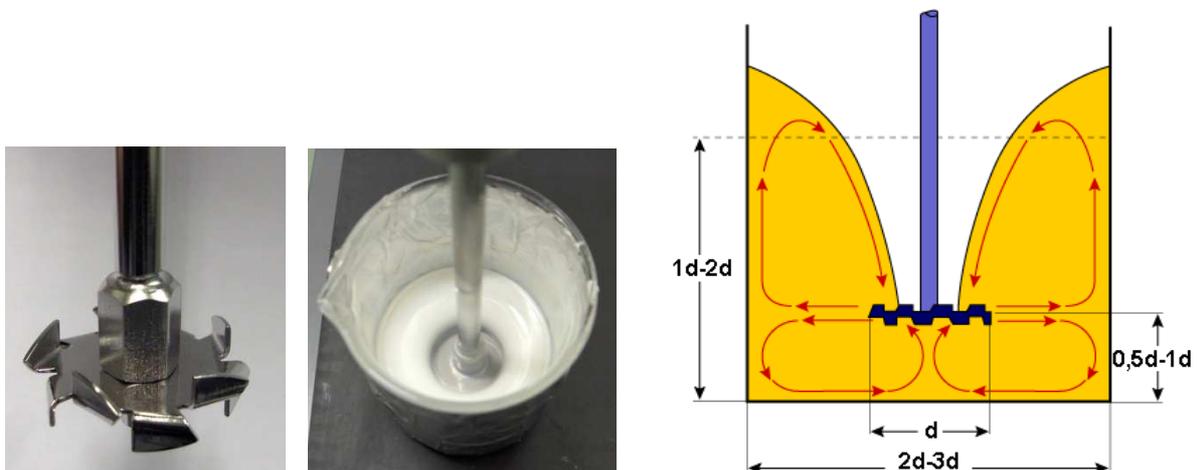


Abb. 5-5: Dissolvrührer mit Ausbildung des Doughnut-Effekt in einem Gefäß mit bestimmten geometrischen Verhältnissen zur Erzielung eines optimalen Dispergierergebnisses (Thieme Chemistry, 2010)

Neben der Umdrehungszahl des Rührers stellt die Dauer des Dispergierprozesses einen wichtigen Prozessparameter dar. Allerdings ist der Dispergierprozess nach maximal 15 Minuten vollendet, darüber hinaus lässt sich die Feinheit des Mahlgutes nicht mehr reduzieren.

Dissolver werden in der Regel eher für große Volumina von 1000-5000 l verwendet. Es gibt jedoch auch Laborgeräte, mit denen sich abhängig vom verfügbaren Zahnscheibendurchmesser und der sich daraus über die geometrischen Verhältnisse ergebende Füllhöhe Volumina von minimal etwa 100 ml dispergieren lassen.

Rotor-Stator-Dispergierer/Ultra-Turrax

Ein Rotor-Stator-Dispergierer, der auch als Ultra-Turrax bezeichnet wird, ist eine Variante des Dissolvers. Er ist ein bei sehr hohen Drehzahlen betriebener Hochschermischer und besteht aus einem statischen Stab, der am unteren Ende mit ausschließlich nach unten zeigenden Zähnen abgeschlossen ist und in dessen Mitte sich eine mit ebenfalls nach unten zeigenden Zähnen versehene Scheibe befindet. Sie stellt den Rotor des Gerätes dar und kann mit mehr als 20000 U/min betrieben werden. Dadurch ergeben sich zwischen Rotor und Stator, im sogenannten Scherspalt, sowie zwischen den einzelnen Zähnen sehr hohe Scherkräfte, die besonders zur Dispergierung von partikulären Feststoffen in stark strukturviskosen Systemen geeignet sind. Es werden bessere Dispergierergebnisse als mit dem konventionellen Dissolver erreicht und das zudem in einer kürzeren Zeit.



Abb. 5-6: Rotor-Stator-Dispergierer IKA Ultra-Turrax® Tube Drive

Mit einem Ultra-Turrax lassen sich auch sehr kleine Volumina dispergieren. Er ist nicht nur als Stabgerät sondern auch als Tischgerät mit kleinem, auf die Antriebseinheit aufsteckbarem Probengefäß erhältlich. Am Boden des Gefäßes befinden sich die mit den Zähnen nach oben zeigenden Rotor- und Stator-Teile (Abb. 5-6). Das minimal einige Milliliter fassende Gefäß wird während der Dispergierung mit einem Deckel zugeschraubt, so dass kein Material nach außen dringen kann. Die Kunststoff-Gefäße sind für eine einmalige Nutzung konzipiert.

Dreiwälzenstuhl

Ein Dreiwälzenstuhl besteht aus drei hintereinander angeordneten zylinderförmigen und gegebenenfalls temperierbaren Walzen aus Metall oder Kunststoff. Die mittlere Walze ist starr im Stuhl angebracht, während die beiden äußeren Walzen beweglich gelagert sind und an die mittlere mit hohen Drücken angepresst werden können. Die vordispergierte Lackmischung wird auf die ersten beiden Walzen gegeben und durch Adhäsion an den Wänden in den Spalt zwischen den Walzen gezogen. Dort werden durch ein Druckmaximum kurz vor der engsten Stelle des Spalts und eine darauf folgende Unterdruckzone große Scherkräfte auf die Flüssigkeit übertragen. Ein gewisser Anteil des Lacks gelangt durch Adhäsion zwischen die zweite und dritte Walze, wo erneut eine Scherung des Materials stattfindet. Ein Messer streift das Mahlgut anschließend von der dritten Walze ab und befördert es in einen Auffangbehälter.

Dreiwälzenstühle eignen sich besonders gut zur Dispergierung in hochviskosen Medien, bieten aber nur relativ geringe Durchsätze. Aus diesem Grund wird der Dreiwälzenstuhl im Vergleich zu den anderen Dispergiergeräten in der Praxis kaum noch verwendet. Lediglich bei der Herstellung von Spachteln und hoch viskosen Druckfarben hat er noch eine größere Bedeutung.

Rührwerkskugelmühle

Rührwerkskugelmühlen stellen eine Weiterentwicklung der normalen Kugelmühlen dar, bei denen das Mahlgut in einem sich drehenden und mit Mahlperlen beschickten Hohlzylinder zerkleinert wird (Goldschmidt, et al., 2002). Eine weitere Variante der Kugelmühlen sind die Planetenkugelmühlen, bei denen sich der um seine eigene Achse rotierende Hohlzylinder zusätzlich um eine zentrale Achse als Mittelpunkt einer Kreisbahn bewegt. Wegen

schlechterer Dispergiereffizienz und langer Dispergierzeiten sowie einer nicht unerheblichen Lärmentwicklung werden Kugelmühlen und Planetenkugelmühlen zur Lackdispergierung kaum noch verwendet.

Eine Rührwerkskugelmühle besteht aus einem meist zylinderförmigen Mahltopf, in dem sich ein Rührwerkzeug mit mehreren Scheiben oder Exzenterringen sowie ein hoher Anteil (60-85%) an Mahlkörpern befinden. Die Mahlkörper sind Perlen mit einem Durchmesser von bis zu einigen Millimetern und bestehen aus Stahl, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Si/Al/Zr-Mischoxid, Glas oder Kunststoff. Durch die Rotation des Rührwerkzeugs werden die Mahlkörper in Bewegung versetzt, wobei sich Mahlkörperschichten unterschiedlicher Geschwindigkeiten ausbilden. Im Geschwindigkeitsprofil zwischen den Mahlkörperschichten wirken starke Scherkräfte auf die Pigment- und Füllstoffagglomerate. Außerdem tragen Kollisionsereignisse zur Dispergierwirkung bei. Rührwerkskugelmühlen werden in vertikaler und in horizontaler Anordnung des temperierbaren Mahltopfes betrieben, das Mahlgut wird dabei im kontinuierlichen Betrieb durch den geschlossenen Mahltopf gepumpt und durch Trennsieb oder -spalte am Ausgang des Topfes vom Mahlkörper getrennt. Die Betriebsparameter der Rührwerkskugelmühle sind Rührwerksdrehzahl, Mahlkörperfüllgrad, Volumenstrom des zu dispergierenden Mediums, Mahlkörpergröße und -dichte sowie Temperatur im Mahltopf. Die Volumina der Mahltöpfe können bis zu 1000 l betragen. Es existieren sehr unterschiedliche Varianten von Rührwerkskugelmühlen, die sich durch Form des Mahltopfes sowie Anzahl und Form der Scheiben des Rührwerkzeugs und Anzahl der hintereinandergeschalteten Mahlkammern unterscheiden.

Für die industrielle Produktion von Druckfarben und Lacken kann die Rührwerkskugelmühle als das wichtigste Dispergiergerät betrachtet werden. Im kleinen Maßstab der Laboranwendungen wird die Rührwerkskugelmühle aufgrund des hohen apparativen Aufwands und der Untauglichkeit für sehr kleine Volumina unter 100 ml allerdings nicht eingesetzt.

Ultraschallgerät

Ein in der Literatur zur Lackverarbeitung wenig beschriebenes, aber in der Praxis vermehrt angewendetes Verfahren ist die Ultraschalldispergierung (Stoffer, et al., 1991) (Bittmann, et al., 2009), (Pohl, et al., 2004). Bekannt sind vor allem die nach dem gleichen Prinzip arbeitenden Ultraschallbäder, die zur Reinigung von leicht verschmutzten Gegenständen oder zur Entgasung von Flüssigkeiten verwendet werden. Weiter verbreitet ist auch die Anwendung von Ultraschallsonotroden für die Dispergierung von Partikeln in wässrigen Suspensionen. Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen oberhalb des menschlichen Hörbereichs mit Frequenzen von $20\text{-}10^6$ kHz. Ultraschall breitet sich in Form von Druckschwankungen aus, dabei entstehen Kompressions- und Expansionszonen im Ausbreitungsmedium. In flüssigen Medien erzeugen diese Druckschwankungen bei ausreichend großer Amplitude einen recht komplexen Effekt, der Kavitation genannt wird (Willard, 1953), (Neppiras, 1980), (Suslick, 1989). Der in den Expansionszyklen vorherrschende Unterdruck bewirkt eine Art „Zerreißen“ der flüssigen Phase und die Entstehung von Hohlräumen, in denen sich in dem flüssigen Medium gelöstes Gas sammelt. Die so entstandenen Gasblasen können nun aus dem Medium aufsteigen. Dieser Effekt wird stabile Kavitation genannt. Bei einem vollständig entgasten Medium sammelt sich in den Hohlräumen hauptsächlich Dampf der umgebenden Flüssigkeit. Diese Blasen können über mehrere Expansionszyklen hinweg existieren, während derer sie sich vergrößern, bevor sie schließlich in sich kollabieren bzw. implodieren. Hierbei kommt es zu kurzzeitigen starken Druckstößen, die mehrere 100 MPa betragen können. Man bezeichnet diesen Effekt als transiente Kavitation. Er löst die Erosion von im flüssigen Medium vorliegenden oder an das Medium angrenzenden Festkörpern aus. Stark beschleunigte Flüssigkeitsströme reißen Agglomerate auseinander, und es kommt zur Kollision von kleineren und größeren Aggregaten und Agglomeraten. Die Kavitation führt damit zur Dispergierung von Partikeln in Flüssigkeiten.

Die Intensität der Kavitation hängt von verschiedenen Faktoren ab. Bei niedrigeren Frequenzen können sich aufgrund des größeren Intervalls zwischen Kompressions- und Expansionsphase größere Blasen bilden, die beim Kollaps stärkere Druckstöße erzeugen. Auch die Oberflächenspannung hat einen Einfluss auf die Kavitation. Zwar sinkt mit steigender Oberflächenspannung eines Mediums die maximale Ausdehnung der sich bildenden Hohlräume, jedoch ist die freiwerdende Energie beim Zusammenfall der Blasen

umso größer. Eine wichtige Rolle bei der Kavitation spielt weiterhin der Gasgehalt des flüssigen Mediums. Je höher die Löslichkeit eines Gases in der Flüssigkeit ist, desto größer ist sein Druck innerhalb der sich während der Expansionszyklen bildenden Hohlräume. Folglich wird der Kollaps der Blase abgedämpft und die Stärke des Druckstoßes und der von ihr angerichteten Erosion wird abgeschwächt. Das Ausmaß der Kavitation hängt zudem vom Dampfdruck des flüssigen Mediums ab, der wiederum eine Funktion der Temperatur ist (Stoffer, et al., 1991).

Durch die Kavitation findet eine beachtliche Temperaturerhöhung in der Flüssigkeit statt, da die eingebrachte mechanische Energie zum größten Teil in Form von Wärme dissipiert wird. Mit zunehmender Beschallungszeit steigt die Temperatur des flüssigen Mediums kontinuierlich an. Durch kalorimetrische Messungen kann daher die in das System per Ultraschall eingebrachte Energie gemessen werden.

Es gibt verschiedene Gerätetypen für die Einbringung von Ultraschall in flüssige Medien. Der bekannteste ist wohl das Ultraschallbad, in welchem eine mit Wasser gefüllte temperierbare Wanne zur Übertragung des Ultraschalls auf die darin abgestellten Probengefäße übertragen wird. Eine wesentlich effektivere Konstruktion für die Übertragung der Energie in das beschallte Medium stellt der Ultraschallprozessor mit Sonotrode dar. Im Ultraschallprozessor werden die longitudinalen mechanischen Schwingungen durch elektrische Anregung gemäß dem umgekehrten piezoelektrischen Effekt erzeugt. Die Frequenz bleibt dabei konstant, während die mit der Amplitude verknüpfte Leistungsabgabe des Prozessors mit einem Regler durch den Gerätebediener eingestellt werden kann. Die von dem Horn abgegebenen Schwingungen werden von einer daran montierten Sonotrode verstärkt und über ihre Stirnfläche in die zu beschallende Flüssigkeit abgegeben, wobei die übertragene Energie von der Sonotrodenform und der Größe der Stirnfläche abhängt. Je kleiner die Stirnfläche der Sonotrode ist, desto geringer ist auch die eingebrachte Schalleistung. Die Schalleistungsdichte und die Amplitude und damit die Kavitationsintensität nehmen jedoch mit sinkender Stirnfläche zu. Häufig bietet sich durch einen entsprechenden Regler am Gerät zusätzlich die Möglichkeit, die Probe im Pulsbetrieb zu beschallen, um ihre Temperaturerhöhung zu minimieren (Hielscher Ultrasonics GmbH, 2006).

Ultraschallprozessoren für den Laborgebrauch können je nach Sonotrodengröße für Probenvolumina von einigen Millilitern bis hin zu zwei Litern verwendet werden. Die Probengefäßform kann dabei beliebig gewählt werden. Die Arbeiten, die mit einem

Ultraschallprozessor ausgeführt werden können, umfassen das Emulgieren, Dispergieren und Entgasen von Flüssigkeiten, den Zellaufschluss bei medizinischen Proben und die Intensivreinigung von Oberflächen sowie sonochemische Experimente.

5.1.4 Stabilität von Lackdispersionen

Lackdispersionen können sowohl gegen Flockulation als auch gegen Sedimentation der Partikel instabil sein (Brock, et al., 1998). Beide Effekte treten je nach Größe, Form und Dichte der Partikel sowie Polarität bzw. Art und Stärke der interpartikulären Anziehungskräfte in unterschiedlichen Zeiträumen nach der Dispergierung auf. Durch eine Redispergierung kann die Flockulation kurzzeitig wieder rückgängig gemacht werden, aber eine länger andauernde Stabilität der Dispersion wird dadurch nicht erreicht. Zur Stabilisierung werden der Mischung aus Lack und Füllstoffen bzw. Pigmenten daher auf die Füllstoff- und Bindemittelart abgestimmte Additive zugesetzt. Für die polymeren Schichtsysteme ist die Gewährleistung der Stabilität der Lackdispersionen gegen Flockulation und Sedimentation besonders wichtig, denn die Referenzmaterialien erfordern eine überall gleiche Füllstoffkonzentration und eine möglichst feine Verteilung der Füllstoffpartikel. In den folgenden Abschnitten soll das Prinzip der Stabilisierung einer Dispersion gegen Flockulation erklärt und anschließend kurz auf Maßnahmen gegen Sedimentation eingegangen werden.

Flockulation

Nach der Dispergierung liegen im Idealfall nur noch Primärteilchen und Aggregate des Feststoffs im flüssigen Medium vor. Die meisten dispersen Systeme sind jedoch thermodynamisch instabil, sie neigen bedingt durch interpartikuläre Anziehungskräfte zur Reagglomeration, die bei Suspensionen auch Flockulation genannt wird (Goldschmidt, et al., 2002). Eine große Grenzfläche der Partikel zum umgebenden Medium ist gleichzusetzen mit einem großen Energieinhalt des Systems. Durch eine Flockulation mit der damit einhergehenden Grenzflächenreduktion wird der Energieinhalt des dispersen Systems erniedrigt und ein thermodynamisch stabiler Zustand erreicht. Um die Partikel im feindispersierten Zustand zu halten, müssen sie mit Hilfe von Dispergieradditiven in einen metastabilen Zustand versetzt werden. Dispergieradditive sind in der Regel organische

Verbindungen, die durch sterische oder elektrostatische Stabilisierung (Abb. 5-7) oder Kombination beider Mechanismen die Flockulation verhindern (Müller, 2009).

Die sterische Stabilisierung ist bei Lacken mit organischen Lösungsmitteln häufig die Methode der Wahl. Geeignete Additive bestehen aus mit dem Bindemittel des Lacks verträglichen Polymeren mit mittleren Kettenlängen, die funktionelle Gruppen zur Adsorption an der Füllstoffoberfläche besitzen. Die Kettenlänge des Polymers darf nicht zu kurz sein, da sich die Partikel dann zu nahe kommen können und ihre Anziehungskräfte überwiegen. Bei zu langen Molekülketten kann es dagegen zu einer unerwünschten Erhöhung der Viskosität oder zum Verknäulen der Ketten benachbarter Partikel kommen, was wiederum zur Flockulation führt. Zudem ist eine Mindestkonzentration des Additivs für eine ausreichende Belegung der Partikeloberflächen erforderlich. Für eine sterische Abschirmung reicht bei Teilchen mit einem Durchmesser von bis zu 10 μm eine Barriere von etwa 10 nm aus. Die Dispergieradditive zur sterischen Stabilisierung bestehen häufig aus AB-Blockpolymeren oder aus Pfropfpolymeren (verzweigte Copolymere). Genauere Angaben zur chemischen Struktur oder Summenformel der Additive sind weder in der Literatur noch bei Herstellern zu finden, ihre Zusammensetzung wird geheim gehalten.

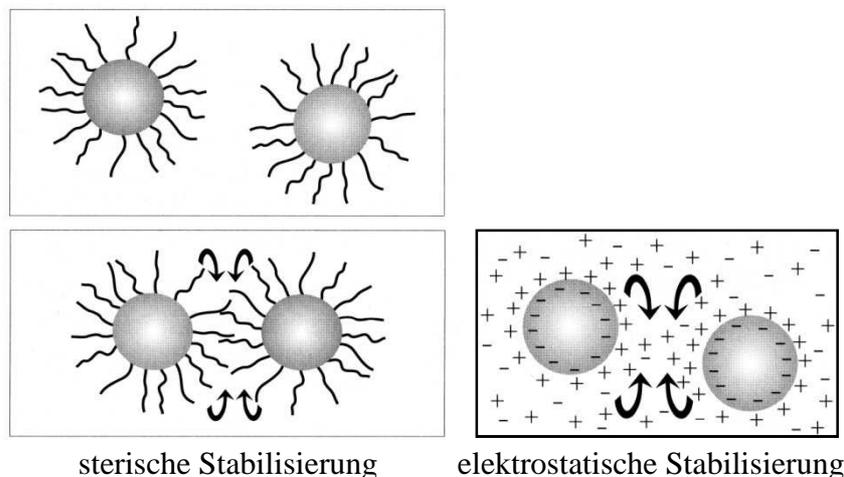


Abb. 5-7: Sterische und elektrostatische Stabilisierung von Partikeln gegen Flockulation (Bieleman, 1998)

Die elektrostatische Stabilisierung basiert auf der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der dispergierten Partikel mit Hilfe von Additiven, wobei die Abstoßung dabei die Anziehungskräfte überwiegen muss. Für die mathematische Beschreibung der Verhältnisse bei der elektrostatischen Stabilisierung gibt es verschiedene Modelle, auf die an dieser Stelle

allerdings nicht eingegangen werden soll. Viele Füllstoffe und Pigmente, vor allem Oxide, tragen an ihrer Oberfläche Hydroxylgruppen, die je nach Art des Oxids und pH-Wert des umgebenden Mediums sauer oder basisch reagieren. Ob die Oberflächenladung durch Protonierung oder Deprotonierung bei einem bestimmten pH-Wert positiv oder negativ ist, hängt vom isoelektrischen Punkt (IEP) des Oxids ab. Oberhalb des IEP ist die Ladung der Oberfläche negativ, unterhalb positiv. Der IEP liegt für ZnO bei 9, für Cu₂O bei 8 und für CuO bei 7. Elektrostatisch stabilisierende Additive werden überwiegend in Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante wie wässrigen Lacken eingesetzt, sie werden aber zunehmend auch in lösungsmittelhaltigen und -freien Lacken verwendet, um eine Oberflächenladung der Füllstoffpartikel zu erzeugen. Die Additive bestehen aus polyanionischen Molekülen, typische Vertreter sind Polycarboxylate und Polyphosphate. Ein großer Vorteil der Polycarboxylate ist ihre Verträglichkeit mit dem Bindemittel, wohingegen bei den Polyphosphaten eine mögliche Auswaschung und Kristallisation die Filmqualität negativ beeinflussen kann (Müller, 2009). Auch die konkreten Strukturen der Additive zur elektrostatischen Stabilisierung werden von den Herstellern nicht angegeben, so dass eine genaue Erklärung des Wirkungsmechanismus sehr schwierig ist. Aus diesem Grund stellt die Auswahl eines passenden Dispergieradditivs in idealer Konzentration häufig eine Versuchsreihe nach der Versuchs- und Irrtumsmethode („trial and error“) dar. Zur Orientierung werden aber vom Hersteller Hinweise auf die Eignung von Additiv-Produkten zur Stabilisierung der Füllstoffe in bestimmten Lack- bzw. Bindemittelsysteme gegeben. Zusätzlich findet sich im technischen Datenblatt eines Additivs eine Angabe zu empfohlenen Konzentrationsbereichen.

Sedimentation

Wie in allen Mischungen aus Flüssigkeiten und Feststoffen neigen auch die Füllstoff- und Pigmentpartikel in Lackdispersionen zur Sedimentation. Einen Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit v eines runden Partikels und seinem Radius r (bzw. Äquivalentradius r für nicht runde Partikel) liefert folgende, aus dem Stokesschen Gesetz abgeleitete Gleichung (11) mit ρ_l als Dichte des Flüssigkeit, ρ_s als Dichte des Feststoff, η als Viskosität der Flüssigkeit und g als Erdbeschleunigung:

$$v = \frac{2}{9\eta} (\rho_s - \rho_l) g r^2 \quad (11)$$

Mit steigender Füllstoff-/Pigmentdichte, steigendem Partikelradius und sinkender Viskosität der Flüssigkeit nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit zu. Allerdings bilden größere Partikel eher lockere Bodensätze, die sich leicht wieder aufrühren lassen, während kleine Partikel sehr dichte, fast bindemittelfreie Bodensätze ergeben (Brock, et al., 1998).

Eine einfache Maßnahme gegen Sedimentation ist das Aufrühren der Lackdispersion. Alternativ können der Mischung auch Antiabsetzmittel hinzugefügt werden, die die Entstehung eines festen Bodensatzes verhindern oder das Aufrühren erleichtern. In lösemittelhaltigen und -freien Lacken werden u.a. Wachse, Montmorillonite, Sojalecithin, Ethylcellulose und hydrophobierte, pyrogene Kieselsäure verwendet, in wässrigen Systemen sind es u.a. Polysaccharide, Polyurethane, Schichtsilicate, pyrogene Kieselsäuren oder geeignete Dispergiermittel, die gleichzeitig einen Antiabsetzeffekt aufweisen (Thieme Chemistry, 2010).

Um die Matrix nicht mit weiteren Additiven anzureichern, die eventuell die Röntgenabsorption erhöhen oder in der XANES unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Füllstoff eingehen, wurde auf den Einsatz von Antiabsetzmitteln bei der Herstellung der Lackdispersionen für die polymeren Schichtsysteme verzichtet. Stattdessen wurde von vornherein ein etwas höherviskoser strahlenhärtender Lack verwendet. Zur Abschätzung der Sedimentationsneigung der unterschiedlichen Füllstoffe im UV-Lack wurden zudem ausführliche Experimente durchgeführt (Abschnitt 5.2.9).

5.1.5 Schichtherstellungsverfahren aus Lack

Für die Applikation von Lacken auf unterschiedliche Substrate gibt es viele Verfahren, von denen hier die für strahlenhärtende Lacke anwendbaren Techniken im Vordergrund stehen sollen. Folgende Kriterien spielen für die Auswahl des Applikationsverfahrens eine Rolle:

- Art des Lacks/Bindemittelsystems
- zu erzielende Dicke der Lackschicht
- Anzahl der aufzubringenden Schichten
- Größe und Form des zu beschichtenden Gegenstands oder Substrats
- Anzahl der pro Zeiteinheit zu beschichtenden Gegenstände oder Substrate

Der letzte Punkt ist für die Herstellung der polymeren Schichtsysteme weniger bedeutend, da es sich ohnehin um nicht industrielle Einzelanfertigungen handelt. Als Bedingungen an die

Schichtsysteme sind die Verwendung eines flachen Substrats, der Aufbau aus mehreren übereinander liegenden Schichten und Schichtdicken im Bereich von 25-80 μm zu nennen, wofür prinzipiell mehrere Verfahren in Frage kommen.

Grundsätzlich lassen sich die Beschichtungsmethoden in manuelle und maschinelle Verfahren einteilen (Goldschmidt, et al., 2002), (Brock, et al., 1998). Die Reproduzierbarkeit ist bei den maschinellen Verfahren im Allgemeinen besser, allerdings erfordern sie auch den Einsatz von komplizierten und häufig kostspieligen Anlagen. Zudem kann eine Unterscheidung in Verfahren, bei denen das Substrat zum Lack oder der Lack zum Substrat befördert wird, getroffen werden.

Tauchverfahren

Alle Tauchverfahren haben gemein, dass der zu beschichtende Gegenstand in den Lack getaucht und wieder herausgezogen und somit an allen Grenzflächen beschichtet wird. Der Tauchprozess kann durch den Einsatz von Greifarmen automatisiert und im Prinzip für alle Lacksysteme angewendet werden. Dennoch ist die Qualität der Beschichtung nicht besonders hoch, da sich beim Abfließen des Lackes Schichtdickengradienten und sogenannte Läufer bilden können. Außerdem muss auf besondere Sauberkeit der Objekte geachtet werden, da eventuelle Verunreinigungen im Bad bleiben, sich dort anreichern und dann die Lackierung der folgenden Werkstücke negativ beeinflussen könnten. Ein Vorteil des Tauchverfahrens ist seine Effizienz, da so gut wie keine Lackverluste auftreten.

Eine beispielsweise beim Lackieren von Autokarosserien angewendete Variante ist die Elektrotauchlackierung. Hierbei wird das leitfähige Werkstück als Anode oder Kathode eines elektrischen Gleichspannungsfeldes geschaltet und das mit ionischen Gruppen (z.B. Carboxy- oder Amino-Gruppe) versehene Bindemittel am Werkstück abgeschieden. Bei der Elektrotauchlackierung können im Gegensatz zur konventionellen Tauchlackierung aber gleichmäßige Schichtdicken erzeugt werden.

Sprühverfahren

Bei den Sprühverfahren wird der Lack durch Düsen zerstäubt und schlägt sich auf das davor platzierte Objekt nieder, um darauf einen geschlossenen Film zu bilden. Die Erzeugung der Tropfen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. So können sie pneumatisch (mit Druckluft), hydraulisch (ohne Druckluft), durch Rotation oder elektrostatisch mit Hilfe von Lackpistolen und Sprühglocken erzeugt werden.

Allgemein können mit den Sprühtechniken optisch hochwertige Beschichtungen mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke erzeugt werden. Allerdings ist der Materialverlust wegen nicht auf dem Werkstück landendem Lacknebel relativ hoch, durch die elektrostatische Zerstäubung in Kombination mit dem Rotationsverfahren können die Verluste auf 10-15% minimiert werden. Nachteilig ist zudem der relativ hohe apparative Aufwand der Sprühtechniken, denn neben den Zerstäubungsvorrichtungen ist auch eine Sprühkammer zum Schutz der Umgebung vor Lacknebeln erforderlich. Bei manueller Bedienung der Lackpistolen bei der hydraulischen und pneumatischen Zerstäubung ist für ein gutes Lackierergebnis zudem ein erfahrener Bediener nötig.

Spin Coating

Eine andere Variante der Rotationsbeschichtung ist das Spin Coating (Luurtsema, 1997). Hierbei trifft der Lack aus einer feststehenden Spritze auf ein rotierendes ebenes Substrat, welches an der Unterseite von einem Drehteller angesaugt wird. Der Lackstrahl wird beim Auftreffen auf dem Substrat verteilt, und überschüssiges Material wird abgeschleudert. Es können sehr gleichmäßige Schichtdicken erhalten werden, die bis in den unteren Nanometerbereich hinuntergehen. Gesteuert werden kann die Schichtdicke über die Viskosität des Lacks, die Drehzahl des Substrats, die Beschleunigung zum Erreichen der Drehgeschwindigkeit sowie die Rotationsdauer. Angewendet wird diese Technik zum Beschichten von Wafern in der Mikroelektronik oder zur Lackierung von CDs. Probleme können sich bei der Applikation von Lacken ergeben, die Feststoffpartikel wie Pigmente und Füllstoffe enthalten, da die schwereren Partikel bei der Rotation auf dem Substrat nach außen gedrückt werden. Das Resultat ist eine inhomogene Verteilung des Füllstoffs bzw. Pigments mit einer geringeren Konzentration in der Mitte des Substrats.

Streichen und Rollen

Das Streichen und das Rollen sind die ältesten und mit einfachsten Werkzeugen arbeitenden Applikationsverfahren. Der Lack wird mit einem Pinsel bzw. einer Rolle manuell vom Bediener auf die Oberfläche des Werkstücks aufgetragen. Mit beiden Verfahren lassen sich allerdings kaum gleichmäßige und reproduzierbare Schichtdicken erzeugen.

Walzen, Gießen und Fluten

Eine bewährte Applikationsmethode für die Auftragung von gleichmäßigen, glatten Schichten im Bereich von etwa 3-100 μm auf ebene Objekte wie Holz- oder Metallplatten, Kunststofffolien, Papier und Karton ist das Walzen. Dabei laufen die planaren Objekte auf einem Förderband unter einer rotierenden gummierten Lackauftragswalze vorbei, die von einer Dosierwalze aus einem Vorratsgefäß mit Lack versorgt wird. Über die Spalte zwischen den beiden Walzen und zwischen der Auftragswalze und dem Werkstück sowie über die Fördergeschwindigkeit des Werkstücks wird die pro Fläche aufgetragene Lackmenge und damit auch die Schichtdicke des Films reguliert.

Für das Beschichten von planaren Objekten ist das Gießen ebenfalls gut geeignet. Auch hier läuft das Werkstück auf einem Förderband unter der Dosiereinheit her, die in diesem Fall aus einem Gießtopf mit einem einstellbaren schmalen Spalt besteht. Die Regulierung der Schichtdicke erfolgt über die Spaltbreiteneinstellung und die Fördergeschwindigkeit der Werkstücke. Der Lack fließt als Vorhang auf das Werkstück und bildet dort sehr glatte, gleichmäßig dicke Schichten von 20-500 μm .

Beim Fluten wird das Werkstück in einer Kammer mit dem aus Düsen strömenden Lack übergossen. Der überschüssige Lack wird aufgefangen und kann wieder verwendet werden. Es ergeben sich allerdings keine konstanten Schichtdicken, häufig treten Läufer auf, so dass diese Methode eher für die Lackierung von Werkstücken wie z.B. Heizkörpern verwendet wird, an deren Beschichtungen keine hohen Ansprüche gestellt werden.

Drucken

Dünne Schichten lassen sich auch durch verschiedene Druckverfahren herstellen. Zur Bedruckung von Papier, Pappe und Verpackungsfolien mit strahlenhärtendem Lack werden hauptsächlich verschiedene Offset-Varianten sowie das Siebdruck- und Flexodruckverfahren eingesetzt. Die aufgetragenen Schichtdicken sind hier jedoch mit 500-1000 nm sehr gering.

Auch Matrixdruckverfahren, welches beim Tintenstrahldrucker eingesetzt wird, eignen sich prinzipiell für die Erzeugung von dünnen Lackschichten.

Rakeln

Das Rakeln ist ein Verfahren, bei dem der Lack durch ein meist metallisches Werkzeug in Form eines Messers, eines Blocks oder eines mit Draht umwickelten Stabs auf dem ebenen Substrat verteilt wird (Kim, et al., 1993), (Tseng, et al., 2008). Das sehr präzise gearbeitete Werkzeug wird als Rakel bezeichnet, je nach Form unterscheidet man zwischen Spaltrakel und Spiral- bzw. Drahrakel. Wenn die Applikation mit mehreren Seiten der Rakel erfolgen kann, spricht man von einer Lackhantel oder einem Filmziehrahmen. Zu Beginn des Beschichtungsprozesses steht die Auftragung einer Lacklinie auf das Substrat z.B. mit Hilfe einer Pipette. Anschließend wird die Rakel auf die Lacklinie aufgesetzt und in gleichmäßiger Geschwindigkeit über das Substrat gezogen, wobei vor der Rakel der im Überschuss aufgetragene Lack hergeschoben wird und sich hinter der Rakel ein geschlossener Lackfilm bildet. Durch die besondere Form der Rakel kann eine bestimmte Schichtdicke erreicht werden. Bei der Spaltrakel befindet sich innerhalb eines Rahmens ein glatter Metallstab, der Rahmen liegt auf dem Substrat auf. Zwischen dem Metallstab und dem Substrat bleibt ein sehr schmaler Spalt, welcher der Nassfilmdicke entspricht. Bei einer Draht- oder Spiralarakel liegt der Draht des umwickelten Metallstabs auf dem Substrat auf. Zwischen den Windungen des Drahts befinden sich annäherungsweise dreiecksförmige Zwischenräume, durch die der Lack bei der Bewegung der Rakel zurückbleibt (Abb. 5-8). Die Größe der Zwischenräume bestimmt die zurückbleibende Menge an Lack und damit die Filmdicke, während die Zwischenraumgröße wiederum von der Dicke des Drahts abhängt. Demnach sorgt ein starker Draht für eine höhere Schichtdicke als ein dünner Draht. Es sind Rakel für die Erzeugung von Nassfilmdicken von etwa 10-200 μm verfügbar.

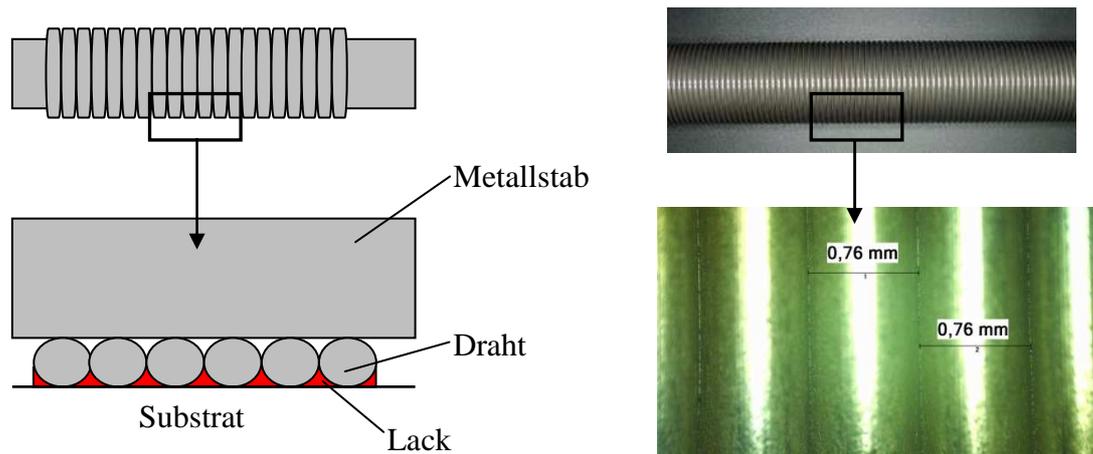


Abb. 5-8: Schematische Darstellung und Lichtmikroskopaufnahme einer Spiralarakel zum Erzeugen von Lackfilmen

Durch eine Rakel ist eine bestimmte Nassfilmdicke vorgegeben, sie lässt sich im Prozess nicht variieren. Nach jeder Applikation sollte die Rakel gereinigt werden, um eine gleichbleibende Filmqualität zu gewährleisten. Besondere Sorgfalt ist bei der Reinigung der Drahrakel erforderlich, denn zwischen den Wicklungen können sich leicht Lackreste ansammeln und dann bei späteren Aufzügen die Filmdicke beeinflussen. Abhilfe schaffen sollen hier sogenannte Profilrakel, bei denen ein rillenartiges Profil in den Metallstab gefräst ist, welches sich leichter reinigen lässt.

Das Rakeln ist eine sowohl in der Produktion als auch in der Qualitätskontrolle eingesetzte Methode. In der Qualitätskontrolle wird sie zur Überprüfung von Farbtönen und der Deckkraft von Lacken sowie zur Überprüfung des Dispergierfortschritts angewendet. Dabei wird eine kleine Menge des Lacks auf eine Prüfkarte aus beschichteter Pappe mit schwarz-weißem Kontrastaufdruck gegeben und mit der Rakel entweder manuell oder mit einem automatischen Filmziehgerät aufgezogen. Um eine gleichmäßige Filmqualität zu erreichen, sollte die Ziehgeschwindigkeit konstant sein, was mit einem automatischen Filmaufziehgerät im Gegensatz zum manuellen Aufzug gut umgesetzt werden kann. Grundsätzlich sollte immer eine ebene Unterlage für die Prüfkarte gewählt werden. Häufig wird hierfür eine auf Gummifüßen lagernde Glasplatte verwendet, die mit einer Gummimatte versehen ist. Zusätzlich dient eine Klammer zum Fixieren der Prüfkarte auf der Platte.

Prinzipiell ist jedes der hier vorgestellten Verfahren zur Applikation eines strahlenhärtenden Lacks in mehreren Schichten geeignet, wobei in jedem Fall auf eine zügige Durchführung aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Lacks geachtet werden sollte. Für die Herstellung von polymeren Schichtsystemen als Referenzmaterialien im kleinen Maßstab ist das Rakeln die am besten geeignete Methode, denn mit ihr lassen sich sehr gleichmäßige und glatte Schichten mit den gewünschten Dicken übereinander auftragen. Zudem erfordert sie keine kostspielige, komplizierte und störungsanfällige Technik, denn es wird lediglich eine Rakel und eine entsprechende Unterlage benötigt. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit kann ein automatisches Filmziehgerät verwendet werden, welches im Anschaffungspreis und den Unterhaltskosten aber deutlich unter der für die Sprühapplikation und das Drucken erforderlichen Ausrüstung liegt. Zur Präparation von Mikro-Elementstandards für die Totalreflexions- und μ -Röntgenfluoreszenzanalyse wurde bereits ein mit wässriger Elementstandardlösung gefüllter Tintenstrahldrucker verwendet (Fittschen, et al., 2006), (Fittschen, et al., 2008), (Fittschen, et al., 2010).

Gegenüber allen anderen beschriebenen, teilweise ähnlich kostengünstigen Verfahren wie dem Tauchen, Streichen und Rollen bietet das Rakeln eine wesentlich bessere Filmqualität mit konstanten Schichtdicken. Im Vergleich zum Spin Coating, dessen Ausrüstung preislich in etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie ein Filmaufziehgerät, werden beim Rakeln deutlich homogenere Füllstoffverteilungen erreicht. Bei der Verwendung von Prüfkarten als Substrate können aus den hergestellten Schichtsystemen durch einfaches Ausschneiden von Anteilen der Karte sehr gut kleinere, gut handhabbare und für mehrere Analysenverfahren verwendbare Proben erhalten werden.

5.2 Herstellung der polymeren Schichtsysteme

5.2.1 Mischungsherstellung durch Ultraschall dispergierung

Als polymere Matrix für die Schichtsysteme wurde der strahlenhärtende Glanzlack 54004 der Firma Schekolin AG auf Acrylatbasis mit einer Viskosität von 1250 mPas verwendet. Die Mischungen mit den Füllstoffen wurden so angesetzt, dass sich Analytkonzentrationen von 5%, 10% und 20% ergaben, nur beim Kupferphthalocyanin wurde eine 0,1%-ige Mischung bezogen auf Cu angesetzt. Weiter unten sind die eingesetzten Füllstoffe aufgeführt, falls verfügbar, wurden Nanopulver gewählt. Im Fall von ZnO wurden Lackmischungen mit Nanopulver und mit einem Pulver mit Partikelgrößen $< 5 \mu\text{m}$, welches im Folgenden zur Vereinfachung als Mikropulver bezeichnet wird, hergestellt, um den Einfluss der Partikelgröße auf das Dispergierergebnis zu untersuchen.

- Kupfer, 99 %, Pulver (sphärolithisch) $10 \mu\text{m}$, Aldrich (326453)
- Kupfer(I)-oxid, 97 %, Pulver $< 5 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich (208825)
- Kupfer(II)-oxid, Nanopulver $< 50 \text{ nm}$, Aldrich (544868)
- Zink, $\geq 98 \%$, Staub $< 10 \mu\text{m}$, Aldrich (209988)
- Zinkoxid, ReagentPlus[®], 99,9 %, Pulver $< 5 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich (205532)
- Zinkoxid, Nanopulver $< 100 \text{ nm}$, Aldrich (544906)
- Zinksulfid, 99,99 % trace metal basis, Pulver $10 \mu\text{m}$, Aldrich (244627)
- Kupferphthalocyanin, Heliogenblau/Primärblau PB 15:1, Kremer Pigmente (23050)

Zur Stabilisierung der Dispersionen gegen Flockulation wurden verschiedene Dispergieradditive hinzugefügt. Die Vorauswahl an Dispergieradditiven wurde auf Empfehlung des Lackherstellers und des Dispergiermittelherstellers getroffen, da aufgrund der breiten Palette an verfügbaren Dispergieradditiven und der Geheimhaltung der genauen chemischen Struktur der Reagenzien seitens des Herstellers eine Entscheidung für die am besten geeigneten Additive ohne Orientierungshilfe schwer möglich gewesen wäre.

Hinsichtlich der Einsatzmenge des Dispergieradditivs bezogen auf den Füllstoff werden vom Hersteller Konzentrationsbereiche in Prozent angegeben. Die optimale Additivkonzentration muss vom Anwender durch abgrenzende Versuchsreihen ermittelt werden. Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht über die getesteten Dispergieradditive der BYK-Chemie GmbH und der

Evonik Tego Chemie GmbH sowie empfohlene und getestete Einsatzmengen für jede der Mischungen.

Tabelle 5-1: Übersicht über die getesteten Dispergieradditive

Dispergieradditiv	chemischer Aufbau	Art der Stabilisierung	Konzentrationsbereich bezogen auf Füllstoff	getestete Konzentrationen
Disperbyk [®] -110 (für Cu ₂ O, CuO, ZnO, ZnS)	Lösung eines Copolymeren mit sauren Gruppen	sterisch	5-10%	5% 7,5% 10%
Disperbyk [®] -2009 (für Cu und Zn)	Lösung eines strukturierten Acrylatcopolymeren	sterisch	15-25%	10% 15% 20%
Disperbyk [®] -2155 (für Cu und Zn)	Blockcopolymer mit basischen pigmentaffinen Gruppen	sterisch	5-10%	5% 7,5% 10%
TEGO [®] Dispers 655 (für Cu und Zn)	modifizierter Polyether mit pigmentaffinen Gruppen	sterisch	1-3% 5-15% (je nach Einsatzgebiet)	2% 5% 10%

Pro Additiv wurden nicht mehr als drei Konzentrationsstufen getestet (Xue, 2009), da eine Differenzierung zwischen den Dispergierergebnissen mit den zur Verfügung stehenden Methoden bei kleineren Schritten kaum noch möglich gewesen wäre und mit einem unvermeidbar hohen Zeit- und Materialaufwand verbunden gewesen wäre. Zusätzlich wurden auch Dispersionen ohne Additiv hergestellt.

Die Herstellung der Mischungen erfolgte in mehreren Schritten:

- Einwaage des UV-Lacks in braune HDPE-Weithalsflasche, Zugabe des Additivs mit Pipette
- Rühren der Mischung auf Magnetprüher für 5 Minuten bei ca. 500 U/min
- Einwaage des Füllstoffs und Zugabe zum vorgemischten Lack unter Rühren und Vermischen der Komponenten auf Magnetprüher für 15 Minuten bei ca. 500 U/min, Rühren mit Dissolver im Fall von Cu als Füllstoff aufgrund der magnetischen Anziehungskraft zwischen Cu und Magnetprüher
- Dispergierung der Mischung mit Ultraschallprozessor für 15 Minuten bei maximaler Amplitude des Geräts, gleichzeitiges Rühren mit Magnetprüher mit ca. 250 U/min

Anschließend wurde zur Überprüfung des Dispergierergebnisses eine Schicht der Mischung auf eine Lackprüfkarte gerakelt, ausgehärtet (Abschnitt 5.2.2.) und die Homogenität der erhaltenen Filme mittels μ -RFA (Abschnitt 5.2.3) und Lichtmikroskopie (Abschnitt 5.2.4) untersucht. Die Qualität der flüssigen Dispersionen wurde zudem mit Hilfe eines Grindometers überprüft (Abb. 5-9). Ein Grindometer ist ein Stahlkörper mit zwei keilförmig verlaufenden Vertiefungen, deren Tiefe an einer Skala (5-100 μm) am Rand markiert ist. Die Lackmischung wird am tieferen Ende aufgetragen und mit einem Schaber über die gesamte Länge ausgestrichen. Bei Anwesenheit von größeren Körnern in der Lackmischung können im aufgetragenen Film bei der den Korngrößen entsprechenden Tiefe streifen- oder punktförmige Spuren erkannt werden. Mit dem Grindometer können auf diese Weise verschiedene Lackmischungen in Hinsicht auf ihre Dispergiertüte verglichen werden. Allerdings ist die Methode stark von der subjektiven Beurteilung des Betrachters abhängig.

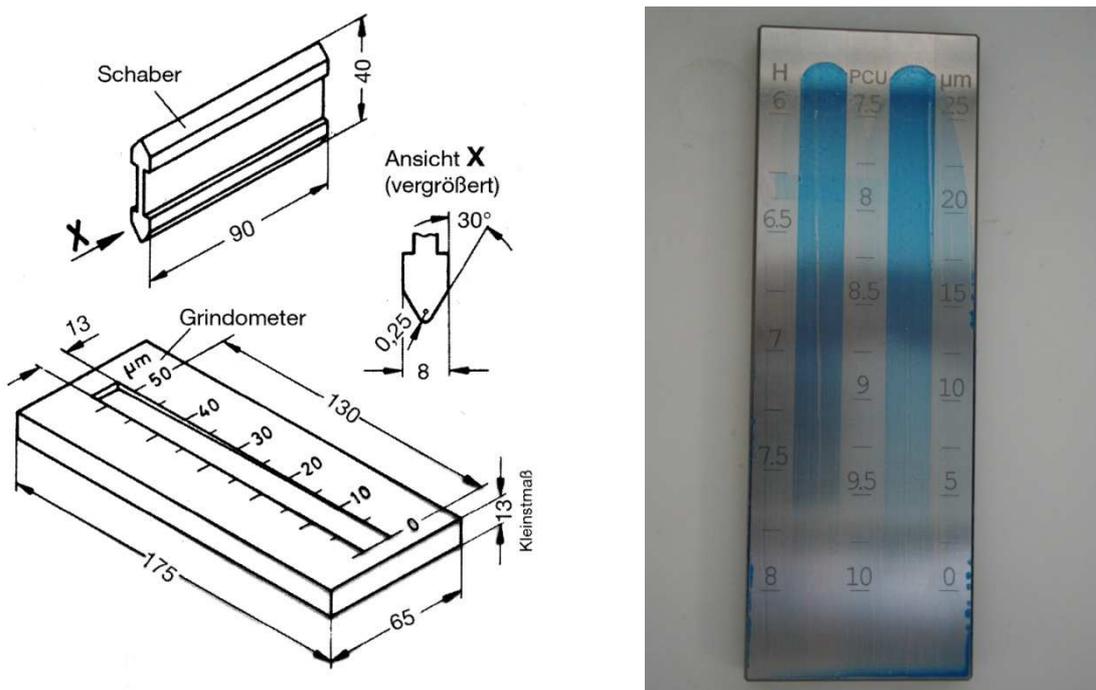


Abb. 5-9: Schematische Darstellung eines Grindometers mit zugehörigem Schaber zur Beurteilung der Dispergierqualität (links) (Goldschmidt, et al., 2002) und Photographie eines Grindometers mit zwei Vertiefungen und unterschiedlichen Tiefenskalen (rechts)

Die oben beschriebene Mischungsreihenfolge ergab die besten Dispergierergebnisse mit den kleinsten Partikelgrößen, sie ist auch in der industriellen Lackherstellung am weitesten verbreitet. Vergleichsweise wurden auch folgende Mischreihenfolgen getestet:

- Füllstoff, Additiv, Lack
- Füllstoff, Lack, Additiv
- Lack, Füllstoff, Additiv

Die Dispergierung erfolgte mit dem Ultraschallprozessor UP100H der Firma Hielscher Ultrasonics und der Mikrospitze MS3 als Sonotrode. Für jede Lackmischung wurden die optimalen Parameter zum Erreichen einer homogenen Dispersion mit möglichst kleinen Partikelagglomeratgrößen ermittelt. Hierzu wurden die Dispergierzeiten und die Amplitude bzw. Ultraschalleistung variiert. Die Dispergierung erfolgte für 5 Minuten, 10 Minuten, 15 Minuten und 20 Minuten bei konstanter Ultraschalleistung (100%). In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Ultraschalleistung bei jeweils 15 Minuten Dispergierdauer in 20%-Schritten von 20 auf 100% gesteigert (Xue, 2009). Über die regelbare Leistungsabgabe wird zugleich die Ultraschallamplitude gesteuert. Bei der verwendeten Sonotrode mit einem Spitzendurchmesser von 3 mm beträgt die maximale Amplitude 180 µm. Während der Ultraschalldispergierung kam es zu einer relativ starken Erwärmung der Lackmischung von Raumtemperatur auf bis zu 75°C. Da der Lack unempfindlich gegen Temperaturen in diesem Bereich ist, wurde auf eine Kühlung der Lackmischung verzichtet. Tabelle 5-2 gibt die Zusammensetzung der für die Schichtsysteme verwendeten Lackmischungen mit den optimalen Additivkonzentrationen wieder, wenngleich die Unterschiede zwischen den Homogenitäten der mit verschiedenen Additivkonzentrationen hergestellten Proben in vielen Fällen marginal waren. Grundsätzlich wurden Ansätze von 30 g oder 50 g hergestellt, die Verhältnisse zwischen den Einwaagen der Komponenten lassen sich aber auf alle anderen, in der Regel größeren Ansätze übertragen. Mit der verwendeten Sonotrode MS3 können zwar Volumina von bis zu 100 ml (entspricht etwa 110 g Lack) dispergiert werden, allerdings waren bei hier nicht explizit aufgeführten Vorversuchen deutliche Unterschiede zwischen der Dispersionsqualität von 50 g- und 100 g-Lackmischungen zu erkennen. Bei größeren Volumina zeigte sich in den gerakelten Schichten eine stärkere Körnigkeit des Füllstoffs, so dass nur Lackmischungen mit Volumina von 30-50 g angesetzt und mit Ultraschall dispergiert wurden.

Tabelle 5-2: Übersicht über die Zusammensetzungen der hergestellten Lackmischungen

Füllstoff	Element-	Füllstoff-	Lack		Füllstoff		Additiv		
	massenanteil	volumenanteil	V/cm ³	m/g	V/cm ³	m/g	Disperbyk [®]	V/cm ³	m/g
	$\omega/\%$	$\nu/\%$							
Cu	10	1,35	24,27	26,7	0,34	3	2009	0,29	0,3 (10%)
Cu ₂ O	5	2,27	23,90	26,28	0,56	3,38	110	0,33	0,34 (10%)
	10	5,05	20,52	22,57	1,13	6,75	110	0,66	0,68 (10%)
	20	12,98	13,46	14,80	2,25	13,51	110	1,64	1,69 (12,5%)
CuO	5	1,12	25,44	27,98	0,29	1,88	110	0,14	0,14 (7,5%)
Zn	10	1,68	24,27	26,70	0,42	3	2155	0,28	0,30 (10%)
ZnO	5	1,28	25,45	27,99	0,33	1,87	110	0,14	0,14 (7,5%)
	10	2,71	23,54	25,89	0,67	3,73	110	0,36	0,37 (10%)
	5,9	1,52	41,87	46,06	0,65	3,67	110	0,27	0,28 (7,5%)
ZnS	5	2,16	25,14	27,65	0,56	2,23	110	0,11	0,11 (5%)
	10	4,58	22,90	25,19	1,11	4,47	110	0,33	0,34 (7,5%)
CuP	0,1	0,63	45,45	50	0,29	0,47	-	-	-

Zudem wurden Dispergierversuche mit dem Rührwerk RW 16 basic mit Dissolverrührer R 1303 (42 mm Durchmesser) von IKA sowie mit dem IKA Ultra-Turrax[®] Tube Drive unter Einsatz von Mischgefäßen mit Rühreinheit ST, mit Glaskugeln BMT und mit Dispergiereinheit DT durchgeführt. Für die Dispergierversuche mit dem Dissolver wurde ZnO als Nanopulver und als Mikropulver verwendet, angesetzt wurden dabei nur Mischungen mit 5 Gew.-% Zn. Alle Schritte der Mischungsherstellung erfolgten wie bei der Ultraschalldispergierung, nur im letzten Schritt wurde anstelle des Ultraschallprozessors der Dissolver verwendet. Die Mischungen wurden nach der Vormischung mit dem Magnetrührer in ein Becherglas gegeben und darin bei einer mittleren Umdrehungszahl (ca. 600 U/min) und bei der maximalen Umdrehungszahl (ca. 1200 U/min) mit dem Dissolver dispergiert, wobei jeweils ungefähr 130 ml Lackmischung verarbeitet wurden. Durchmesser (63 mm) und Füllhöhe (42 mm) des Becherglases entsprachen in etwa den in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Verhältnissen zur Ausbildung des Doughnut-Effekts. Bei beiden Umdrehungszahlen wurden nach 2,5 Minuten, 5 Minuten, 10 Minuten, 15 Minuten und 30 Minuten Proben entnommen und mit dem Grindometer die Körnigkeit beurteilt sowie die gerakelten und ausgehärteten Filme mit μ -RFA und Lichtmikroskop auf die Homogenität der Füllstoffverteilung hin untersucht.

Bei den Dispergierversuchen mit dem Ultra-Turrax Tube Drive wurde die Vormischung von Lack, Additiv und Füllstoff direkt in den zum Gerät passenden 50 ml-Mischgefäßen ausgeführt. Als Füllstoff wurde nur ZnO-Mikropulver verwendet, wobei Mischungen von 50 g mit 5% Zn angesetzt wurden. Mit jedem Mischgefäß wurden die Lackmischungen für 15 Minuten und 30 Minuten bei höchster Stufe dispergiert und die danach entnommenen Proben zu Filmen gerakelt und ausgehärtet, um sie mit μ -RFA und Lichtmikroskop zu untersuchen.

Wie in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wird, stellte sich die Dispergierung mit dem Ultraschallprozessor für die Erzeugung von homogenen Füllstoffverteilungen als am besten geeignet heraus. Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die angewendeten Dispergierbedingungen, wobei sich eine längere Dispergierdauer als die angegebene nicht negativ auf das Ergebnis auswirkt.

Tabelle 5-3: Angewendete Dispergierbedingungen für die Lackmischungen mit unterschiedlichen Füllstoffen

Füllstoff	Dispergierdauer	Ultraschallamplitude
Cu	15 Minuten	100%
Cu ₂ O	10 Minuten	100%
CuO	15 Minuten	100%
CuP	15 Minuten	100%
Zn	20 Minuten	100%
ZnO	15 Minuten	100%
ZnS	15 Minuten	100%

5.2.2 Schichtherstellung durch Rakeln

Die überwiegende Anzahl an Schichten wurde manuell mit Hilfe von Rakeln der Firma TQC zur Erzielung von 30 und 60 μ m Nassfilmdicke hergestellt. Erst zum Schluss der Arbeit stand das automatische Filmaufziehgerät Automatic Film Applicator S der Firma BYK zur Erzeugung von Schichten unter definierten Bedingungen zur Verfügung. Mit dem Filmaufziehgerät können Ziehgeschwindigkeiten von 50-500 mm/s in 10 mm/s-Schritten eingestellt werden, zudem wird durch eine mit Metallfedern ausgestattete Einspannvorrichtung ein konstanter Andruck der Rakel auf das Substrat gewährleistet.

Zusammen mit dem Gerät wurden passende Rakel der Firma BYK zur Erzeugung von 25 und 50 μm dicken Nassfilmen verwendet.

Als Substrate dienten in allen Fällen Lackprüfkarten im DIN A5-Format der Firma TQC (Abb. 5-10). Beim automatischen Filmziehgerät wurde die Prüfkarte durch eine Klammer auf der mit einer Gummimatte versehenen festen Unterlage fixiert, beim manuellen Rakeln wurde für diesen Zweck ein Klemmbrett aus Kunststoff verwendet. Mit Hilfe von 3 ml-Einwegpipetten wurde der flüssige Lack nach der Dispergierung in Form einer Linie auf die Prüfkarte aufgetragen, die Rakel auf den noch flüssigen Lack aufgesetzt und der Lack zum dünnen Film ausgestrichen.

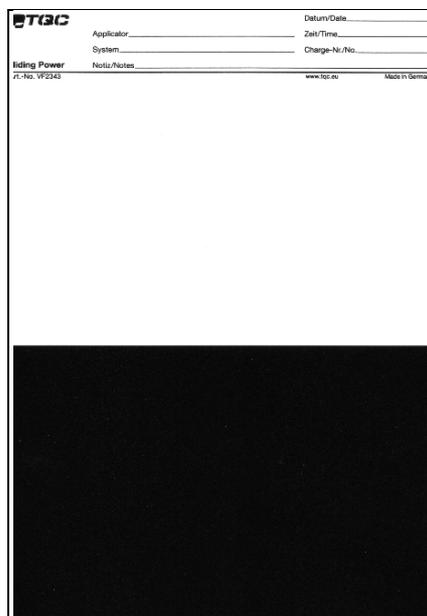


Abb. 5-10: Lackprüfkarte im DIN A5-Format als Substrat für Lackfilme

Zur Aushärtung des strahlenhärtenden Lacks auf den Prüfkarten dienten vier UV-Röhren mit einer Leistung von jeweils 8 W, die an der Decke einer selbst konstruierten Holzkammer angebracht waren. Abb. 5-11 zeigt das Strahlungsemissionsspektrum der UV-Röhren, die Maxima liegen bei 365 nm, 404 nm, 435 nm, 545 nm und 577 nm mit der höchsten Strahlungsausbeute bei 365 nm.

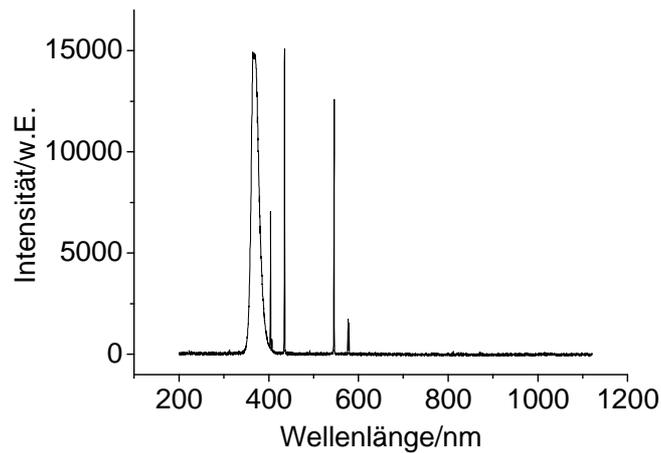


Abb. 5-11: Emissionsspektrum der UV-Röhren, Leistung 8W

Für die Reflexion der UV-Strahlung an den Wänden der Aushärtungskammer sorgte eine Auskleidung mit Aluminium-Folie. Um die Inhibierung der Aushärtung durch Luftsauerstoff zu unterbinden, wurde die Prüfkarte mit dem Lackfilm in eine Kunststoffdose gelegt, die während der Aushärtung kontinuierlich mit Argon gespült wurde. In den Deckel der Dose wurde eine Borosilikatglasscheibe eingesetzt, da sie für UV-Strahlung besser durchlässig ist als Kunststoff, sie transmittiert Strahlung mit Wellenlängen oberhalb von etwa 290 nm. Alle Lackmischungen konnten auf diese Weise innerhalb weniger Minuten ausgehärtet werden, lediglich bei den Mischungen mit CuO ergaben sich Schwierigkeiten. Die Mischungen mit 5% CuO zeigten bei zu großen Schichtdicken ab etwa 30 μm eine mangelhafte Durchhärtung mit einhergehender Hautbildung. Eine Mischung mit 10% Cu als CuO konnte auch bei geringen Schichtdicken nicht ausgehärtet werden, weshalb diese Konzentrationsstufe bei CuO nicht in den Schichtsystemen verarbeitet wurde. Der Grund für die mangelhafte Durchhärtung von zu dicken oder zu hoch konzentrierten Lackfilmen mit CuO liegt vermutlich in der starken Absorption der UV-Strahlung durch die schwarz gefärbten Mischungen. Für die Herstellung von dickeren Schichten mit 5% Cu als CuO wurden mehrere gleichartige Schichten nacheinander gerakelt und ausgehärtet. Der gesamte Schichtherstellungsprozess ist in Abb. 5-12 dargestellt.

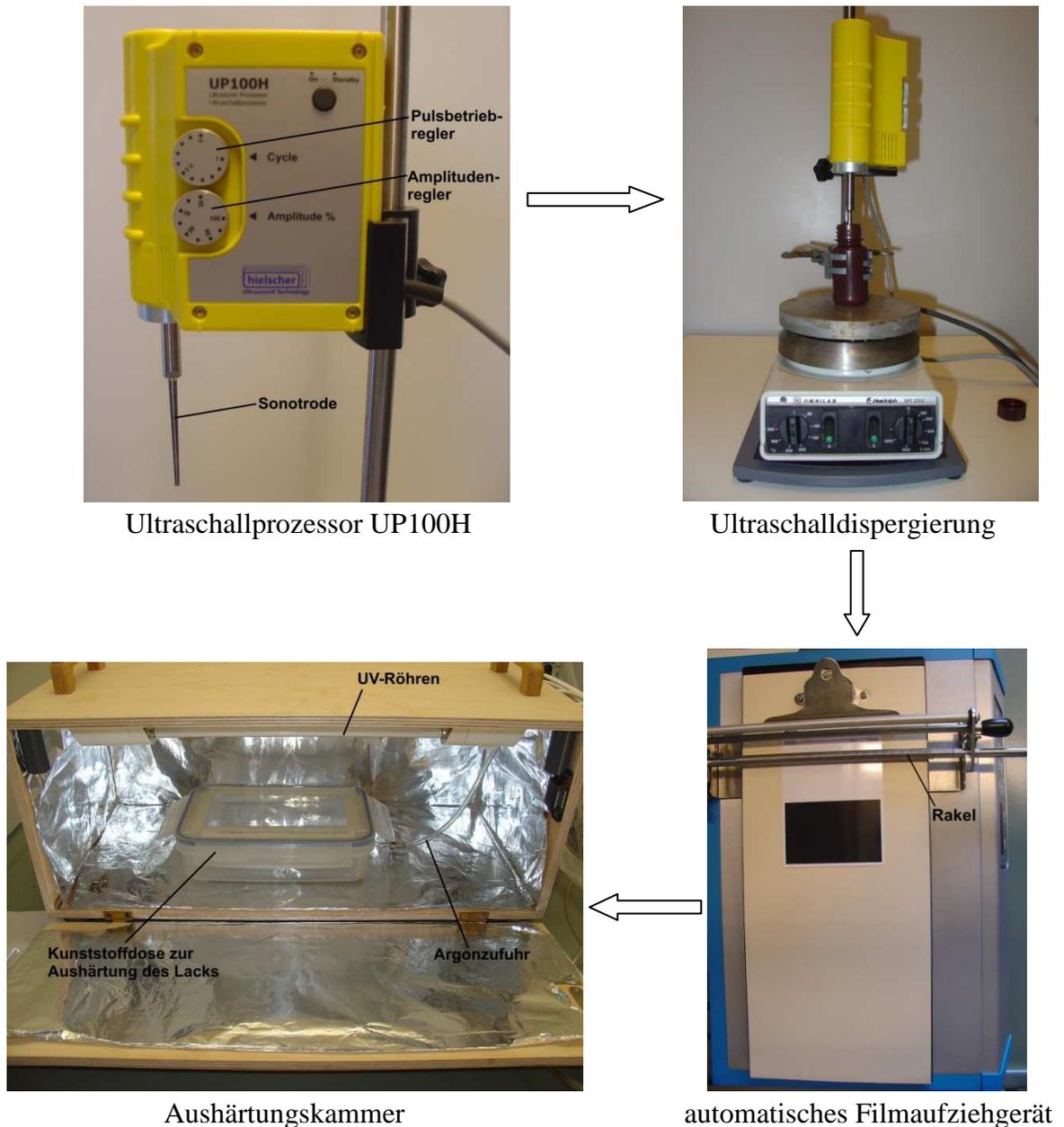


Abb. 5-12: Herstellung der polymeren Schichtsysteme durch Ultraschalldispersion und Rakeln der Lackmischungen

Die aus 2-3 unterschiedlichen Schichten bestehenden Schichtsysteme wurden durch mehrfaches Rakeln und Aushärten nacheinander hergestellt. Abb. 5-13 zeigt die Schemata der hergestellten Schichtsysteme (Modell 1-14), die zu erzielenden Schichtdicken wurden dabei mit Blick auf die Anwendung als Referenzmaterialien für die 3D μ -XANES gewählt. Bei den Modellen 1-10 sollte jede der drei Schichten ca. 50 μm und beim Modell 11 jeweils ca. 25 μm dick sein. Damit liegen die Schichtdicken der Modelle 1-10 deutlich über dem räumlichen

Auflösungsvermögen der 3D μ -XANES, während das Modell 11 mit seinen Schichtdicken den unteren Bereich der Tiefenauflösung der Methode abdeckt. Die Modelle 12 und 13 bestehen aus je zwei Schichten, wobei mit der dickeren Cu_2O -Schicht von ca. 100-150 μm im Fall von Modell 12 und der höher konzentrierten Schicht mit Cu_2O beim Modell 13 eine relativ starke Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung aus der darunter liegenden CuO -Schicht erreicht werden soll. Im Modell 14 soll in den drei gleich dicken Schichten die gleiche Konzentration an Cu vorliegen. Lediglich die Schichten in Modell 14 wurden durch automatische Applikation hergestellt, weil vorher kein automatisches Filmaufziehgerät zur Verfügung stand. Alle anderen Schichtsysteme wurden durch manuelle Applikation erzeugt. Da für die manuelle Herstellung der Schichtsysteme nur zwei Rakel von TQC mit 30 μm und 60 μm Nassfilmdicke zur Verfügung standen, wurden die Schichten mit einer gewünschten Dicke von 80 μm und 100-150 μm durch mehrfaches Rakeln der gleichen Lackmischungen übereinander hergestellt. Im Fall von Lackmischungen mit 5% Cu als CuO konnte nur die 30 μm -Rakel verwendet werden, denn dickere Schichten der schwarz gefärbten Lackmischungen härteten nicht durch. Eine dicke Schicht musste auch hier durch Auftrag mehrerer dünner Schichten übereinander aufgebaut werden, so wurden zum Erreichen einer Trockenfilmdicke von ca. 50 μm drei Einzelschichten mit der 30 μm -Rakel übereinander aufgezogen.

Zusätzlich zu den Modellen 1-14 wurde ein fünfschichtiges System mit drei Schichten mit 5,9% Zn als ZnO und zwei ungefüllten Lackschichten hergestellt. Mit dem Zn-Massenanteil und der Schichtabfolge entspricht das Modell $3x\text{ZnO}$ dem System C aus Kautschuk mit 8 phr ZnO . Außerdem wurde als Vergleich zu den anorganischen Füllstoffen ein Schichtsystem mit der metallorganischen Komplexverbindung Kupferphthalocyanin (CuP) hergestellt.

Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
5% Cu als Cu ₂ O/50µm	5% Cu als CuO/50µm	10% Cu als Cu ₂ O/50µm	5% Cu als CuO/50µm
10% Cu als Cu/50µm	10% Cu als Cu/50µm	5% Cu als CuO/50µm	10% Cu als Cu ₂ O/50 µm
5% Cu als Cu ₂ O/50µm	5% Cu als CuO/50µm	10% Cu als Cu ₂ O/50µm	5% Cu als CuO/50µm
Modell 5	Modell 6	Modell 7	Modell 8
10% Cu als Cu/50 µm	5% Zn als ZnO/50 µm	5% Zn als ZnS/50µm	5% Zn als ZnO/50µm
5% Cu als CuO/50µm	10% Zn als Zn/50 µm	10% Zn als Zn/50µm	10% Zn als ZnS/50µm
10% Cu als Cu/50 µm	5% Zn als ZnO/50µm	5% Zn als ZnS/50µm	5% Zn als ZnO/50µm
Modell 9	Modell 10	Modell 11	Modell 12
10% Zn als ZnS/50µm	5% Zn als ZnO/50µm	10% Cu als Cu ₂ O/25µm	10% Cu als Cu ₂ O
5% Zn als ZnO/50µm	10% Zn als Zn/50µm	5% Cu als CuO/25µm	100-150µm
10% Zn als ZnS/50µm	5% Zn als ZnS/50µm	10% Cu als Cu ₂ O/25µm	5% Cu als CuO/50µm
Modell 13	Modell 14	Modell 3xZnO	Modell 2xCuP
20% Cu als Cu ₂ O	5% Cu als Cu ₂ O/50µm	5,9% Zn als ZnO/50µm	0,1% Cu als CuP/50µm
80-100 µm	5% Cu als CuO/50µm	reiner Lack	reiner Lack
5% Cu als CuO/50µm	5% Cu als Cu ₂ O/50µm	5,9% Zn als ZnO/50µm	0,1% Cu als CuP/50µm
		reiner Lack	
		5,9% Zn als ZnO/50µm	

Abb. 5-13: Schematische Darstellungen der Modelle 1-14 mit Cu, Cu₂O, CuO, Zn, ZnO und ZnS als Füllstoffe in der Lackmatrix sowie des Modells 3xZnO (entspricht dem System C aus Kautschuk mit 8 phr ZnO) und des Modells 2xCuP mit Kupferphthalocyanin (CuP)

5.2.3 Untersuchung der Mikrohomogenität mit µ-RFA

Zur Beurteilung der Homogenität der Füllstoffverteilung im Mikrometerbereich wurden µ-RFA-Mappings der Größe 1,63 x 1,25 mm mit ca. 25 µm Messpunktstand aufgenommen. Die verschiedenen Messreihen sollten dabei nicht nur der Charakterisierung der Filme der optimierten Lackmischungen dienen, sondern wurden auch zur Beurteilung der Experimente mit verschiedenen Additiven und Additivkonzentrationen sowie unterschiedlichen Dispergiergeräten und -bedingungen herangezogen. Den RFA-Messungen ging eine optische Beurteilung der gerakelten Lackfilme voran, die allerdings nicht in allen Fällen für eine Unterscheidung der Homogenität der Füllstoffverteilung ausreichte und zudem durch den subjektiven Eindruck des Betrachters beeinflusst wurde.

Abb. 5-14 zeigt die RFA-Mappings von Lackfilmen mit verschiedenen Additivkonzentrationen von Disperbyk[®]-110 am Beispiel von Mischungen mit 10% Cu als Cu₂O. Auf den ersten Blick sind in den Farbintensitätsbildern keine Unterschiede zwischen den Lackmischungen ohne Additiv und mit jeweils 5%, 7,5% und 10% Disperbyk[®]-110 zu erkennen.

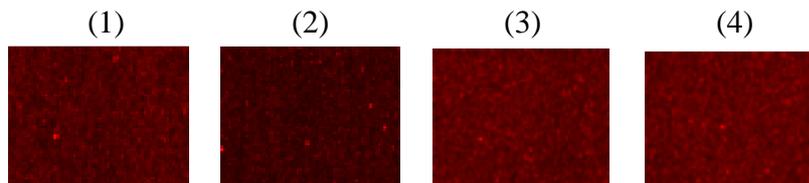


Abb. 5-14: μ -RFA-Mappings der Lackfilme mit 10% Cu als Cu₂O mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen, ohne Additiv (1), 5% Disperbyk[®]-110 (2), 7,5% Disperbyk[®]-110 (3), 10% Disperbyk[®]-110 (4), Messbereichsgröße 3,08 x 2,28 mm, Messpunktabstand 48 μ m in x- und 46 μ m in y-Richtung

Erst durch den Vergleich der relativen Standardabweichungen der den Cu-Signalintensitäten entsprechenden Werte ist eine Unterscheidung zwischen der Dispergiertgüte bei den verschiedenen Additivkonzentrationen möglich (Tabelle 5-4). Beim Ansatz mit 10% Disperbyk[®]-110 ergibt sich in dem gemappten Bereich, der lediglich eine Stichprobe des gesamten Lackfilms auf der Prüfkarte darstellt, die vergleichsweise geringste relative Standardabweichung und damit die beste Homogenität. In anderen Lackmischungen waren die Differenzen zwischen den relativen Standardabweichungen bei verschiedenen Additivkonzentrationen (und -arten) noch geringer, so dass die Entscheidung für ein Additiv in einer bestimmten Konzentration aufgrund der Kombination von optischer Beurteilung der Homogenität über die Fläche der Prüfkarte, Betrachtung des Lackfilms mit den erkennbaren Partikelagglomeraten durch ein Lichtmikroskop und den Ergebnissen der μ -RFA-Mappings getroffen wurde. An dieser Stelle sollen jedoch nicht alle Einzelfälle mit den getesteten Additivarten und -konzentrationen vorgestellt werden, sondern lediglich die Vorgehensweise verdeutlicht und die letztendlich als optimal gefundenen Mischungen vorgestellt werden (Tabelle 5-2, Abschnitt 5.2.1).

Tabelle 5-4: Relative Standardabweichung der Cu-Signalintensitäten für μ -RFA-Mappings der Fläche 3,08 x 2,28 mm für unterschiedliche Additivkonzentrationen

Mischung	relative Standardabweichung/%
10% Cu als Cu ₂ O ohne Additiv	17
10% Cu als Cu ₂ O + 5% Disperbyk [®] -110	20
10% Cu als Cu ₂ O + 7,5% Disperbyk [®] -110	17
10% Cu als Cu ₂ O + 10% Disperbyk [®] -110	15

In Abb. 5-16 sind die Ergebnisse einiger Dispergierversuche mit unterschiedlichen Dispergierwerkzeugen an einer Dispersion mit 5% Zn als ZnO (Nano- und Mikropulver) und 7,5% Disperbyk[®] dargestellt. Die gezeigten Elementmappings stellen allerdings nur eine Auswahl aus allen durchgeführten Dispergierversuchen da, denn einige Proben konnten nach optischer Beurteilung aufgrund mangelhafter Dispersität des Füllstoffs mit deutlich erkennbaren Partikelagglomeraten von vornherein für die Analyse mit μ -RFA ausgeschlossen werden. Hiervon betroffen waren vor allem die Filme aus Dispersionen bei geringen Dispergierzeiten (< 15 Min.) oder bei geringer eingebrachter Energie z.B. durch kleine Drehzahlen bei Dissolver oder Ultra-Turrax Tube Drive mit Rühreinheit ST. So weisen die Lichtmikroskopaufnahmen der Lackfilme mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver nach Ultraschalldispergierung für 2,5 Minuten, 5 Minuten und 10 Minuten bei 100% Amplitude sowie bei 60% und 80% Amplitude für 15 Minuten Partikelagglomerate von bis zu 50 μ m auf (Abb. 5-15). Nur die Mischung nach 15 Minuten Ultraschalldispergierung bei 100% Amplitude ist nahezu frei von erkennbaren Agglomeraten. Eine Untersuchung der Füllstoffhomogenität der Lackfilme nach kürzeren Dispergierzeiten mit μ -RFA war daher nicht erforderlich. Folglich wurden auch bei Anwendung der anderen Dispergiermethoden lediglich die nach längeren Dispergierzeiten hergestellten Lackfilme, deren optische Unterscheidung weniger eindeutig war, mit μ -RFA untersucht.

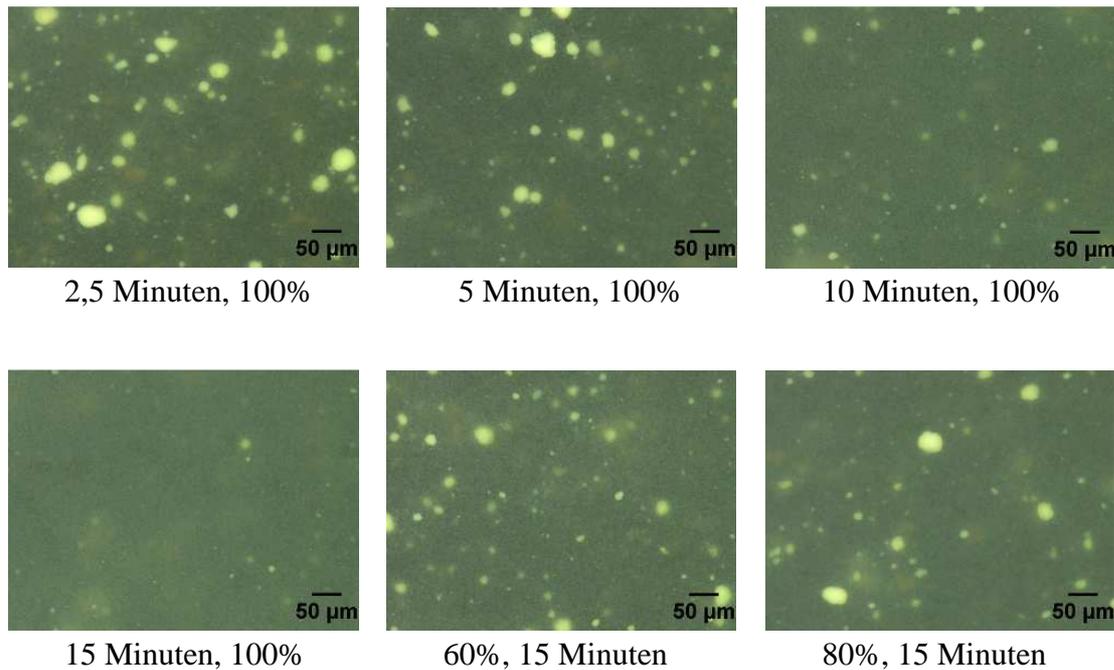


Abb. 5-15: Lichtmikroskopaufnahmen bei 500-facher Vergrößerung der Lackfilme mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver nach Dispergierung mit dem Ultraschallprozessor bei unterschiedlicher Dispergierdauer und Amplitude

In den μ -RFA-Mappings zeigen die mit dem Magnetrührer vorgemischten Lackmischungen (1) und (2), die mit dem Dissolver dispergierte Mischung mit ZnO-Mikropulver (4) und die mit der Rühreinheit ST (7) und der Kugelmühleneinheit BMT (9) des Ultra-Turrax Tube Drive dispergierten Mischungen eine schlechte Füllstoffverteilung. Dabei repräsentieren die mit dem Magnetrührer vorgemischten Lackmischungen den Ausgangszustand vor der Dispergierung. Die besten Homogenitäten weisen die mit dem Ultraschallprozessor (5) und (6) und die mit der Dispergiereinheit DT (8) des Ultra-Turrax Tube Drive hergestellten Lackdispersionen auf. Ein mittelmäßiges Ergebnis zeigt das Mapping der mit dem Dissolver dispergierten Lackmischung mit ZnO-Nanopulver.

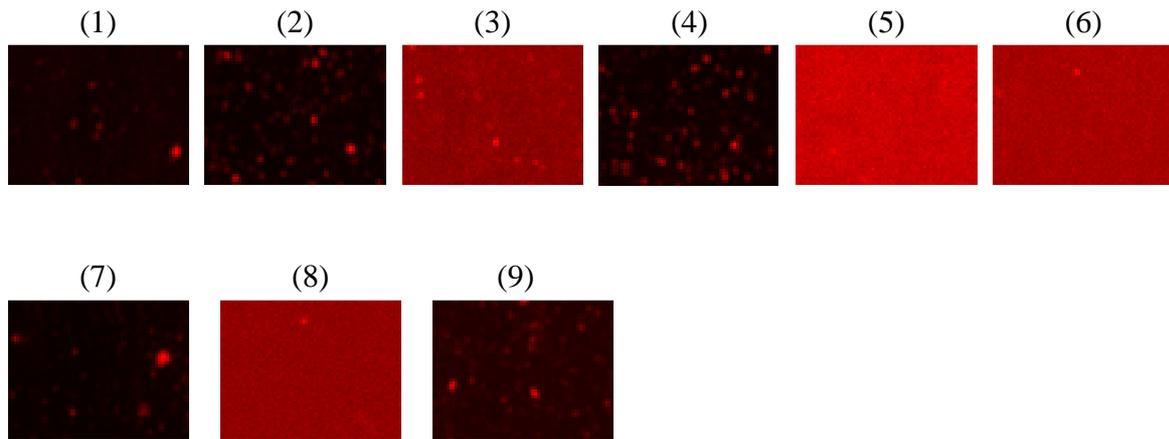


Abb. 5-16: μ -RFA-Mappings der Lackfilme mit 5% Zn als ZnO und 7,5% Disperbyk 110 mit verschiedenen Dispergiermethoden und -bedingungen: Magnetrührer 15 Min. Nanopulver (1) und Mikropulver (2), Dissolver 15 Min. Stufe 10 Nanopulver (3) und Mikropulver (4), Ultraschallprozessor 15 Min. 100% Nanopulver (5) und Mikropulver (6), Ultra-Turrax Tube Drive ST 15 Min. Stufe 9 Mikropulver (7), Ultra-Turrax Tube Drive DT 15 Min. Stufe 9 Mikropulver (8), Ultra-Turrax Tube Drive BMT 15 Min. Stufe 9 Mikropulver (9) Messbereichsgröße 1,63 x 1,25 mm, Messpunktastand 25 μ m in x- und y-Richtung

Bestätigt werden die rein visuellen Beurteilungen der Element-Verteilungsbilder durch die aus den entsprechenden Intensitätswerten berechneten relativen Standardabweichungen (Tabelle 5-5). Demnach sind im gemappten Bereich hinsichtlich der Homogenität keine Unterschiede zwischen den mit Ultraschallprozessor und mit Ultra-Turrax Tube Drive DT dispergierten Lackmischungen zu detektieren. Die Dispergierversuche sollten neben dem Vergleich der Dispergierbedingungen auch dem Vergleich zwischen Nano- und Mikropulver dienen. Sowohl beim Vormischen mit dem Magnetrührer als auch beim Dispergieren mit dem Dissolver zeigen die Lackmischungen mit ZnO-Nanopulver eine bessere Homogenität als die entsprechenden Mischungen mit ZnO-Mikropulver. Bei der Dispergierung mit dem Ultraschallprozessor ist mit μ -RFA kein Unterschied zwischen beiden Ansätzen festzustellen. Folglich reicht die bei der Ultraschalldispergierung eingebrachte Energie aus, die Partikelagglomerate beim Nano- und Mikropulver ähnlich gut zu zerkleinern und zu verteilen. Lediglich bei den Methoden mit geringerem Energieeintrag, bei denen die Scherkräfte durch Rühren zustanden kommen, wird der Unterschied zwischen Nano- und Mikropulver deutlich. Obwohl mit Ultraschallprozessor und Ultra-Turrax Tube Drive ähnlich gute Dispersionen

erhalten wurden, ist der Ultraschallprozessor die besser geeignete Methode, da die mit der Probe in Kontakt kommende Sonotrode leicht zu reinigen ist und die Probe direkt in einer vor Lichteinfall schützenden braunen Weithalsflasche dispergiert werden kann. Für den Ultra-Turrax Tube Drive sind nur lichtdurchlässige Dispergiiergefäße verfügbar, in denen die Probe nicht länger aufbewahrt werden kann. Sie muss daher unmittelbar nach der Dispergierung in ein lichtundurchlässiges Gefäß umgefüllt werden, womit ein nicht unerheblicher Materialverlust verbunden ist.

Tabelle 5-5: Relative Standardabweichung der Zn-Signalintensitäten für μ -RFA-Mappings der Fläche 1,63 x 1,25 mm für unterschiedliche Dispergiermethoden bei Verwendung von ZnO als Nanopulver und Mikropulver mit 7,5% Disperbyk 110

Dispergiermethode und -bedingungen	rel. Standardabweichung/% 5% Zn als ZnO (Nanopulver)	rel. Standardabweichung/% 5% Zn als ZnO (Mikropulver)
Magnetrührer, 15 Min.	49	79
Dissolver, 15 Min., Stufe 10	7	75
Ultraschallprozessor ,15 Min., 100%	5	5
Ultra-Turrax Tube Drive ST 15 Min, Stufe 9	-	93
Ultra-Turrax Tube Drive DT 15 Min., Stufe 9	-	5
Ultra-Turrax Tube Drive BMT 15 Min., Stufe 9, 20 Kugeln	-	34

Schließlich wurden die optimierten Lackmischungen (Tabellen 5-2 und 5-3) mit Zn und Cu sowie ihren Verbindungen bezüglich ihrer Füllstoffhomogenität über μ -RFA-Mappings miteinander verglichen, um ihre Eignung als Referenzmaterialien abschätzen zu können. Aus Abb. 5-17 wird deutlich, dass die Filme mit Cu (1) und Zn (7) in elementarer Form und mit Kupferphthalocyanin die schlechtesten Homogenitäten aufweisen. Für das Kupferphthalocyanin wurde aufgrund seiner theoretisch besseren Verträglichkeit bzw. Mischbarkeit mit dem strahlenhärtenden Lack eine bessere Homogenität erwartet. Im Elementverteilungsbild (11) sind jedoch Agglomerate im Mikrometer-Bereich zu erkennen. Eine deutlich bessere Füllstoffverteilung zeigen die Mischungen mit Cu₂O (2), (3) und (4) sowie ZnS (9) und (10), deren Mapping-Bilder nur eine geringe Körnigkeit aufweisen. Die

höchste Homogenität ist bei den Mischungen mit CuO (5) und ZnO (8) zu beobachten. In den Verteilungsbildern ist keine Textur zu erkennen, lediglich in den Filmen mit CuO treten durch die μ -RFA-Messung wenige Agglomerate zu Tage. Zum Vergleich wurde auch ein Mapping (6) der Probe mit 5% Cu als CuO mit einer Fläche von 15,13 x 10,97 mm aufgenommen, um die Homogenität über einen größeren Bereich abschätzen zu können. Es gehen daraus weder Inhomogenitäten in Form von Gradienten noch in Form von Partikelagglomeraten hervor.

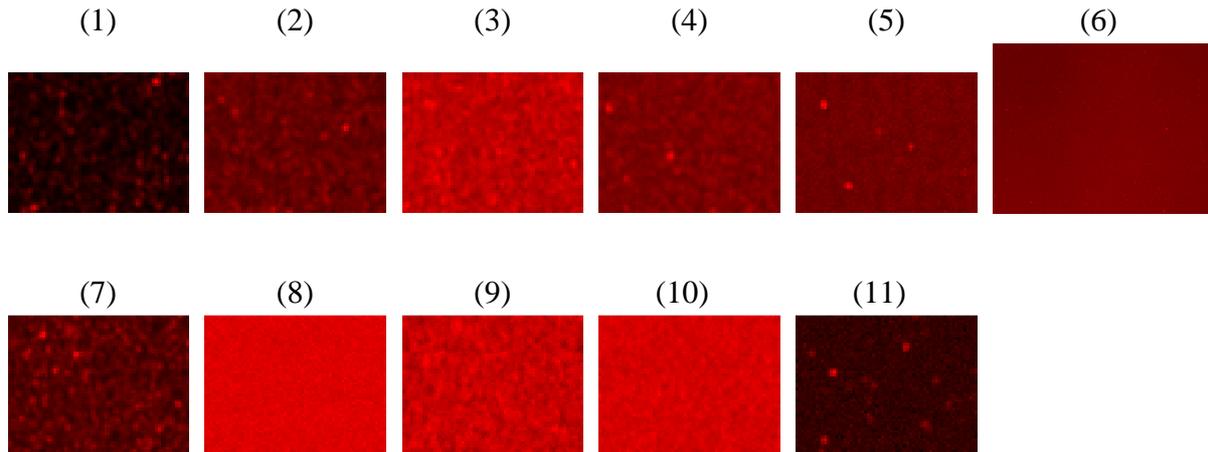


Abb. 5-17: μ -RFA-Mappings der Lackfilme mit 10% Cu + 10% Disperbyk 2009 (1), 5% Cu als Cu₂O + 10% Disperbyk 110 (2), 10% Cu als Cu₂O + 10% Disperbyk 110 (3), 20% Cu als Cu₂O + 12,5% Disperbyk 110 (4), 5% Cu als CuO + 7,5% Disperbyk 110 (5) und (6), 10% Zn + 10% Disperbyk 2155 (7), 5% Zn als ZnO + 7,5% Disperbyk 110 (8), 5% Zn als ZnS + 5% Disperbyk 110 (9), 10% Zn als ZnS + 7,5% Disperbyk 110 (10), 0,1% Cu als Kupferphthalocyanin (11), Messbereichsgröße 1,63 x 1,25 mm (bei Mapping (6) 15,13 x 10,97 mm), Messpunktabstand 25 μ m in x- und y-Richtung (bei Mapping (6) 59 und 55 μ m)

Aus den in Tabelle 5-6 angegebenen relativen Standardabweichungen der Elementverteilungsbilder geht ebenfalls die sehr gute Homogenität des Lackfilms mit ZnO hervor, mit 3% stellt sie den geringsten Wert dar. Danach folgen ZnS, CuO und Cu₂O mit relativen Standardabweichungen zwischen 4% und 9%, lediglich der Film mit 5% Cu als Cu₂O zeigt eine erhöhte Standardabweichung von 14%. Der Effekt der besseren Homogenität bei einem höheren Füllstoffanteil ist auch bei ZnS zu beobachten und damit zu erklären, dass mit steigendem Massenanteil auch der Volumenanteil des Füllstoffs in der Lackmischung steigt, denn der reine Füllstoff würde die höchste Homogenität aufweisen. Bestätigt wird auch die vergleichsweise schlechte Homogenität von Kupferphthalocyanin. Zwar nimmt es bei

einem geringen Cu-Massenanteil von nur 0,1% in der Lackmischung durch seine hohe Molmasse und seine geringe Dichte einen großen Volumenanteil ein, aber es sind relativ viele Partikelagglomerate zu beobachten. Diese konnten durch den Dispergierprozess nicht hinreichend zerkleinert werden, da die Vormischung mit dem Magnetrührer vergleichsweise ineffektiv war. Die höchste Standardabweichung zeigt das elementare Cu, denn es geht kaum Wechselwirkungen mit den polaren Makromolekülen des Acrylat-Lacks ein und lässt sich auch durch Additive schlecht stabilisieren.

In Übereinstimmung mit der optischen Beurteilung der Intensitätsverteilungsbilder lassen sich anhand des Vergleichs der relativen Standardabweichungen die Füllstoffe nach ihrer Dispersität im Lack, beginnend mit dem am inhomogensten verteilten Füllstoff Cu, ordnen:

$$\text{Cu} > \text{CuP} > \text{Zn} > \text{Cu}_2\text{O} \approx \text{ZnS} \approx \text{CuO} > \text{ZnO}$$

Tabelle 5-6: Relative Standardabweichung der Zn- und Cu-Signalintensitäten für μ -RFA-Mappings der Fläche 1,63 x 1,25 mm (groß: 15,13 x 10,97 mm) für die in den Schichtsystemen verwendeten, optimierten Lackmischungen

Mischung	rel. Standardabweichung/%
10% Cu + 10% Disperbyk 2009	52
5% Cu als Cu_2O + 10% Disperbyk 110	14
10% Cu als Cu_2O + 10% Disperbyk 110	8
20% Cu als Cu_2O + 12,5% Disperbyk 110	9
5% Cu als CuO + 7,5% Disperbyk 110	9, groß: 7
10% Zn + 10% Disperbyk 2155	23
5% Zn als ZnO + 7,5% Disperbyk 110	3
5% Zn als ZnS + 5% Disperbyk 110	8
10% Zn als ZnS + 7,5% Disperbyk 110	4
0,1% Cu als Kupferphthalocyanin	27

5.2.4 Partikelcharakterisierung mit Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop

Die Charakterisierung der Partikelgröße und -form der in Abschnitt 5.2.1 aufgeführten Füllstoffe wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten wurden die Probenträger mit Cu_2O , CuO , ZnS und ZnO mit Gold bedampft. Die metallischen Pulver konnten ohne vorherige Bedampfung untersucht werden.

Abb. 5-18 zeigt die bei 500facher Vergrößerung aufgenommenen REM-Bilder der einzelnen Füllstoffe. Die durchschnittlich größten Partikel weist das Cu-Pulver auf. Seine überwiegend sphärisch geformten Partikel liegen zu einem großen Anteil im Bereich von 10-20 μm . Beim Zn-Pulver sind einzelne Partikel mit einem Durchmesser von ca. 20 μm zu erkennen, der überwiegende Anteil der sphärischen Partikel ist jedoch kleiner als 10 μm . Sehr unregelmäßige splitterartige Partikel zeigt das Cu_2O -Pulver. Auch die Größenverteilung ist relativ breit, denn es sind sowohl sehr kleine Partikel im mittleren Nanometer-Bereich als auch Partikel mit Durchmessern von 10-20 μm zu erkennen, wobei die kleineren Partikel eher in Agglomeraten vorkommen. Eine sehr homogene Partikelgrößenverteilung weist das ZnS -Pulver auf, wobei mehrere der ca. 5 μm großen Einzelpartikeln zusammengelagert sind. Stark agglomeriert sind die Nanopulver von CuO und ZnO sowie das mit Partikelgrößen $< 5\mu\text{m}$ deklarierte Zinkoxid ReagentPlus[®]. Die teilweise über 20 μm großen Agglomerate bestehen aus Primärpartikeln im Nanometerbereich. Zwischen dem ZnO -Nanopulver und dem ZnO ReagentPlus[®] (ZnO -Mikropulver) ist auf den REM-Aufnahmen kein Unterschied zu erkennen.

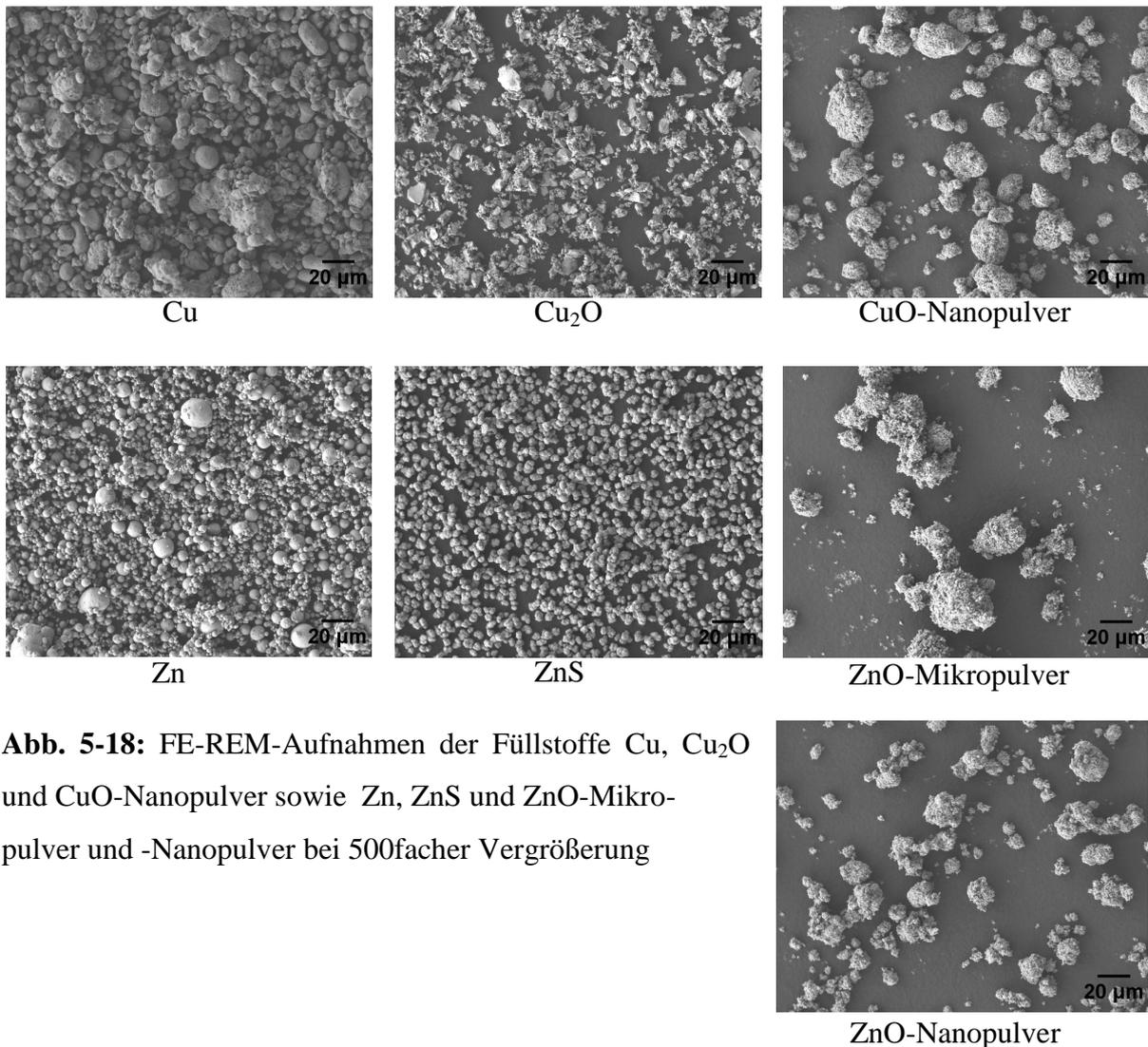


Abb. 5-18: FE-REM-Aufnahmen der Füllstoffe Cu, Cu₂O und CuO-Nanopulver sowie Zn, ZnS und ZnO-Mikropulver und -Nanopulver bei 500facher Vergrößerung

Durch die lichtmikroskopische Untersuchung der Einzelschichten aus den Lackmischungen, die unter den in Abschnitt 5.2.1 (Tabellen 5-2 und 5-3) beschriebenen Bedingungen hergestellt und mit der 50µm-Rakel auf die Prüfkarten aufgetragen wurden, sollte überprüft werden, inwieweit sich die Partikelgrößen und -formen der reinen Pulver darin widerspiegeln (Abb. 5-19). In der Lackschicht mit 5% Cu als Cu₂O sind deutlich unterschiedlich große, einzelne Partikel zu erkennen, die größten Partikel haben Durchmesser im Bereich von ca. 10 µm. Die Partikel bilden keine geschlossene Schicht in der Lackmatrix, sondern es sind kleine Zwischenräume ohne Partikel zu erkennen. Mit steigendem Füllstoffmassenanteil nimmt auch sein Volumenanteil zu, so dass sich bei 20% Cu als Cu₂O auf der Lichtmikroskop-Aufnahme eine geschlossene Verteilung der Füllstoffpartikel ergibt.

Aufgrund ihrer dunkelbraunen bis schwarzen Farbe konnte von dem Lackfilm mit 5% Cu als CuO keine aussagekräftige Aufnahme mit dem Lichtmikroskop gemacht werden.

Eine Partikelverteilung mit großen füllstofffreien Bereichen weist die Lackschicht mit 10% Cu auf, zudem liegen die Partikel teilweise agglomeriert vor. Gut zu erkennen sind die relativ großen Einzelpartikel mit einem Durchmesser im unteren Mikrometer-Bereich. Eine homogenere Verteilung zeigen dagegen die Zn-Partikel in dem Lackfilm mit 10% Zn. Die in der entsprechenden REM-Aufnahme beobachteten Partikelgrößen spiegeln sich in der Lichtmikroskop-Aufnahme des Lackfilms wider.

Eine sehr homogene Verteilung in der polymeren Matrix zeigt ZnO, denn es sind bei der verwendeten Vergrößerung keine einzelnen Partikel mehr zu erkennen. Durch die Dispergierung wurde folglich eine effektive Zerkleinerung der Füllstoffagglomerate erreicht. Die Verteilung der ZnS-Partikel im Lackfilm ist ebenfalls sehr homogen, jedoch sind deutlich die einzelnen sphärischen Partikel zu erkennen. Bei einem Anteil von 10% Zn als ZnS erscheint die Verteilung aufgrund des erhöhten Füllstoffvolumenanteils gegenüber der Lackschicht mit 5% Zn als ZnS homogener.

Insgesamt kann die Homogenität der Füllstoffverteilung von Cu₂O, Zn und ZnS anhand der Lichtmikroskop-Aufnahmen als ungefähr gleichwertig betrachtet werden. Die mit Abstand beste Homogenität weisen ZnO und CuO auf, welche aus den kleinsten Primärpartikeln bestehen. Dagegen besitzt das Cu-Pulver entsprechend seiner relativ großen Primärpartikel die inhomogenste Verteilung in der organischen Matrix. Die durchschnittlichen Partikelgrößen der eingesetzten Partikel haben folglich einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Homogenität der Füllstoffverteilung in den Lackschichten. Daneben spielt natürlich auch die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sowie zwischen Partikeln und Lackmatrix und damit die Neigung zur Dispergierbarkeit und Agglomeratbildung eine Rolle.

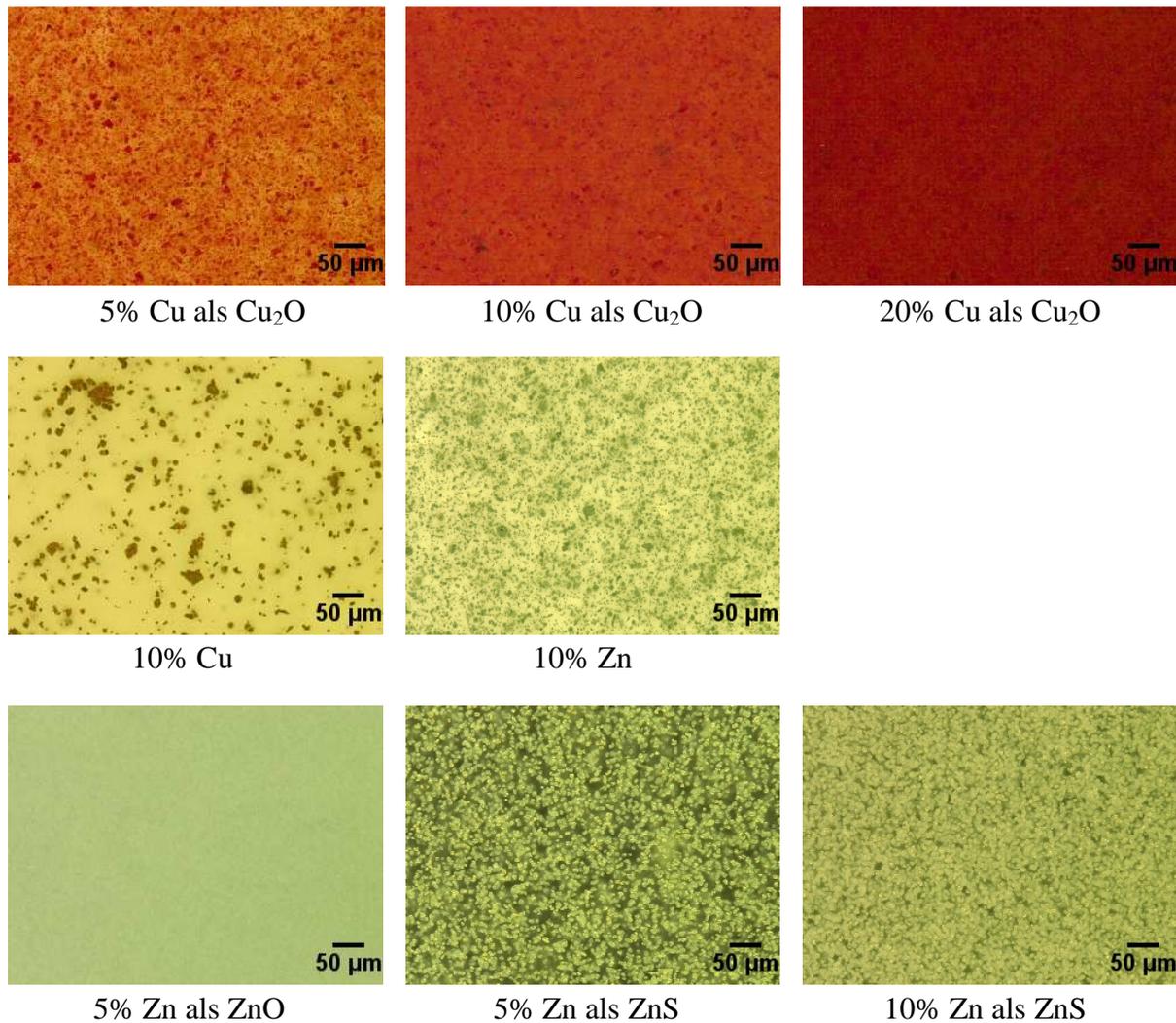


Abb. 5-19: Lichtmikroskop-Aufnahmen einzelner gerakelter Lackschichten mit unterschiedlichen Füllstoffarten und -anteilen bei 500facher Vergrößerung

5.2.5 Partikelgrößenanalyse mit Ultraschalldämpfungsspektroskopie

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen der dispergierten Füllstoffe wurden mit einigen ausgewählten Lackmischungen Messungen am Akustikspektrometer DT 1200 der Firma Dispersion Technology durchgeführt. Für die im unverdünnten Medium stattfindenden Messungen ist ein relativ großes Probenvolumen von etwa 120 ml notwendig. Der Fokus der Messungen lag auf der Partikelgrößenbestimmung in Dispersionen mit Nanopulver im Vergleich zum Mikropulver bei unterschiedlichen Dispergierbedingungen mit dem Ultraschallprozessor. Hierfür wurden Mischungen mit ca. 5% Zn als ZnO aus Nanopulver und

Mikropulver sowie 7,5% Disperbyk[®]-110 angefertigt und mit dem Ultraschallprozessor UP100H jeweils für 2,5, 5, 10 und 15 Minuten bei 100% Amplitude sowie bei 60% und 80% Amplitude für 15 Minuten dispergiert. Die 120 ml-Proben wurden in zwei Portionen von jeweils ca. 60 ml dispergiert und vor der Messung vereinigt, um die gleiche Qualität der Dispergierung zu erzielen wie in den Mischungen, die in den Schichtsystemen verarbeitet wurden, denn das Dispergierergebnis hängt, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, vom beschallten Volumen ab. Unmittelbar nach der Ultraschalldispergierung wurden die vereinigten Volumina einer Lackmischung in die Messkammer des Akustikspektrometers gefüllt und die Messung gestartet. Während der etwa 20 Minuten dauernden Schalldämpfungsmessungen mit Frequenzen von 3-100 MHz wurden die Proben mittels eines in die Messkammer integrierten Magnetrührsystems gerührt, um eine eventuelle Sedimentation des Füllstoffs zu vermeiden. Nach Beendigung einer Messung wurde die Probe aus der Kammer abgelassen und diese mehrfach mit Ethanol gespült und abschließend abgetrocknet, bevor die nächste Probe eingefüllt wurde. Für die Auswertung der Schallabschwächungskurve und die Berechnung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des in der Gerätesoftware enthaltenen Algorithmus, der die in Abschnitt erläuterten Effekte berücksichtigt, wurden nur die Frequenzen im Bereich 3-65 MHz berücksichtigt, da bei höheren Frequenzen starke Ausreißer der Schallabsorption auftraten. Die geringsten Fitfehler ergaben sich bei Annahme eines vorliegenden Struktureffekts in der Disperision z.B. durch langkettige Moleküle oder Binder. Abb. 5-20 zeigt die gemessene Schallabschwächung als Funktion der in die Probe eingekoppelten Schallfrequenz sowie die angefittete Schwächungskurve für die Dispersion mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver, die mit dem Ultraschallprozessor bei 100% Amplitude für 15 Minuten dispergiert wurde. Zusätzlich ist die intrinsische Absorption des reinen Lacks als Funktion der eingekoppelten Schallfrequenz dargestellt. Im Vergleich zu anderen Medien ist sie mit $20 \text{ dB} \cdot (\text{cm} \cdot \text{MHz})^{-1}$ bei 65 MHz relativ hoch, so liegt sie beispielsweise bei Wasser im Bereich $0,1 \text{ dB} \cdot (\text{cm} \cdot \text{MHz})^{-1}$. Die Differenz zwischen der intrinsischen Absorption des reinen Lacks und des mit ZnO gefüllten Lacks ist folglich relativ gering, woraus eine höhere Unsicherheit bei der Partikelgrößenberechnung resultieren kann.

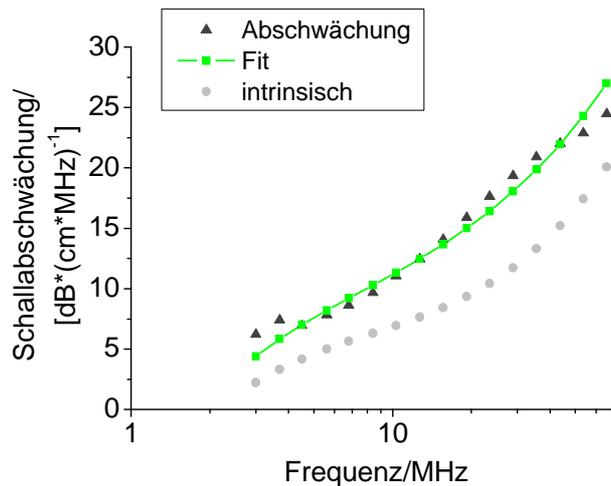


Abb. 5-20: Gemessene und angefittete Schallabschwächungskurve der Lackmischung mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver nach Ultraschalldispersion bei 100% Amplitude für 15 Minuten, zusätzlich intrinsische Absorption des reinen Lacks als Funktion der Frequenz

In Abb. 5-21 sind die aus den angefitteten Schallabschwächungskurven berechneten Partikelgrößenverteilungen auf Gewichtsbasis dargestellt. Die drei Diagramme zeigen dabei die Partikelgrößenverteilungen von ZnO-Nanopulver und ZnO-Mikropulver bei unterschiedlichen Dispergierzeiten sowie von ZnO-Mikropulver bei Variation der Schallamplitude. Beim ZnO-Mikropulver ist eine Abnahme der Partikelgrößen von 2,5 Minuten Dispergierdauer hin zu 10 Minuten zu erkennen. Bei einer Dispergierdauer von 15 Minuten nimmt die Partikelgröße entgegen der Erwartung wieder zu und ist mit dem Wert bei 5 Minuten vergleichbar. Die Breite der Verteilung nimmt von 2,5 Minuten zu 15 Minuten hin deutlich ab, das heißt nach einer Dispergierdauer von 15 Minuten ist die Partikelgröße am einheitlichsten. Anders sind die Verhältnisse beim ZnO-Nanopulver. Hier nimmt die Partikelgröße von 2,5 Minuten zu 15 Minuten hin ab, wobei sich die mittleren Partikelgrößen von 10 Minuten auf 15 Minuten nicht mehr wesentlich ändern. Allerdings wird die Verteilung von 10 Minuten zu 15 Minuten hin deutlich schmaler. Die schmalste Verteilung weist die Lackmischung nach 2,5 Minuten Dispergierdauer auf. Zu erwarten gewesen wäre theoretisch eine kontinuierliche Abnahme sowohl der mittleren Partikelgröße als auch der Breite der Verteilung mit zunehmender Dispergierdauer. Die nahe beieinander liegenden Partikelgrößenverteilungen der Lackmischungen bei 60%, 80% und 100% Amplitude sind auf einer linearen Abzisse dargestellt. Mit zunehmender Amplitude ist eine Abnahme der mittleren Partikelgröße verbunden, während die Breite der Verteilung in etwa konstant bleibt.

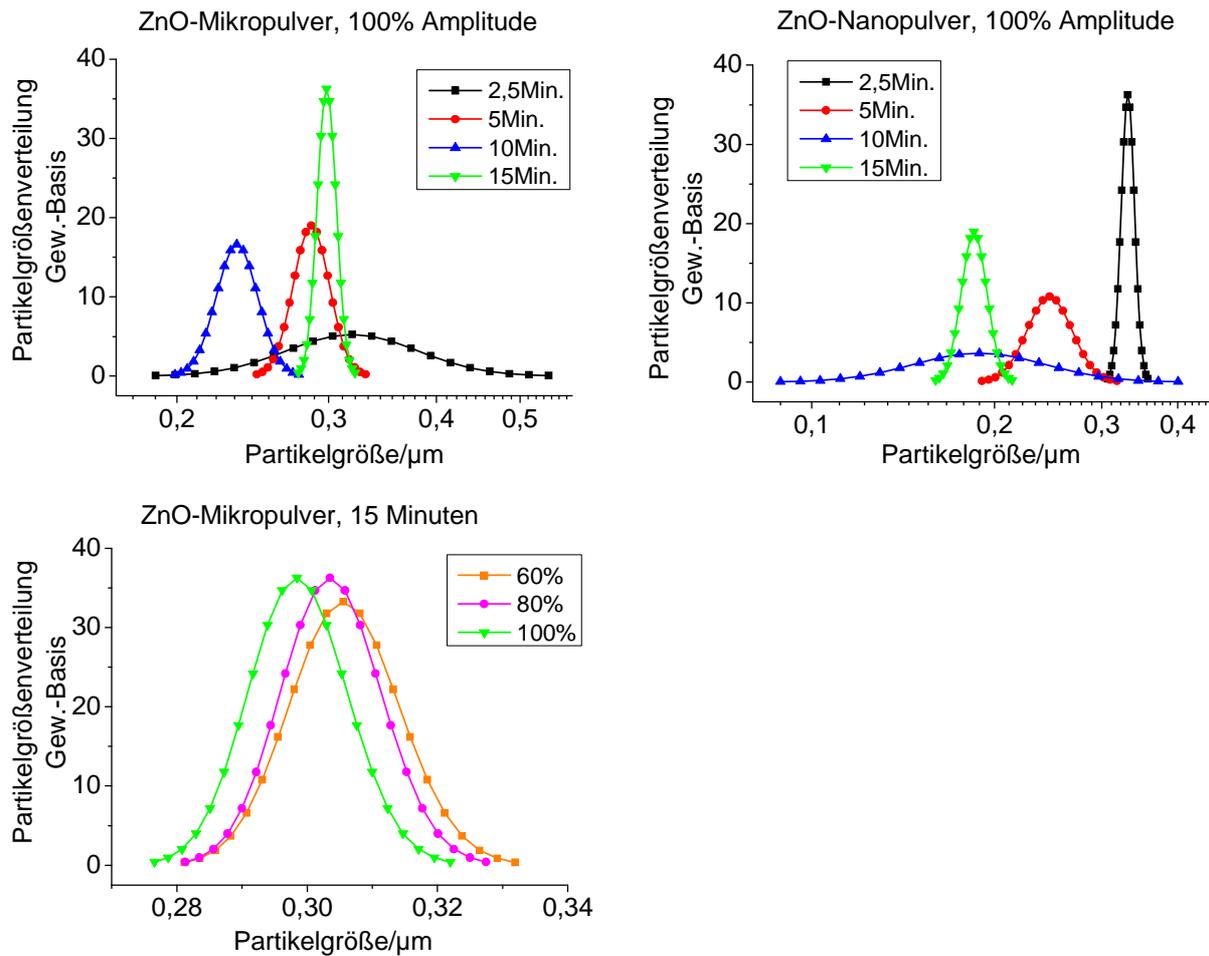


Abb. 5-21: Partikelgrößenverteilung auf Gewichts-Basis der Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO-Mikro- und Nanopulver mit 7,5% Disperbyk®-110 in Abhängigkeit der Dispergierdauer und der Amplitude nach Ultraschalldispersion

In Tabelle 5-7 werden die charakteristischen Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie die Standardabweichung des d_{50} -Werts und der Fit-Fehler angegeben. Der charakteristische Partikeldurchmesser d_Q gibt den Anteil Q in Prozent an, der kleiner ist als ein bestimmter Durchmesser. So gibt z.B. der d_{10} -Wert die Partikelgröße an, für 10% der Menge der Partikel (hier bezogen auf die Masse) feiner sind.

Tabelle 5-7: Charakteristische Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} der mit Ultraschall dispergierten Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO

Lackmischung	$d_{50}/\mu\text{m}$	Standardabweichung ¹	Fit-Fehler/%	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
2,5 Min. ZnO-Mikropulver	0,32	0,076	3,9	0,259	0,394
5 Min. ZnO-Mikropulver	0,286	0,021	8,9	0,27	0,303
10 Min. ZnO-Mikropulver	0,235	0,024	5,9	0,22	0,251
15 Min. ZnO-Mikropulver	0,298	0,011	6,3	0,289	0,308
60% ZnO-Mikropulver	0,306	0,012	4,8	0,296	0,316
80% ZnO-Mikropulver	0,304	0,011	4,4	0,294	0,313
2,5 Min. ZnO-Nanopulver	0,331	0,011	7,2	0,321	0,341
5 Min. ZnO-Nanopulver	0,246	0,037	5,1	0,222	0,273
10 Min. ZnO-Nanopulver	0,189	0,109	5,7	0,14	0,255
15 Min. ZnO-Nanopulver	0,185	0,021	5,5	0,175	0,196

¹Standardabweichung = $\log(d_{84}/d_{50})$

Die mittleren Partikeldurchmesser d_{50} geben die bereits oben beschriebenen Beobachtungen aus Abb. 5-21 wieder. Ein Vergleich zwischen Mikro- und Nanopulver zeigt, dass sich die Partikelgrößen zu Beginn der Dispergierung nach 2,5 Minuten und 5 Minuten kaum voneinander unterscheiden. Erst nach 10 Minuten treten Unterschiede zwischen Mikro- und Nanopulver auf, sie betragen zwischen 45 und 115 nm. Für die Verwendung der aus den Lackmischungen hergestellten Schichtsysteme in der 3D μ -XANES machen sich Unterschiede der Partikelgrößen von unter 100 nm kaum bemerkbar, da die räumliche Auflösung der Methode eine Größenordnung darüber liegt. Die Standardabweichungen sind relativ gering, sie stellen ein Maß für die Breite der Verteilung und damit für die Einheitlichkeit der Partikelgrößen dar. Sie nimmt bei den Dispersionen von ZnO-Mikropulver bei 2,5 Minuten und ZnO-Nanopulver bei 10 Minuten entsprechend der Breite der Partikelgrößenverteilungen die höchsten Werte ein. Den größten d_{90} -Wert weist die Lackmischung mit ZnO-Mikropulver bei 2,5 Minuten auf, bei ihr sind 90% der Partikel kleiner als ca. 400 nm. Darüberhinaus spiegeln die d_{10} - und die d_{90} -Werte die gleichen Verhältnisse wieder wie die d_{50} -Werte. Mit 3,9-8,9% liegen die Fit-Fehler der Schalldämpfungskurven in einem akzeptablen Bereich.

Insgesamt geht aus den Ultraschalldämpfungsmessungen hervor, dass zwischen ZnO-Mikro- und Nanopulver bezüglich der Partikelgrößenverteilung keine für die spätere Verwendung in

der 3D μ -RFA oder 3D μ -XANES wesentlichen Unterschiede bestehen. Es kann daher für die Herstellung der Schichtsysteme das preisgünstigere ZnO-Mikropulver verwendet werden.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss allerdings berücksichtigt werden, dass durch die Akustikspektrometrie bei lockeren Flockulaten die Einzelpartikelgrößen erfasst werden, nur bei starken Agglomeraten wird die Größe der Teilchenanhäufung gemessen (Tabelle 5-9). Die Stärke dieses Effekts lässt sich aus den Werten in Tabelle 5-7 nicht abschätzen, es ist daher durchaus möglich, dass in einigen Dispersionen größere lockere Agglomerate enthalten sind, die durch die Akustikspektrometrie nicht erfasst werden können. Um eventuell enthaltene, größere Agglomerate in den Lackdispersionen nachweisen zu können, wurden die Proben zusätzlich mit statischer Lichtstreuung (SLS) untersucht. Mit dieser Technik werden sowohl lockere als auch feste Agglomerate mit ihrer gesamten Größe detektiert. Zudem sollten die teilweise unerwarteten mittleren Partikelgrößen bei unterschiedlichen Dispergierzeiten überprüft werden. Das Ziel der zusätzlichen Messungen mit SLS ist der Vergleich der Ergebnisse mit der Akustikspektrometrie und eine abschließende Einschätzung, welche der auf unterschiedlichen physikalischen Grundlagen beruhenden Methoden für die Charakterisierung der Lackdispersionen im Labormaßstab als besser geeignet erscheint.

5.2.6 Partikelgrößenanalyse mit statischer Lichtstreuung

Zusätzlich zu der in unverdünntem Medium stattfindenden Ultraschalldämpfungsspektroskopie wurden zur Partikelgrößenbestimmung Messungen mittels statischer Lichtstreuung durchgeführt. Die Kontrolle der Partikelgrößen in Abhängigkeit von Dispergierdauer und Schallamplitude bei der Ultraschalldispergierung erfolgte anhand der Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO mit statischer Lichtstreuung in Zusammenarbeit mit der Firma Sympatec unter Nutzung des Laserbeugungsgeräts Helos. Als Behälter zur Durchmischung der Probe während der Messung diente der Dispergieraufsatz Cuvette CUV-50ml/US. Er besteht aus einer 50 ml-Küvette aus optischem Glas und ist mit einem softwaregesteuerten Magnetprüher ausgestattet. Außerdem kann eine integrierte Ultraschallsonotrode aus Titan mit einer Leistung von 0-60 W in die Probe abgesenkt werden, um eine Flockulation der Partikel während der Messung zu verhindern oder bereits vorhandene Agglomerate wieder aufzulösen. Durchgeführt wurden die Messungen mit dem Messbereichsmodul R2, welches Partikel mit Durchmessern von 0,25-87,5 μm (Brennweite

50 mm) erfasst. Für die Messungen wurden Mischungen mit 5% Zn als ZnO aus Nanopulver und Mikropulver sowie 7,5% Disperbyk[®]-110 angefertigt und mit dem Ultraschallprozessor UP100H jeweils für 2,5; 5; 10 und 15 Minuten bei 100% Amplitude sowie bei 60% und 80% Amplitude für 15 Minuten dispergiert.

Da die Lackmischungen für die Messungen mit der statischen Lichtstreuung zu wenig lichtdurchlässig waren, mussten sie mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt werden. Zu diesem Zweck wurden in der Küvette ca. 50 ml Ethanol vorgelegt und mit einer Pipette tropfenweise die frisch dispergierte Lackmischung hinzugefügt bis eine für die Analyse ausreichende optische Konzentration der Partikel von ca. 60% erreicht wurde. Die optische Konzentration c_{opt} ist ein Maß für den Volumenstrom der Partikel durch die Messzone. Sie ist definiert als das Verhältnis aus der von den Partikeln verursachten Lichtschwächung im Zentrum des Detektors und der Ausgangsintensität I_0 ohne Partikel im Messvolumen. Dabei ist I_p die Lichtintensität mit Partikeln im Strahlengang.

$$c_{opt} = \frac{I_0 - I_p}{I_0} \quad (12)$$

Jede Probe wurde bei einer Messdauer von 10 s jeweils dreimal gemessen und aus den erhaltenen Beugungsmustern über die Fraunhofer-Theorie die Partikelgrößenverteilungen berechnet. Während den Messungen wurden die ethanolischen Messlösungen mit dem integrierten Magnetprüher bei 1000 U/min gerührt, um dem Sedimentieren der Partikel vorzubeugen. In Abb. 5-22 sind die aus den drei Einzelmessungen nach der Fraunhofer-Theorie berechneten, gemittelten Partikelgrößenverteilungen von ZnO-Nanopulver und -Mikropulver bei unterschiedlichen Dispergierzeiten und -amplituden als Verteilungsdichtekurven $q_{3,lg}$ dargestellt. Diese Art der Darstellung der Messergebnisse ist konform mit ISO 13320. Die Verteilungsdichtekurve $q_r(x_m)$ mit x_m als der Partikelgröße bezogen auf die Mitte des betrachteten Partikelgrößenintervalls gibt den Mengenanteil einer Klasse bezogen auf die Klassenbreite wieder. Dabei gibt der Index r die Mengenart an, im vorliegenden Fall ist $r = 3$, d.h. der Mengenanteil der Partikel bezieht sich auf das Volumen. Daneben existieren die Mengenarten Anzahl, Länge, Fläche und Masse. Häufig wird anstelle von $q_r(x_m)$ die logarithmische Verteilungsdichte $q_r^*(x_{m,lg})$, kurz $q_{r,lg}$, mit linear geteilter Ordinate und logarithmisch geteilter Abszisse für die graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung gewählt.

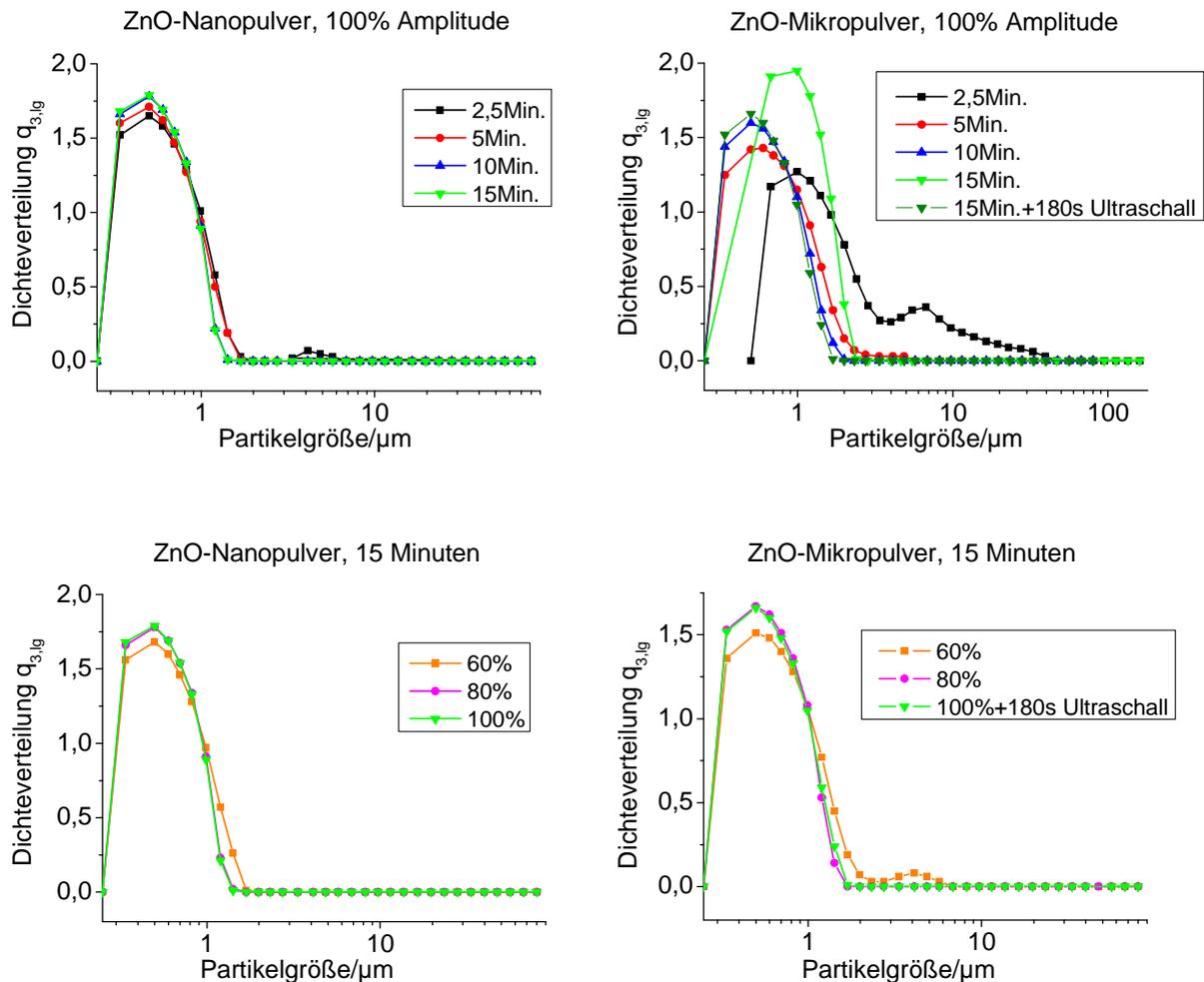


Abb. 5-22: Verteilungsdichtekurven $q_{3,lg}$ aus Messungen der statischen Lichtstreuung der Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO-Nanopulver und -Mikropulver nach Ultraschall-dispergierung bei unterschiedlichen Zeiten und Amplituden (Messungen in Zusammenarbeit mit der Firma Sympatec GmbH am Gerät Helos)

Beim ZnO-Nanopulver unterscheiden sich die Verteilungsdichtekurven bei den getesteten Dispergierzeiten wenig. So sind die Verteilungen nach 10 und 15 Minuten Ultraschall-dispergierung fast deckungsgleich. Die nach einer Dispergierdauer von 2,5 Minuten auftretende bimodale Verteilung zeigt einen Grobgutanteil in der Lackmischung im Bereich von ca. 3 μm . Diese größeren Partikelagglomerate verschwinden erst bei einer höheren Dispergierdauer. Sehr deutlich sind die Unterschiede der Verteilungsdichtekurven des ZnO-Mikropulvers bei verschiedenen Dispergierzeiten. Von 2,5 Minuten zu 15 (+ 180 s Ultraschall) Minuten hin nehmen die Partikelgrößen kontinuierlich ab. Die bei 2,5 Minuten vorhandene Grobgutschulter verschwindet auch hier bei höherer Dispergierdauer. Ein

scheinbarer Anstieg der Partikelgrößen bei 15 Minuten ist auf die Reagglomeration oder Flockulation der dispergierten Partikel zurückzuführen. Wird die Ethanol-Suspension mit der Probe kurz vor der Messung für 180 s durch die im Cuvette-Aufsatz integrierte Sonotrode mit Ultraschall behandelt, verschieben sich die Partikelgrößen wieder zu kleineren Werten. Die Differenz zwischen den Verteilungsdichtekurven nach 10 und 15 Minuten Dispergierdauer ist sehr gering. Bei Variation der Ultraschallamplitude ergeben sich für das ZnO-Nanopulver nur kleine Differenzen der Verteilungsdichtekurven. Die erreichten Partikelgrößen sind für 80% und 100% Amplitude annähernd gleich, während die Verteilung für 60% Amplitude geringfügig breiter ausfällt. Etwas deutlicher sind die Unterschiede wiederum beim ZnO-Mikropulver. Eine bei 60% Amplitude auftretende Grobgutschulter im Bereich von etwa 3 μm kann durch Steigerung der Amplitude auf 80% entfernt werden. Durch eine weitere Steigerung der Ultraschallamplitude auf 100% ist mit statischer Lichtstreuung keine Verbesserung hinsichtlich der Partikelgrößen zu detektieren.

In Tabelle 5-8 sind die Werte für die charakteristischen Partikeldurchmesser in den Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO unter verschiedenen Dispergierbedingungen angegeben, wobei die Mischungen unter Einbeziehung des veränderten Dispergierparameters aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Kurzbezeichnungen versehen wurden. Die Durchmesser x_{10} , x_{50} , x_{90} und x_{99} geben die Partikelgröße an, für die 10%, 50%, 90% bzw. 99% der Menge feiner sind. Durch die charakteristischen Partikeldurchmesser werden die bereits beschriebenen Tendenzen aus Abb. 5-22 bestätigt. Die mittleren Partikeldurchmesser x_{50} nehmen von 2,5 zu 10 Minuten hin ab und bleiben bei einer Steigerung auf 15 Minuten Dispergierdauer konstant, sie erreichen mittlere Durchmesser von ca. 500 nm. Aus den Messungen geht zudem hervor, dass 10% der Partikel (bezogen auf die Mengengröße Volumen) kleiner sind als 300 nm. In Wirklichkeit sind die x_{10} - und die x_{50} -Werte wahrscheinlich noch geringer, denn mit dem verwendeten Messbereichsmodul R2 werden nur Partikel $> 0,25 \mu\text{m}$ erfasst. Durch die Verwendung des Messbereichsmoduls R1, welcher die Detektion von Partikeln mit 0,1-35 μm Durchmesser erlaubt, könnte der Messbereich nach unten erweitert werden.

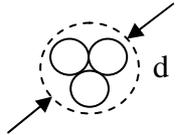
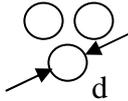
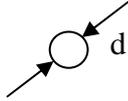
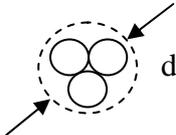
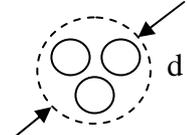
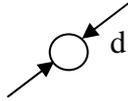
Tabelle 5-8: Mit statischer Lichtstreuung ermittelte charakteristische Partikeldurchmesser der Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO-Nanopulver und -Mikropulver nach Ultraschalldispersion bei unterschiedlichen Zeiten und Amplituden (Messungen in Zusammenarbeit mit der Firma Sympatec GmbH am Gerät Helos)

Lackmischung	$x_{10}/\mu\text{m}$	$x_{50}/\mu\text{m}$	$x_{90}/\mu\text{m}$	$x_{99}/\mu\text{m}$
2,5 Min. Mikro	0,63	1,31	7,64	27,23
5 Min. Mikro	0,31	0,61	1,30	2,57
10 Min. Mikro	0,30	0,54	1,07	1,55
15 Min. Mikro	0,30	0,53	1,02	1,42
60% Mikro	0,31	0,57	1,22	4,12
80% Mikro	0,30	0,52	0,99	1,34
2,5 Min. Nano	0,30	0,53	1,04	3,91
5 Min. Nano	0,30	0,51	0,98	1,39
10 Min. Nano	0,30	0,50	0,90	1,18
15 Min. Nano	0,30	0,50	0,89	1,17
60% Nano	0,30	0,52	1,01	1,43
80% Nano	0,30	0,50	0,90	1,19

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit von Dispergierdauer und Ultraschallamplitude stellte sich eine Dispergierdauer von 15 Minuten bei 100% Schallamplitude als am besten geeignet heraus. Die mittleren Partikelgrößen nehmen unter diesen Bedingungen die geringsten Werte ein. Eine weitere Verlängerung der Dispergierdauer auf 20 Minuten oder mehr würde vermutlich keine nennenswerte Verringerung der Partikelgrößen bewirken, denn selbst nach 10 Minuten werden annähernd so geringe mittlere Partikelgrößen wie nach 15 Minuten erreicht. Im Vergleich zu den mit Ultraschalldämpfungsspektroskopie gemessenen mittleren Partikeldurchmessern liefert die statische Lichtstreuung im Allgemeinen etwas größere mittlere Durchmesser. Die Abweichung kann daher rühren, dass bei der Ultraschalldämpfungsspektroskopie in schwachen Agglomeraten die Größe der isolierten Teilchen erfasst wird, während bei der Laserlichtstreuung der Durchmesser des schwachen Agglomerats gemessen wird (Tabelle 5-9). Außerdem kann die im Lack vorliegende Partikelgröße durch die Verdünnung mit Ethanol bei der statischen Laserlichtstreuung beeinflusst werden, da sich damit die Polarität des Mediums und die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem flüssigen Medium

und den dispergierten Partikeln sowie die Konzentration des Füllstoffs ändern. Bei der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist die Messung im unverdünnten Medium möglich, so dass die originalen Partikelagglomerate erhalten bleiben. Für eine routinemäßige Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im hier vorliegenden Labormaßstab ist die statische Lichtstreuung dennoch besser geeignet als die Ultraschalldämpfungsspektroskopie, da für die Messung nur sehr kleine Probenvolumina erforderlich sind. Bei der Ultraschalldämpfungsspektroskopie sind dagegen größere Probenvolumina von ca. 120 ml nötig. Zudem ist die höher viskose Lackmatrix mit relativ hohen Fehlern beim Fit der rekonstruierten an die gemessene Schalldämpfungskurve behaftet.

Tabelle 5-9: Erfassung unterschiedlicher Durchmesser d bei Ultraschalldämpfungsspektroskopie und Laserlichtstreuung (Quantachrome GmbH & Co. KG, 2009)

Methode	starkes Agglomerat	schwaches Agglomerat	isoliertes Teilchen
Ultraschalldämpfung			
Lichtstreuung			

Insgesamt geht aus den Messungen der nur geringe Unterschied in den Partikelgrößen von ZnO-Mikro- und Nanopulver unter optimalen Dispergierbedingungen hervor. Nach 15 Minuten Dispergierdauer bei 100% Schallamplitude beträgt der mittlere Partikeldurchmesser x_{50} vom ZnO-Nanopulver $0,50 \mu\text{m}$ und vom ZnO-Mikropulver $0,53 \mu\text{m}$. Als Füllstoff in den Lackmischungen für die polymeren Schichtsysteme kann daher das kostengünstigere ZnO-Mikropulver verwendet werden. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit derjenigen aus der Ultraschalldämpfungsspektroskopie.

Zusätzlich zur Kontrolle der Partikelgrößen in Abhängigkeit von den Dispergierbedingungen anhand der Lackmischungen mit ZnO sollten auch die Lackmischungen mit den anderen Füllstoffen in Hinsicht auf ihre Partikelgröße untersucht werden. Da das Gerät Helos der

Firma Sympatec zeitlich begrenzt zur Verfügung stand, wurden die weiteren Messungen durch die Firma Malvern durchgeführt. Die Untersuchungen der Lackmischungen mit CuO, Cu₂O, ZnO und ZnS erfolgten mit statischer Lichtstreuung am Mastersizer 2000. Zuvor wurden die Lackmischungen unter optimalen Bedingungen (Tabelle 5-3) mit dem Ultraschallprozessor UP100H dispergiert. Da die Proben nicht direkt nach der Ultraschalldispergierung gemessen werden konnten, wurden die Proben mit einem Schüttler aufgemischt und anschließend zur Redispergierung in ein Ultraschallbad gestellt. Die Entnahme von Teilproben für die Analyse erfolgte mit einer Pipette während des laufenden Betriebs des Ultraschallbads. Bei der späteren Interpretation der Ergebnisse muss daher berücksichtigt werden, dass die Redispergierung der Proben nicht unter originalen Bedingungen stattfand.

Bei der Messung der statischen Lichtstreuung mit dem Mastersizer 2000 wurde wie bei den Messungen mit dem Gerät Helos verfahren. In einer Küvette wurde Ethanol vorgelegt und die Lackmischung tropfenweise hinzugegeben bis eine angemessene optische Konzentration der Partikel erreicht wurde. Während der Messung wurde die Suspension in der Küvette mit einem integrierten Magnetrührersystem gerührt, um einer eventuellen Sedimentation vorzubeugen. Im Gegensatz zum Helos besitzt der Mastersizer 2000 durch ein anderes Linsensystem einen großen dynamischen Bereich, so dass Partikel von 0,02-2000 µm mit der gleichen Gerätekonfiguration gemessen werden können. In Abb. 5-23 sind die Partikelgrößenverteilungen der Proben mit 5% Cu als CuO, 10% Cu als Cu₂O, 5% Zn als ZnO und 5% Zn als ZnS dargestellt. Die Berechnung erfolgte – anders als beim Gerät Helos – mit Hilfe der im Mastersizer 2000 grundsätzlich angewendeten Mie-Theorie.

Aus den Partikelgrößenverteilungen der Lackmischungen mit den verschiedenen Füllstoffen wird deutlich, dass die Mischungen mit CuO-Nanopulver und ZnO-Mikropulver die feinsten Partikel aufweisen. Dagegen liegen die Maxima der Partikelgrößenverteilungen von Cu₂O und ZnS in etwa eine Größenordnung höher. Die Verteilung des Lacks mit ZnO besitzt eine Grobgutschulter, während beim Cu₂O eine Verbreiterung der Verteilung zu kleineren Partikelgrößen hin zu beobachten ist. Die gleichmäßigsten Partikel liegen in der Probe mit ZnS vor. Diese Messergebnisse spiegeln somit die auf den REM-Bildern beobachteten Partikelgrößen der Füllstoffe vor der Einmischung in den Lack wider.

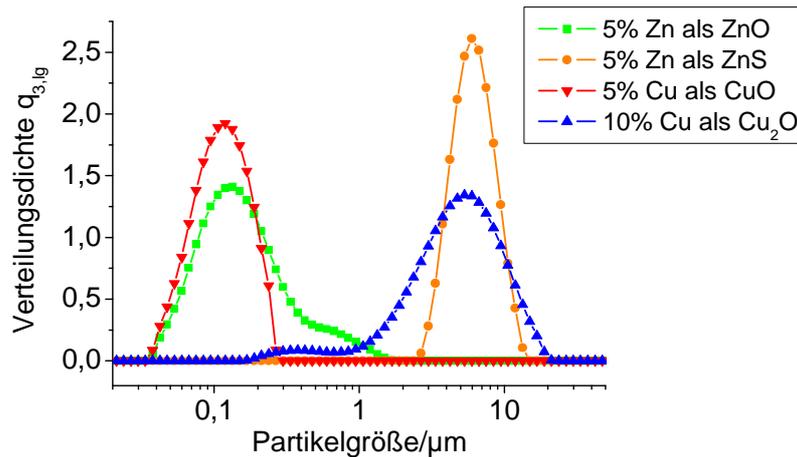


Abb. 5-23: Verteilungsdichtekurven $q_{3,lg}$ aus Messungen der statischen Lichtstreuung der Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver, 5% Zn als ZnS, 10% Cu als Cu_2O und 5% Cu als CuO-Nanopulver nach Ultraschalldispersion (Messungen durch Firma Malvern Instruments Ltd. am Gerät Mastersizer 2000)

Tabelle 5-10 zeigt die charakteristischen Partikeldurchmesser x_{10} , x_{50} und x_{90} für die vier Füllstoffe. Demnach sind die CuO-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 112 nm erwartungsgemäß am kleinsten, denn CuO wurde als einziger Füllstoff als Nanopulver eingesetzt. Nur geringfügig höher ist die Partikelgröße vom ZnO-Mikropulver in der Dispersion, allerdings wird mit dem x_{90} -Wert von 434 nm im Vergleich zu 192 nm beim CuO ein gewisser Grobpartikelanteil in der Probe deutlich. Die mittleren Partikeldurchmesser der Proben mit ZnS und Cu_2O liegen bei ca. 5-6 μm . Für die spätere Anwendung der entsprechenden Lackmischungen in Schichtreferenzmaterialien für die 3D μ -XANES können diese Durchmesser gepaart mit einer eventuell inhomogenen Verteilung der Füllstoffpartikel problematisch werden. Ein Vergleich der mit dem Helos und dem Mastersizer 2000 ermittelten Partikelgrößen der Probe mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver liefert recht unterschiedliche Werte. Während mit dem Helos ein mittlerer Partikeldurchmesser von 530 nm gemessen wurde, beträgt er beim Mastersizer 2000 145 nm. Der sicherlich wichtigste Grund für diese Abweichung liegt in den auf unterschiedlichen Modellen beruhenden Auswertungen. Beim Helos wurde für die Berechnung der Partikelgrößenverteilung aufgrund der unzureichenden Kenntnis der optischen Eigenschaften der streuenden Partikel die Fraunhofer-Theorie herangezogen, die im Nanometer-Bereich weniger präzise Ergebnisse liefert. Außerdem war durch die Verwendung des Messbereichsmoduls R2 die messbare

Partikelgröße auf minimal 250 nm begrenzt. Hingegen wurde beim Mastersizer 2000 unter Zuhilfenahme einer Datenbank mit den optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien die Berechnung der Partikelgrößenverteilungen mit der Mie-Theorie durchgeführt, welche für Partikelgrößen $< 50 \mu\text{m}$ im Allgemeinen zu bevorzugen ist.

Tabelle 5-10: Mit statischer Lichtstreuung ermittelte charakteristische Partikeldurchmesser der Lackmischungen mit ZnO, ZnS, Cu₂O und CuO nach Ultraschalldispersion (Messungen durch Firma Malvern Instruments Ltd. am Gerät Mastersizer 2000)

Lackmischung	$x_{10}/\mu\text{m}$	$x_{50}/\mu\text{m}$	$x_{90}/\mu\text{m}$
5% Zn als ZnO	0,068	0,145	0,434
5% Zn als ZnS	3,964	6,076	9,375
10% Cu als Cu ₂ O	1,691	4,860	10,679
5% Cu als CuO	0,061	0,112	0,192

5.2.7 Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop

Die mit dem Digitalmikroskop VHX-600 der Firma Keyence aufgenommenen Bilder der Schichtquerschnitte und die folgende Ausmessung der Schichtdicken hatten unterschiedliche Ziele. Sie dienten nicht nur zur Bestimmung der Schichtdicken in den Modellen 1-14 und somit als Vergleichs- und Referenzwerte für die 3D μ -RFA- und die 3D μ -XANES-Messungen sondern wurden bereits bei der Entwicklung des Schichtherstellungsverfahrens zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur der Lackmischungen und der Ziehgeschwindigkeit beim Rakeln auf die Schichtdicke eingesetzt. Zudem wurden mit Hilfe der Lichtmikroskopaufnahmen die Unterschiede zwischen den manuell und automatisch erzeugten Schichten untersucht. Für die Aufnahme der Lichtmikroskopbilder von Modell 1-14 wurden entsprechende Probenstücke von ca. 1,5 x 1,5 cm Fläche in ein Epoxidharz (Buehler EpoThin Harz + EpoThin Härter) eingebettet, die ausgehärteten Körper mit dem Präzisionstrenner IsoMet 1000 der Firma Buehler durch eine Diamanttrennscheibe senkrecht zum Schichtaufbau zerteilt und die Schnittflächen anschließend mit einem Schleif-/Poliergerät (Buehler Phoenix Beta, Automatikaufsatz Vector) glatt geschliffen und poliert. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen werden in Abschnitt 5.3.1 im direkten Vergleich zu den Untersuchungen mit 3D μ -RFA präsentiert.

Zur Untersuchung der Herstellungsparameter Temperatur, Ziehgeschwindigkeit und Aufziehmethode (manuell/automatisch) wurden einzelne Schichten aus zumeist reinem Lack gerakelt. Auf die zeit- und materialaufwändige Probenpräparation des Einbettens mit anschließendem Sägen und Polieren wurde hier verzichtet, stattdessen wurde mit einer Rasierklinge ein Probenquerschnitt erzeugt, der mit Laborblasebalg und fusselfreien Labortüchern von Staub befreit wurde. Die Messungen erfolgten an drei Stellen der beschichteten DIN A5-Prüfkarte im oberen, mittleren und unteren Bereich der Karte. Auf diese Weise konnte gleichzeitig die Konstanz der Schichtdicken überprüft werden.

Während der Dispergierung mit dem Ultraschallprozessor steigt die Temperatur des Lacks auf bis zu 70°C an, womit sich die Viskosität des Lacks verringert und sich seine Fließfähigkeit verändert. Um einen eventuellen Einfluss der Temperatur auf die Dicke der durch Rakeln erzeugten Schichten zu untersuchen, wurde der reine Lack mit einer Heizplatte unter Rühren langsam auf 70°C erwärmt und bei 20°C (Raumtemperatur), 30°C, 40°C, 50°C, 60°C und 70°C mit einer Pipette Proben entnommen und unverzüglich mit den Rakeln von BYK (25µm und 50 µm) durch das automatische Filmaufziehgerät mit einer Ziehgeschwindigkeit von 50 mm/s auf die Prüfkarten aufgetragen. Abb. 5-24 zeigt die lichtmikroskopisch an drei unterschiedlichen Positionen auf einer Prüfkarte ausgemessenen Schichtdicken mit den Standardabweichungen als Fehlerbalken.

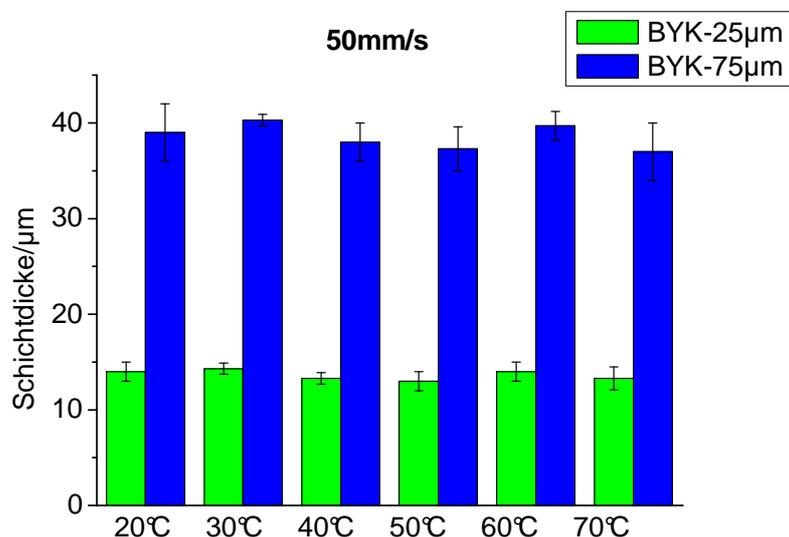


Abb. 5-24: Dicken der gerakelten Lackschichten bei unterschiedlichen Lacktemperaturen

Bei beiden Rakeln ist keine Abhängigkeit der Filmdicken von der Temperatur des Lacks nachzuweisen. Zwar ergeben sich bei unterschiedlichen Temperaturen geringfügig

unterschiedliche Schichtdicken, aber es ist kein Zusammenhang mit der Lacktemperatur zu erkennen. Bei der 25 μm -Rakel unterscheiden sich die mittleren Schichtdicken bei verschiedenen Temperaturen um maximal 1 μm und bei der 50 μm -Rakel um 3 μm . Die Standardabweichungen der Dicken innerhalb eines Films liegen für die 25 μm -Rakel bei maximal 1,5 μm und für die 50 μm -Rakel bei 2,3 μm . Man kann daher von einer guten Reproduzierbarkeit der Schichtdicken sprechen. Auffällig ist lediglich die große Abweichung von 40-50% zwischen den erreichten Schichtdicken und den theoretisch vom Hersteller angegebenen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Herstellerangaben 25 μm und 50 μm auf die Nassfilmdicken beziehen, der bei der Aushärtung des Lackfilms auftretende Schrumpf wird nicht berücksichtigt, denn sein Ausmaß ist abhängig vom verwendeten Bindemittelsystem.

Untersucht wurde auch die Abhängigkeit der Schichtdicken des Lacks von der Ziehgeschwindigkeit der Rakel. Für diesen Zweck wurden mit dem automatischen Filmaufziehgerät vier verschiedene Ziehgeschwindigkeiten getestet. Zum Vergleich wurden auch einzelne Schichten manuell hergestellt, wobei auf eine möglichst konstante Ziehgeschwindigkeit geachtet wurde, die in der Größenordnung von 50 mm/s lag. Abb. 5-25 stellt die lichtmikroskopisch ausgemessenen Schichtdicken der verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten und -methoden gegenüber. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der an drei verschiedenen Stellen der Prüfkarte gemessenen Schichtdicken.

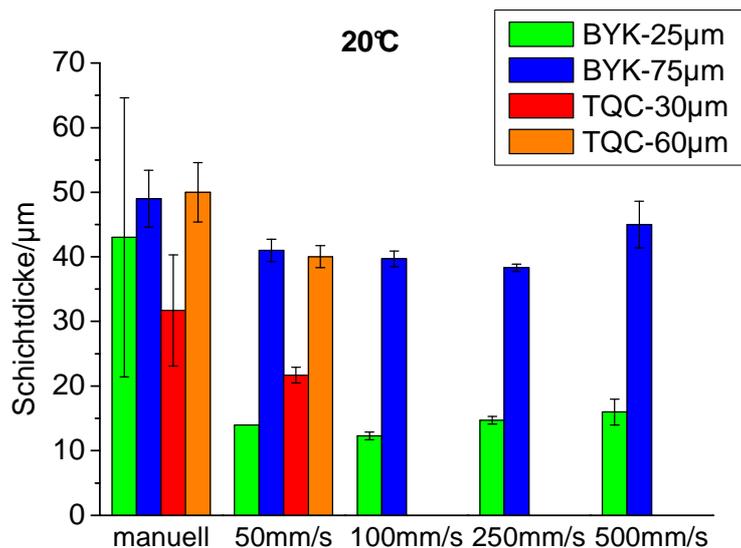


Abb. 5-25: Dicken der gerakelten Lackschichten bei unterschiedlichen Aufziehgeschwindigkeiten

Mit den Rakeln von BYK wurden vier Ziehgeschwindigkeiten mit dem Filmaufziehgerät sowie die manuelle Applikation getestet. Bei der automatischen Applikation ist von 50 mm/s zu 100 mm/s (BYK-25 μm) bzw. zu 250 mm/s (BYK-75 μm) hin zunächst eine Abnahme der mittleren Schichtdicken zu beobachten, bevor sie bei 500 mm/s wieder ansteigen und mit 16 μm und 45 μm die höchsten Werte erreichen. Die Standardabweichungen von maximal 3 μm bei gleicher Aufziehgeschwindigkeit spiegeln die Konstanz der Schichtdicken wider, wobei sich die höchsten Abweichungen bei 500 mm/s ergeben. Außerdem treten bei 500 mm/s im Gegensatz zu den anderen Aufziehgeschwindigkeiten Filmstörungen in Form von Rillen auf, die auf eine mangelhafte Benetzung der Rakel mit dem Lack zurückzuführen sind. Vergleicht man die Schichtdicken bei den vier unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten miteinander, ergeben sich Standardabweichungen von weniger als 2 μm für die Rakel BYK-25 μm und weniger als 3 μm für die Rakel BYK-75 μm . Insgesamt zeigen die in dieser Versuchsreihe ermittelten Werte die gute Reproduzierbarkeit der Schichtdicken beim Rakeln mit dem automatischen Filmaufziehgerät. Im Kontrast hierzu stehen die Ergebnisse der manuellen Filmapplikation. Zum einen sind die erreichten Schichtdicken sowohl mit den Rakeln von BYK als auch von TQC deutlich größer als bei automatischer Applikation, zum anderen fallen aber die Unterschiede zwischen BYK-25 μm und BYK-75 μm deutlich geringer aus als erwartet, denn es werden Schichtdicken von 43 μm und 49 μm erreicht. Unabhängig von der Marke der Rakel ergeben sich bei manueller Applikation hohe Standardabweichungen der mittleren Schichtdicken von bis zu 50%. Die Ursache hierfür liegt in der ungleichmäßigen Ziehgeschwindigkeit und dem variierenden Andruck der Rakel auf die Prüfkarte durch den Anwender.

Die Untersuchung der Schichtdicke bei unterschiedlichen Lacktemperaturen und Ziehgeschwindigkeiten wurde mit reinem ungefülltem Lack durchgeführt. Um einen eventuellen Einfluss der Füllstoffe auf die Schichtdicken zu untersuchen, wurden mit der Rakel BYK-75 μm Einzelschichten aus mit Cu_2O und ZnO gefülltem Lack hergestellt. Für die Applikation wurden sowohl das automatische Filmziehgerät als auch das manuelle Rakeln gewählt. Abb. 5-26 zeigt die erreichten Schichtdicken im Vergleich zu den entsprechenden Schichtdicken des ungefüllten Lacks.

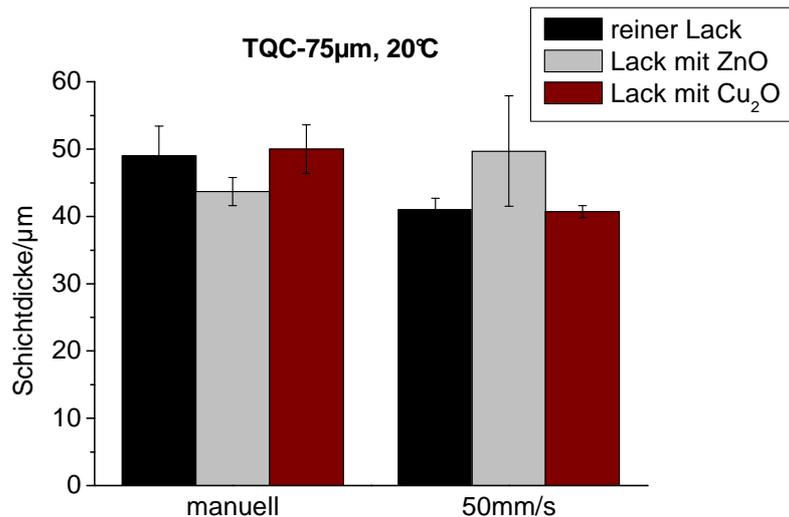


Abb. 5-26: Dicken der gerakelten Lackschichten mit gefülltem und ungefülltem Lack

Die Abweichungen zwischen den Schichtdicken des gefüllten und ungefüllten Lacks erscheinen zufällig und weisen keinen Zusammenhang mit dem verwendeten Füllstoff auf. Beim mit Cu_2O gefüllten Lack stimmen die Schichtdicken sehr gut mit denen des ungefüllten Lacks überein. Die einige Mikrometer betragenden Schichtdickenabweichungen beim ZnO können als zufällig betrachtet werden, sie sind nicht durch den Füllstoff bedingt.

Die bei der manuellen Applikation teilweise stark schwankenden Schichtdicken zeigen sich auch in der Verteilung des Füllstoffs über die Fläche der Prüfkarte. Inhomogenitäten der manuell erzeugten Schichten gehen aus Unterschieden der Farbintensitäten hervor, an dünneren Stellen der Schicht erscheint ihre Farbe heller und an dickeren Stellen dunkler, da dort mehr Füllstoffpartikel übereinander liegen (Abb. 5-27). Im Gegensatz dazu sind bei der automatisch gerakelten Schicht keine Farbunterschiede zu erkennen, der Füllstoff ist über die gesamte Prüfkarte homogen verteilt. Ein geübter Anwender kann jedoch den automatisch aufgezogenen Schichten nahe kommende Ergebnisse erzielen.



Abb. 5-27: Manuell (links) und mit dem automatischen Filmaufziehgerät (rechts) gerakelte Lackschichten mit Cu₂O als Füllstoff

Das automatische Filmaufziehgerät ist gegenüber der manuellen Applikation vorzuziehen, da mit dem Gerät konstante und gut reproduzierbare Schichtdicken zu erzielen sind. Die störungsfreisten Schichten werden bei geringen Ziehgeschwindigkeiten von 50-100 mm/s erhalten.

5.2.8 Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES

Bei der Vormischung von Lack, Additiv und Füllstoff mit dem Magnetrührer und der anschließenden Dispergierung mit dem Ultraschallprozessor wird nicht die gesamte eingewogene Masse an Füllstoff in den Lack eingebracht. Häufig bleibt ein kleiner Anteil des Füllstoffs an den Wänden des Wäge- und des Mischgefäßes haften, so dass der tatsächliche vom nominellen Füllstoffanteil abweicht. Die Bestimmung des tatsächlichen Analytanteils in den für die Herstellung der Schichtsysteme verwendeten Lackmischungen wurde mit ICP-Optischer Emissionsspektroskopie durchgeführt, nachdem die Proben durch einen Mikrowellen-unterstützten Druckaufschluss in wässrige Lösungen überführt wurden. Da lediglich die Modelle mit Cu₂O und CuO für die Validierung der 3D μ -XANES dienen, wurde auf die Bestimmung des Zn-Anteils in den entsprechenden Mischungen verzichtet. Anders als bei den Kautschukmischungen erfolgte die Analyse nicht mit den ausgehärteten Lackfilmen sondern mit den noch flüssigen Lackmischungen, denn die dünnen Lackschichten hätten sich schlecht zur Einwaage geeignet. Von jeder Lackmischung wurden unmittelbar

nach der Ultraschalldispersion mit einer 3 ml-Einwegpipette 0,25 g direkt in die Mikrowellengefäße eingewogen und mit 6 ml 68%iger Salpetersäure sowie 1 ml 30%igem H_2O_2 versetzt. Tabelle 5-11 gibt die Parameter des angewendeten dreistufigen Mikrowellenprogramms wieder.

Tabelle 5-11: Parameter des dreistufigen Mikrowellenprogramms zum Aufschluss der Lackmischungen

	Dauer/min	Temperatur/°C	Leistung/W
Stufe 1	3,5	110	700
Stufe 2	11,5	215	800
Stufe 3	15	215	1000

Nach dem Aufschluss erfolgte in zwei Schritten die Verdünnung mit Reinstwasser auf ein Endvolumen von ca. 50 ml, so dass die Massenanteile des Analyten in den Lösungen bei ca. 10 mg/kg lagen. Aus einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösung (1000 mg/l, $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$) wurden sechs Kalibrierlösungen mit 4, 6, 8, 10, 12 und 14 mg/kg Cu sowie eine Blindlösung aus entsprechenden Volumina 68%iger HNO_3 und Reinstwasser angesetzt. Für die Analyse der Lösungen mit dem Gerät Arcos der Firma Spectro wurden die von der Matrix ungestörten Cu-Elementlinien bei 324,754 nm und 327,396 nm gewählt, wobei pro Lösung jeweils drei Wiederholmessungen durchgeführt wurden. Zur Auswertung wurde die empfindlichere Elementlinie bei 324,754 nm herangezogen. Der Mittelwert der bei den drei Wiederholmessungen detektierten Signalintensitäten diente als Messwert. Tabelle 5-12 gibt die aus der entsprechenden Kalibrierfunktion berechneten gegenüber den nominellen Cu-Elementanteilen in den Lackmischungen wieder. Die nach DIN 38 402 berechneten Vertrauensbereiche VB (zweiseitige Fragestellung, Vertrauensniveau 95%) stellen die Messunsicherheiten der ICP-OES-Werte dar (DIN 38 402-51, 1986). Als Maß für die Effizienz beim Einmischen der Füllstoffe ist die relative Abweichung des experimentellen Werts vom nominellen Wert zu betrachten.

Tabelle 5-12: Nominelle und mit ICP-OES bestimmte Massenanteile von Cu in den für die Herstellung der Schichtsysteme verwendeten Lackmischungen

Modell	Lackmischung	gemessener Anteil von Cu/% \pm VB	rel. Abweichung zwischen nominellem und gemessenem Cu-Anteil
2	5% Cu als CuO	5,0 \pm 0,05	0
	10% Cu	3,1 \pm 0,11	69
3	10% Cu als Cu ₂ O	9,3 \pm 0,09	7
	5% Cu als CuO	4,8 \pm 0,05	4
4	5% Cu als CuO	4,8 \pm 0,05	4
	10% Cu als Cu ₂ O	9,3 \pm 0,09	7
11	10% Cu als Cu ₂ O	9,8 \pm 0,05	2
	5% Cu als CuO	4,9 \pm 0,03	2
12	10% Cu als Cu ₂ O	9,7 \pm 0,05	3
	5% Cu als CuO	4,8 \pm 0,03	4
13	20% Cu als Cu ₂ O	19,4 \pm 0,10	3
	5% Cu als CuO	4,8 \pm 0,03	4
14	5% Cu als Cu ₂ O	4,9 \pm 0,03	2
	5% Cu als CuO	4,6 \pm 0,03	8

Die relativen Abweichungen zwischen den nominellen und den gemessenen Cu-Anteilen in den Dispersionen mit Cu₂O und CuO liegen zwischen 2 und 8%, wobei alle gemessenen Werte kleiner sind als die nominellen. Der Vergleich mit den relativen Abweichungen zwischen nominellem und gemessenem Füllstoffanteil in den Kautschukmischungen (Kapitel 4.2.6) zeigt, dass sich die Füllstoffe wesentlich effektiver in die Lackmatrix einmischen lassen. Deutlich heraus sticht Modell 2 mit einer Abweichung des gemessenen vom nominellen Cu-Anteil um 70% in der Lackmischung mit elementarem Cu. Zu erklären ist dieser Effekt mit der schlechten Mischbarkeit und der starken Neigung zur Sedimentation von Cu. Die Modelle mit Schichten mit elementarem Cu wurden aufgrund dieser Abweichung und ihrer Inhomogenität nicht zur Validierung der 3D μ -XANES herangezogen.

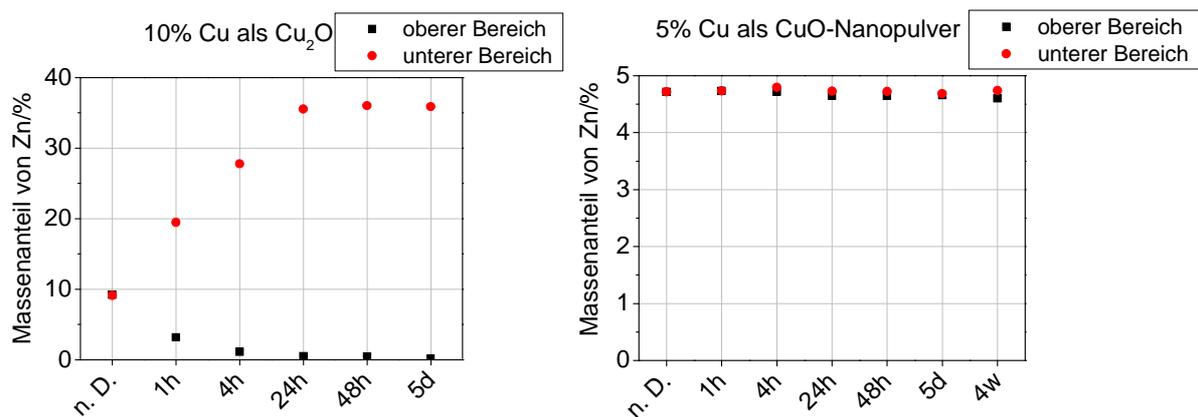
5.2.9 Sedimentationsuntersuchungen mit ICP-OES

Abhängig von der Partikelgröße und -dichte neigen die Füllstoffe im Lack in unterschiedlichem Ausmaß und Geschwindigkeit zur Sedimentation. Die Dispersionen sind daher nur begrenzt lange stabil, je nach Art des Füllstoffs werden sie nach unterschiedlichen Lagerzeiten inhomogen und müssen vor einer erneuten Verwendung für die Schichtherstellung aufgerührt und redispersiert werden. Um die Geschwindigkeit der Sedimentation und damit die zur Verfügung stehende Zeit bis zur erforderlichen Redispersierung der Lackmischungen abschätzen zu können, wurden über einen Zeitraum vom 4 Wochen Sedimentationsuntersuchungen durchgeführt. Die Lackmischungen mit 5% Zn als ZnO-Nanopulver und -Mikropulver, 5% Zn als ZnS, 10% Cu als Cu₂O und 5% Cu als CuO wurden zu diesem Zweck direkt nach der Ultraschalldispersierung, nach einer Stunde, 4 Stunden, 24 Stunden, 48 Stunden, 5 Tagen und 4 Wochen beprobt. Von allen Lackmischungen wurden 50 g-Mischungen in braunen 60 ml-Weithalsflaschen angesetzt. Bei der Beprobung wurden mit Hilfe einer Einweg-Pipette jeweils im oberen und im unteren Bereich des Gefäßes ca. 0,25 g der Lackmischung entnommen und in das Mikrowellen-Aufschlussgefäß eingewogen. Für die Entnahme im oberen Bereich des Gefäßes wurde die Pipette ca. 5-10 mm in den Lack getaucht, während sie zur Probenahme im unteren Bereich bis einige Millimeter über den Gefäßboden eingetaucht wurde und nach dem Herausziehen mit einem Labortuch abgewischt wurde, um anhaftenden Lack aus anderen Regionen des Füllvolumens zu entfernen. Während und zwischen den Beprobungen wurden die Lackmischungen möglichst wenig bewegt, um die Sedimentation durch Aufwirbeln der Füllstoffe nicht zu beeinflussen. Zu den Lackproben in den Mikrowellen-Aufschlussgefäßen wurden 6 ml 68%ige Salpetersäure und 1 ml 30%iger Wasserstoffperoxid gegeben und der Aufschluss unter den in Tabelle 5-11 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Die aufgeschlossenen Proben wurden anschließend in zwei Schritten so verdünnt, dass die Anteile von Cu und Zn in den 50 g-Messlösungen bei ca. 10 mg/kg lagen. Im Fall von Cu₂O war eine weitere Verdünnung der Proben nötig, da die Cu-Anteile in den Lösungen aus dem unteren Probenahmebereich teilweise deutlich über dem Kalibrationsbereich lagen. Zur Kalibration wurden Lösungen mit 4, 6, 8, 10, 12 und 14 mg/kg Cu sowie Lösungen mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 und 14 mg/kg Zn verwendet, die aus einer Cu(NO₃)₂-Stammlösung (1000 mg/l, $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$) bzw. einer Zn(NO₃)₂-Stammlösung (999 mg/l, $\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$) hergestellt wurden. Die Messung der Lösungen erfolgte mit dem ICP-Emissionsspektrometer

Arcos von Spectro auf den Cu-Linien bei 324,754 nm und 327,396 nm sowie den Zn-Linien bei 206,200 nm und 213,856 nm. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen wurden die Elementlinien 324,754 nm für Cu und 213,856 nm für Zn herangezogen, da sie die höchsten Signalintensitäten aufwiesen.

Abb. 5-28 zeigt die Verläufe der Elementmassenanteile in den einzelnen Lackmischungen abhängig von der Aufbewahrungsdauer. Für die Massenanteile werden bewusst keine Fehler angegeben, da die Werte nicht nur durch Ungenauigkeit des Messverfahrens sondern auch durch Fehler bei der Probenahme beeinflusst werden. So wird durch das Eintauchen der Pipette in die Lackmischung eine Bewegung und eventuelle Durchwirbelung der Partikel ausgelöst, die die lokale Konzentration des Elements gegenüber der Ruhelage verändern kann. Außerdem erfolgten die Probenahmen nach den unterschiedlichen Lagerzeiten nicht exakt in der gleichen Tiefe des Mediums. Die Größe dieser Fehlerquellen und ihr Einfluss auf das Messergebnis lassen sich schlecht abschätzen. Zur genaueren Untersuchung der Stabilität und Sedimentationsgeschwindigkeit ohne direkten Eingriff in die Dispersion müsste eine Technik eingesetzt werden, welche beispielsweise die sich zeitlich verändernde Lichttransmission und -rückstreuung einer Dispersion in einer bestimmten Füllhöhe misst. Das Gerät Turbiscan der Firma Formulacion macht sich dieses Messprinzip zu nutze. Da ein solches Gerät zur Untersuchung der Lackmischungen nicht zur Verfügung stand, wurde der Sedimentationseffekt über die vergleichsweise ungenaueren und zeitaufwändigeren Konzentrationsmessungen nach Probenahme und Mikrowellen-unterstütztem Aufschluss untersucht.



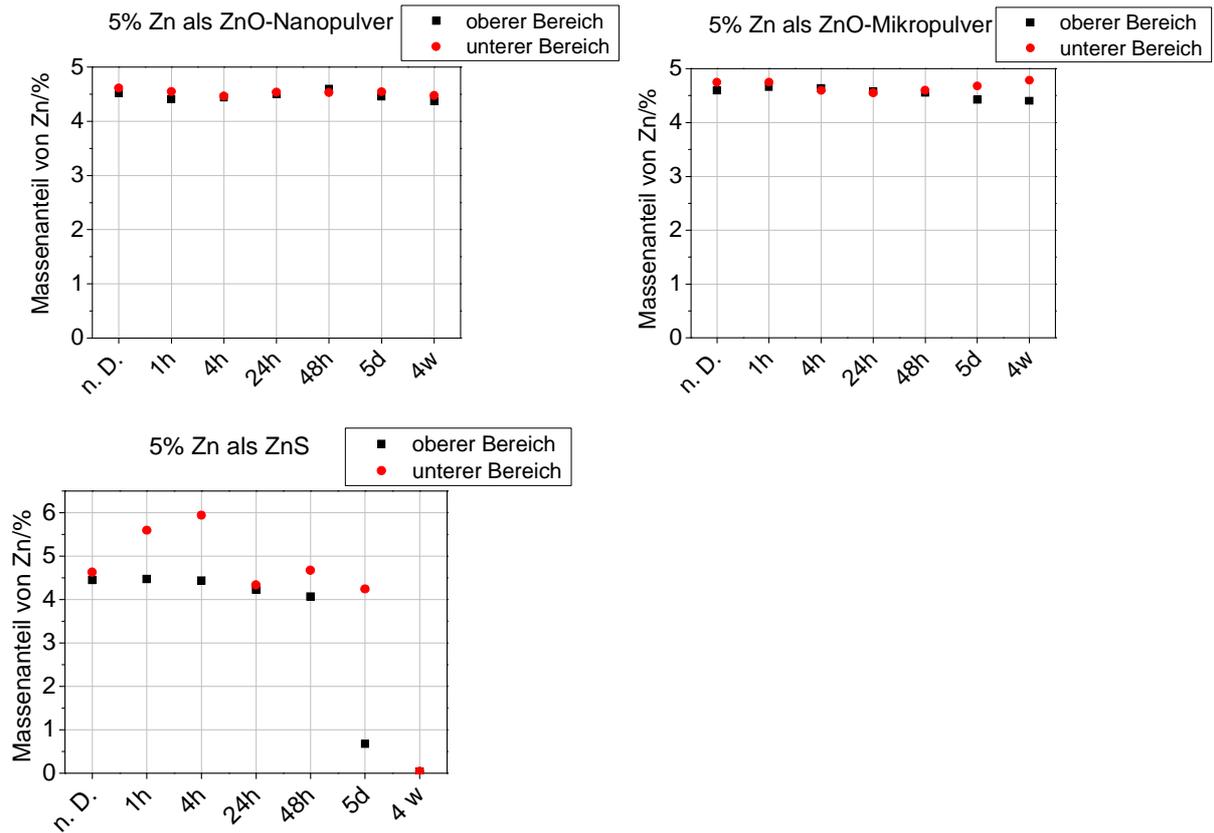


Abb. 5-28: Massenanteile von Cu und Zn in den oberen und unteren Bereichen der Lackdispersionen direkt nach der Ultraschalldispergierung (n. D.) und nach Lagerzeiten von 1 Stunde (1 h), 4 Stunden (4 h), 24 Stunden (24 h), 48 Stunden (48 h), 5 Tagen (5 d) und 4 Wochen (4 w)

Aus Abb. 5-28 geht die Instabilität der Dispersionen mit Cu_2O und ZnS gegen Sedimentation hervor. Bei der Dispersion mit Cu_2O unterscheiden sich die Cu-Massenanteile im oberen und unteren Bereich der Probe bereits eine Stunde nach der Dispergierung deutlich voneinander, im unteren Bereich ist der Cu-Anteil zu diesem Zeitpunkt doppelt so groß wie direkt nach der Dispergierung. Nach 24 Stunden Lagerung ist der Massenanteil von Cu im oberen Bereich der Lackmischung annähernd auf Null abgesunken, während im unteren Bereich ein lokaler Cu-Massenanteil von ca. 35 % vorliegt. Bei der Lackmischung mit ZnS ist nach den anfänglich gleichen Zn-Anteilen ein Anstieg des Massenanteils im unteren Bereich zu beobachten bevor er nach 4 Stunden wieder abnimmt. Im oberen Bereich bleibt der Zn-Massenanteil bis zu einem Zeitraum von 48 Stunden nahezu konstant, erst danach sinkt er ab. Nach 4 Wochen ist der Messwert für den Zn-Anteil sowohl im oberen als auch im unteren Bereich der Lackmischungen auf Null abgesunken. Bei näherer Betrachtung der Lackmischung konnte

über dem klaren Lack in der braunen 60 ml-Weithalsflasche ein sehr kompakter, fester Bodensatz erkannt werden, der bei der Probenahme mit der Pipette nicht gelockert wurde, so dass im unteren Bereich der Lackmischung ein Zn-Massenanteil von null gemessen wurde. Die Dispersion mit 5% Cu als CuO-Nanopulver bleibt über den Untersuchungszeitraum nahezu stabil, es tritt keine nennenswerte Sedimentation auf, nach 4 Wochen ist lediglich eine geringe Differenz zwischen den Cu-Massenanteilen im oberen und im unteren Bereich zu beobachten. Eine vergleichbare Stabilität weist die Lackmischung mit 5% Zn als ZnO-Nanopulver auf, nach 4 Wochen ist der Zn-Massenanteil im unteren Bereich des Gefäßes geringfügig höher als im oberen Bereich. Insgesamt sind bei der Dispersion mit ZnO-Nanopulver etwas größere Schwankungen des Elementmassenanteils zu beobachten als bei der Dispersion mit CuO-Nanopulver. Die absolute Standardabweichung der Zn-Massenteile liegt bei ca. 0,07%, innerhalb der Lackmischung treten also bei vernachlässigbarer Sedimentation nur kleinere Inhomogenitäten der Füllstoffverteilung auf. Im Vergleich zum Nanopulver sind beim ZnO-Mikropulver nach 5 Tagen Lagerung Tendenzen zur Sedimentation zu erkennen. Nach 4 Wochen unterscheiden sich die Zn-Massenanteile im oberen und unteren Bereich der Mischung um ca. 0,4%.

Insgesamt ergaben die Sedimentationsexperimente eine gute Stabilität der Dispersionen mit CuO- und ZnO-Nanopulver, sie können über mehrere Wochen gelagert werden, ohne dass nennenswerte Inhomogenitäten innerhalb der Mischung entstehen. Die Dispersion mit 5% Zn als ZnO-Mikropulver sollte nach einigen Tagen erneut aufgerührt und dispergiert werden, um eine überall gleiche Analytkonzentration zu gewährleisten. Hingegen unterliegen die Lackmischungen mit 5% Cu als Cu₂O und 5% Zn als ZnS starker Sedimentation, bereits eine Stunde nach der Ultraschalldispergierung unterscheiden sich die Elementkonzentrationen im oberen und unteren Bereich des dispergierten Volumens deutlich voneinander. Um Lackschichten mit gleichem Füllstoffanteil zu erhalten, müssen die Mischungen sofort nach der Dispergierung verarbeitet werden und nach kurzer Lagerzeit erneut aufgerührt und redispergiert werden. Diese Befunde lassen sich gut mit den REM-Bildern der Füllstoffe korrelieren, denn die vergleichsweise großen Cu₂O und ZnS-Partikel sedimentieren schneller als die ZnO- und CuO-Partikel, deren Partikelgrößen im Nanometerbereich liegen. Gemäß Gleichung (11) nimmt die Sinkgeschwindigkeit quadratisch mit dem Partikelradius zu. Außerdem ist sie proportional zur Differenz der Dichte der Flüssigkeit und des Feststoffs. Da

die Dichten der verwendeten Füllstoffe sich nicht extrem voneinander unterscheiden, nimmt ihr Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit nur einen geringen Anteil ein.

5.3 Anwendung zur Validierung der 3D μ -XANES

Für die Validierung der 3D μ -XANES wurden die Modelle 3, 4, 11, 12, 13 und 14 mit CuO und Cu₂O als Füllstoffe herangezogen. Die Modelle mit Cu waren aufgrund ihrer Inhomogenität nicht für diesen Zweck verwendbar. Vor der Messung der 3D μ -XANES-Scans wurden die Schichtsysteme mit der 3D μ -RFA charakterisiert, um die Homogenität der Füllstoffverteilung im Vorfeld für diese dreidimensional ortsauflösenden Techniken zu überprüfen, denn an Referenzmaterialien für die 3D μ -XANES gelten ähnliche Anforderungen wie an Systeme für die 3D μ -RFA. Da die Schichtsysteme mit ZnO und ZnS sowie Kupferphthalocyanin als Standards für die 3D μ -XANES und grundsätzlich auch für andere tiefenauflösende Analysentechniken von Interesse sind, wurden die entsprechenden Modelle ebenfalls mit 3D μ -RFA charakterisiert. Zudem soll ein direkter Vergleich zwischen den Tiefenscans der Schichtsysteme mit Kautschukmatrix und Lackmatrix und ZnO als Füllstoff gezogen werden.

5.3.1 3D μ -RFA-Tiefenscans der Schichtsysteme

Die 3D μ -RFA-Messungen der Modelle 1-10 sowie der Proben 3xZnO und 2xCuP wurden mit Röhrenanregung durchgeführt, nur die Modelle 11-14 wurden mit Synchrotronanregung an der μ Spot-Beamline bei BESSY untersucht. Im Folgenden soll anhand der Tiefenscans einer Auswahl an Schichtsystemen deren Eignung als Referenzmaterialien beurteilt werden.

Die Untersuchung der Modelle 2, 3, 6, 7, 3xZnO und 2xCuP erfolgte an einem kompakten 3D μ -RFA-Laborgerät, das eine Weiterentwicklung des ersten prototypischen Laboraufbaus darstellt (Abschnitt 4.3.1). Hier kommen kleinere Polykapillarlinsen zum Einsatz, die eine bessere Fokussierung der Röntgenstrahlung erlauben und somit ein kleineres Untersuchungsvolumen bilden. Als Anregungsquelle wurde eine 30 W-Mikrofokus-Röntgenröhre mit Molybdäntarget verwendet. Die Detektion erfolgte mit dem elektrothermisch gekühlten XFlash-Detektor von Bruker AXS, einem energiedispersiven Silicium-Drift-Detektor.

Die mit Hilfe von dünnen Elementfolien bestimmte Ausdehnung des Untersuchungsvolumens in Scan-Richtung betrug für Cu ca. 44 μm und für Zn ca. 47 μm (Esser, et al., 2009). Um die Homogenität der Füllstoffverteilung zu überprüfen, wurden an den etwa 1,5 x 1,5 cm großen Stücken der untersuchten Modelle jeweils fünf Tiefenscans aufgenommen, wobei die ersten drei in einem Bereich in einigen Mikrometern Abstand und die letzten zwei in einem einige Millimeter entfernten Bereich mit einem Abstand von wenigen Mikrometern zueinander aufgenommen wurden (Abb. 5-29). Durch diese Vorgehensweise sollte sowohl die Mikro- als auch die Makrohomogenität der Füllstoffverteilung beurteilt werden. Über die Massenanteile der Analyten in den einzelnen Schichten kann anhand der normierten Verläufe keine Aussage getroffen werden, denn es wurde keine Rekonstruktion der Werte durchgeführt.

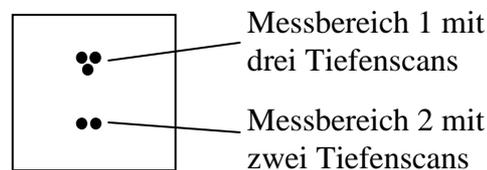


Abb. 5-29: Schematische Darstellung des ca. 1,5 x 1,5 cm großen Stücks eines Schichtsystems mit der Position der fünf Tiefenscans

Mit einem Messpunktabstand von 5 μm und einer Messzeit pro Punkt von 30-50 s wurde die an einem Klemmhalter befestigte Probe mit Hilfe von Schrittmotoren durch das Untersuchungsvolumen gefahren. Abb. 5-30 zeigt die Tiefenprofile der Modelle 2 und 3 sowie die entsprechenden Lichtmikroskopbilder der Probenquerschnitte mit den an der Aufnahmestelle ausgemessenen Schichtdicken. Zur Überprüfung der Konstanz der Schichtdicken wurden im oberen, mittleren und unteren Bereich der 1,5 x 1,5 cm großen Probenstücke die Dicken der drei Schichten lichtmikroskopisch ausgemessen und die Standardabweichung für jede Schicht berechnet. Die ca. 60 μm dicken Schichten mit CuO wurden aus jeweils drei dünneren Einzelschichten aufgebaut, um eine Durchhärtung des Lacks zu gewährleisten.

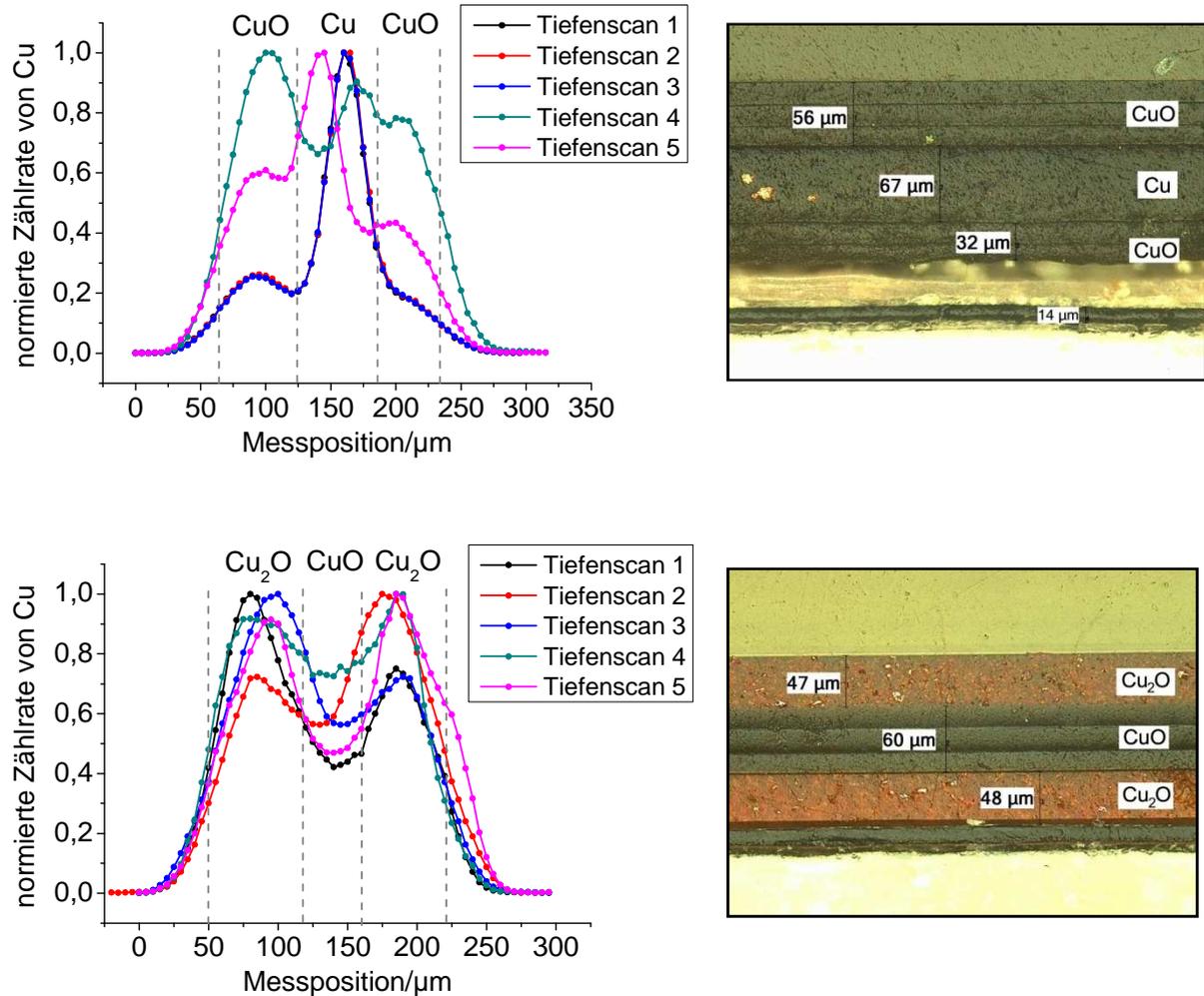


Abb. 5-30: Lichtmikroskopbilder und normierte Zählratenverläufe der Modelle 2 (oben) und 3 (unten) mit Röhrenanregung bei 50 kV, 30-50 s Messzeit pro Punkt, 5 μm Schrittweite

Das Modell 2 weist eine sehr gute Mikrohomogenität im Messbereich 1 auf, denn die Tiefenprofilverläufe an den Messpunkten 1-3 sind deckungsgleich. Gegenüber der ersten CuO-Schicht weist die dritte Schicht kein lokales Maximum auf. Der Grund hierfür liegt zum einen in der stärkeren Absorption der ein- und ausdringenden Röntgenstrahlung durch die darüber liegenden Schichten, zum anderen kann auch ein vergleichsweise geringerer Cu-Anteil in der dritten Schicht den abgeflachten Verlauf der Zählraten bei einer Messposition um ca. 200 μm verursachen. Betrachtet man die Tiefenprofilverläufe im einige Millimeter entfernten Messbereich 2 der Probe, so werden Mängel in der Mikro- und Makrohomogenität deutlich, denn die Tiefenscans 4 und 5 zeigen große Abweichungen untereinander sowie zu den Tiefenscans 1-3. Besonders auffällig ist der abweichende Verlauf des Tiefenscans 4, der in der mittleren Schicht mit elementarem Kupfer kein Maximum gegenüber den Schichten mit

CuO zeigt. Wahrscheinlich wurde hier an einer Stelle gemessen, wo ein stark verringerter Cu-Anteil durch eine ungleichmäßige Verteilung des Elements auftritt. Auf der Lichtmikroskopaufnahme von Modell 2 in Abb. 5-30 sind einzelne größere Partikel in der Cu-Schicht zu erkennen, die die Mängel in der Mikro- und Makrohomogenität bei den Tiefenscans 4 und 5 erklären können. Zudem zeigt die Lichtmikroskopaufnahme, dass die beiden CuO-Schichten aus jeweils drei dünneren Schichten aufgebaut sind, wobei sich die unterste Einzelschicht beim Einbetten von den anderen abgelöst hat. Dieser modulare Aufbau der CuO-Schichten macht sich in den Tiefenprofilen nicht bemerkbar. Die lichtmikroskopisch ausgemessenen mittleren Schichtdicken betragen $57,7 \pm 1,5 \mu\text{m}$ für die obere CuO-Schicht, $67,6 \pm 2,1 \mu\text{m}$ für die Cu-Schicht und $49 \pm 2,6 \mu\text{m}$ für die untere CuO-Schicht. Die kleinen Standardabweichungen zeigen, dass die Ursache für die Abweichungen bei den Tiefenprofilen nicht in den Schichtdicken sondern in schwankenden Analytanteilen in den Schichten liegt.

Bei Modell 3 wird durch die Tiefenscans 1-5 nur eine mittelmäßige Mikro- sowie Makrohomogenität deutlich. Zwar weisen alle Tiefenprofile im Großen und Ganzen den erwarteten Verlauf mit lokalen Maxima der Zählrate in den Schichten mit 10% Cu als Cu_2O und ein lokales Minimum in der Schicht mit 5% Cu als CuO auf, allerdings unterscheiden sich die Verläufe im Detail sichtlich voneinander. Bei den Tiefenscans 1 und 3 ist das Maximum der zuerst vom Volumen durchdrungenen Cu_2O -Schicht größer als von der untersten, während die Verhältnisse bei den Tiefenscans 2, 4 und 5 umgekehrt sind. Auch die lokalen Minima der CuO-Schicht, die aus drei gleichartigen Einzelschichten aufgebaut ist, weisen unterschiedliche Zählraten auf. Die Ursache liegt auch hier vermutlich in einer nicht optimalen Homogenität der Füllstoffverteilung in der polymeren Matrix. Auf der Lichtmikroskopaufnahme von Modell 3 sind in den Cu_2O -Schichten einzelne Partikel zu erkennen, eine Lücke ohne Füllstoff tritt im gezeigten Bereich aber nicht auf. Der mit statischer Lichtstreuung gemessene, im unteren Mikrometerbereich liegende mittlere Durchmesser der Cu_2O -Partikel ist jedoch für die 3D μ -RFA kritisch. Einzelne größere Partikel können in einer Umgebung von kleineren Partikeln im Fokus des Untersuchungsvolumens als erhöhte lokale Elementdichte erscheinen. Die lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken der untersuchten Probe weisen mit $50 \pm 3,6 \mu\text{m}$ für die obere Cu_2O -Schicht, $59,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$ für die CuO-Schichten und $46 \pm 2 \mu\text{m}$ für die untere Cu_2O -Schicht eine gute Konstanz auf. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Messung der

Schichtdicken bei diesem wie bei allen anderen Modellen nicht an der gleichen Stelle erfolgte wie die Messung der Tiefenscans.

Im Modell 6 entsprechen die Tiefenscans 1 und 5 den erwarteten Zählratenverläufen vom Zn am besten (Abb. 5-31). Das Zählratenmaximum aus der in der Mitte des Schichtsystems liegenden Zn-Schicht wird nahezu symmetrisch von den Schultern der ZnS-Schichten mit dem halben Massenanteil an Zn flankiert. Hingegen verlaufen die Profile der Tiefenscans 2, 3 und 4 stark asymmetrisch. Bei den Scans 2 und 3 ist bei einer Messposition von ca. 150 μm ein lokales Minimum in den Zählratenverläufen zu erkennen, welches entweder auf eine verringerte lokale Elementdichte des Zinks in der mittleren Schicht oder auf eine nicht durchgehende Haftung der Zn-Schicht auf der darunter liegenden ZnO-Schicht hinweist. Auf dem entsprechenden Lichtmikroskopbild sind in der mittleren Schicht deutlich einzelne größere Zn-Partikel zu erkennen, die für die abweichenden Tiefenprofilverläufe verantwortlich zu machen sind. Wenn das Untersuchungsvolumen, dessen Ausdehnung in Scan-Richtung ungefähr so groß ist wie die Schichtdicken, einzelne Zn-Partikel im Mikrometer-Bereich überstreift, wirken sich die resultierenden vergleichsweise hohen Zählraten auf den gesamten Verlauf des Tiefenprofils aus.

Bei Modell 7 entsprechen alle Tiefenprofile des Analyten Zn prinzipiell dem erwarteten Verlauf (Abb. 5-31). Die mittlere Schicht mit einem Massenanteil von 10% an elementarem Zn zeigt gegenüber den beiden äußeren Schichten mit 5% Zn als ZnS eine maximale Zählrate. Allerdings sind die Maxima auf der x-Achse gegeneinander verschoben. Dies kann zum einen daran liegen, dass das Untersuchungsvolumen an unterschiedlichen Messpositionen in das Schichtsystem eingetreten ist, z.B. weil die Probe nicht präzise senkrecht im Probenhalter angebracht ist. Als wahrscheinlichere Ursache kommen jedoch Inhomogenitäten innerhalb der Zn-Schicht in Frage. Wenn sich an der Grenze der Zn-Schicht zu einer der benachbarten Schichten ein größerer Partikel befindet, liegt auch das Zählratenmaximum der mittleren Schicht an der Schichtgrenze. Um die Position zu überprüfen, bei der das Untersuchungsvolumen in das Schichtsystem eintritt, könnte bei zukünftigen Messungen auf der Oberfläche des Schichtsystems eine wenige Mikrometer dünne Metallfolie eines anderen als des Analytmetalls angebracht werden. Am Anstieg der Zählrate dieser Folie könnte dann das Eindringen des Untersuchungsvolumens in die Probe festmachen. Betrachtet man die Zählratenverläufe über den ZnS-Schichten, so stechen besonders die Verläufe der Tiefenscans 1 und 4 hervor, denn sie weisen in der zuerst durchdrungenen, obersten Schicht ein

ausgeprägtes lokales Maximum auf. Hier scheint der Zn-Anteil gegenüber den anderen Messstellen deutlich erhöht zu sein. Bei den anderen Zählratenverläufen zeigen sich die ZnS-Schichten als abgeflachte Flanken bzw. Schultern des Zählratenmaximums der Zn-Schicht. Aus diesen Gründen kann das Schichtsystem 7 sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch als inhomogen bezeichnet werden. Bei Betrachtung des Lichtmikroskopbildes überrascht dieser Befund nicht. In den Schichten sind die ZnS- und die Zn-Partikel klar zu erkennen. Mit ihren Durchmessern, die im unteren Mikrometerbereich liegen, können vereinzelte Partikel in einer verarmten Umgebung als lokales Maximum im Zählratenverlauf auftreten. Die lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken betragen $44,6 \pm 0,6 \mu\text{m}$ für die oberste ZnS-Schicht, $53,3 \pm 1,1 \mu\text{m}$ für die mittlere Zn-Schicht und $43 \pm 0 \mu\text{m}$ für die unterste ZnS-Schicht.

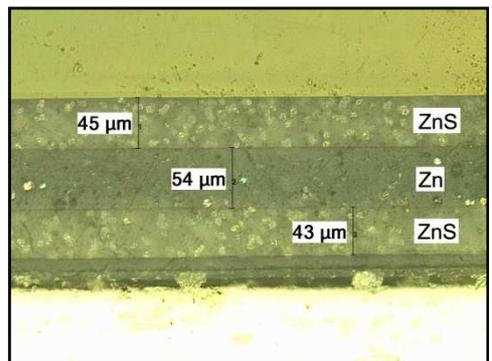
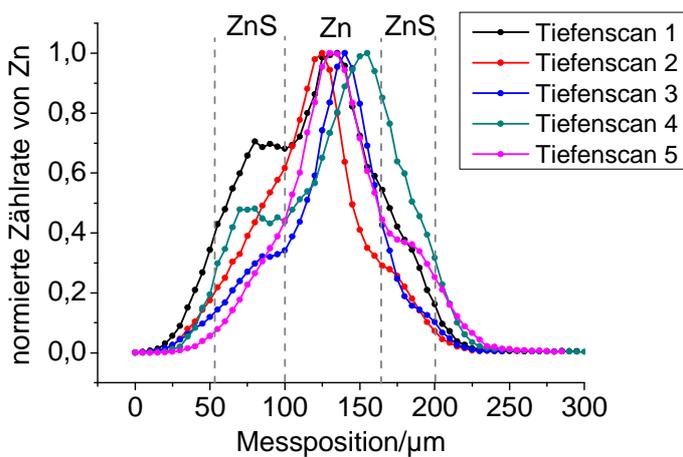
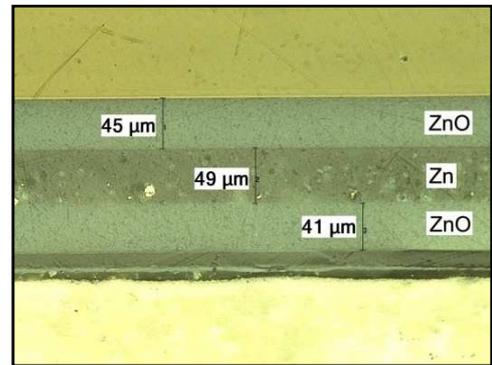
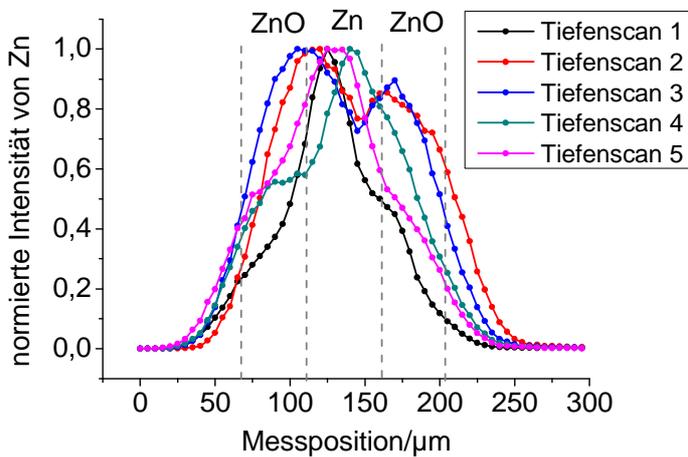


Abb. 5-31: Lichtmikroskopbilder und normierte Zählratenverläufe der Modelle 6 (oben) und 7 (unten) mit Röhrenanregung bei 50 kV, 30-50 s Messzeit pro Punkt, 5 μm Schrittweite

Beim Modell 3xZnO sind die Zählratenverläufe der Tiefenscans 1-5 in der ersten ZnO-Schicht nahezu deckungsgleich (Abb. 5-32). Erst in der dritten und fünften Schicht sind die Zählratenmaxima und -minima einiger Tiefenscans gegeneinander verschoben. Die Verschiebungen sind mit Schwankungen der Dicke von Schicht 3 zu erklären. Auf den Lichtmikrosopaufnahmen des Schichtsystems wurden an drei Stellen mittlere Schichtdicken von $114 \pm 6,6 \mu\text{m}$ für die erste Schicht, $69,3 \pm 3,5 \mu\text{m}$ für die zweite Schicht, $55 \pm 4,6 \mu\text{m}$ für die dritte Schicht, $47,7 \pm 1,2 \mu\text{m}$ für die vierte Schicht und $43,6 \pm 0,6 \mu\text{m}$ für die fünfte Schicht gemessen. Aufgrund der gleichmäßigen Form der Maxima können Inhomogenitäten in der ZnO-Verteilung innerhalb der Schichten ausgeschlossen werden. Die sukzessive Abnahme der maximalen Zählraten von Schicht 1 zu Schicht 5 ist auf die mit der Messtiefe zunehmende Absorption der Fluoreszenzstrahlung und auf die abnehmenden Schichtdicken zurückzuführen. Insgesamt kann das Modell 3xZnO in Hinsicht auf die Füllstoffverteilung als sehr homogen betrachtet werden. Seine Qualität ist vergleichbar mit dem auf Kautschuk basierenden System C.

Die am Modell 3xCuP gemessenen Tiefenscans zeigen fast gleiche Verläufe, so dass die Verteilung des Kupferphthalocyanins in der ersten und dritten Schicht an den beiden Messpunkten als annähernd gleichmäßig betrachtet werden kann (Abb. 5-32). Beim Tiefenscan 1 sind stärkere Zählratenschwankungen, vor allem in der dritten Schicht, zu beobachten, da die absolut detektierten Counts aufgrund des geringen Cu-Anteils von 0,1% kleine Werte annehmen und eine schlechtere Zählstatistik aufweisen. Aus diesem Grund wurde der zweite Tiefenscan mit einer Messzeit von 100 s pro Punkt durchgeführt.

Im Unterschied zu dem entsprechenden μ -RFA-Mapping erscheint das Schichtsystem 3xCuP in den 3D μ -RFA-Messungen als relativ homogen. Der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse liegt vermutlich darin, dass nur zwei Tiefenscans aufgenommen wurden, die nicht repräsentativ für die gesamte Probe sind.

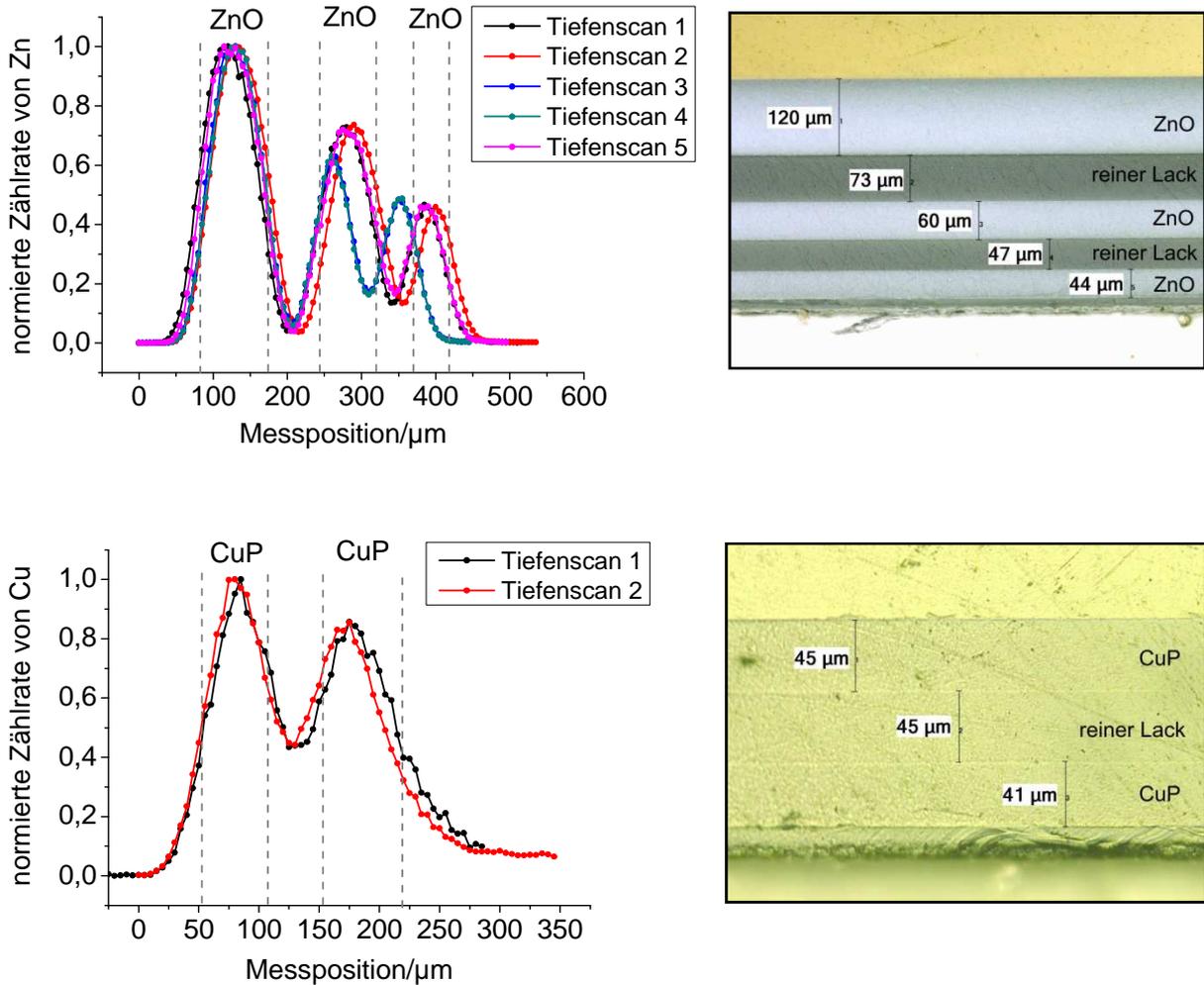


Abb. 5-32: Lichtmikroskopbilder und normierte Zählratenverläufe der Modelle 3xZnO (oben) und 3xCuP (unten) mit Röhrenanregung bei 50 kV, 30-100 s Messzeit pro Punkt, 5 μm Schrittweite

Die am Laboraufbau aufgenommenen 3D μ -RFA-Tiefenscans sollten zur Beurteilung der Homogenität der Verteilung der unterschiedlichen Füllstoffe dienen. Anhand der gezeigten Beispiele stellten sich die Modelle mit elementarem Cu und Zn als am wenigsten homogen heraus. Dieser Befund lässt sich gut mit den μ -RFA Mappings der einzelnen Schichten vereinbaren. Auch die Modelle mit Cu_2O und ZnS stellen aufgrund der relativ großen Partikeldurchmesser im Vergleich zum Untersuchungsvolumen Grenzfälle für die Eignung als Referenzmaterialien für die 3D μ -XANES dar. In Übereinstimmung mit den μ -RFA-Mappings erwiesen sich die Schichten mit CuO und ZnO als sehr homogen.

Im Vorfeld der 3D μ -XANES-Messungen an der μ Spot-Beamline im BESSY wurden an den Modellen 11-14 Tiefenscans aufgenommen, um zum einen die Homogenität der Systeme zu überprüfen und zum anderen die Messpositionen für die XANES-Scans festzulegen. Auf diesen Aspekt wird in Abschnitt 3.5.2 im Detail eingegangen. Abb. 5-33 zeigt die an sechs verschiedenen Stellen im Abstand von einigen Mikrometern aufgenommenen Tiefenscans von Modell 11, welches im Prinzip so aufgebaut ist wie Modell 3, aber aus dünneren Schichten besteht.

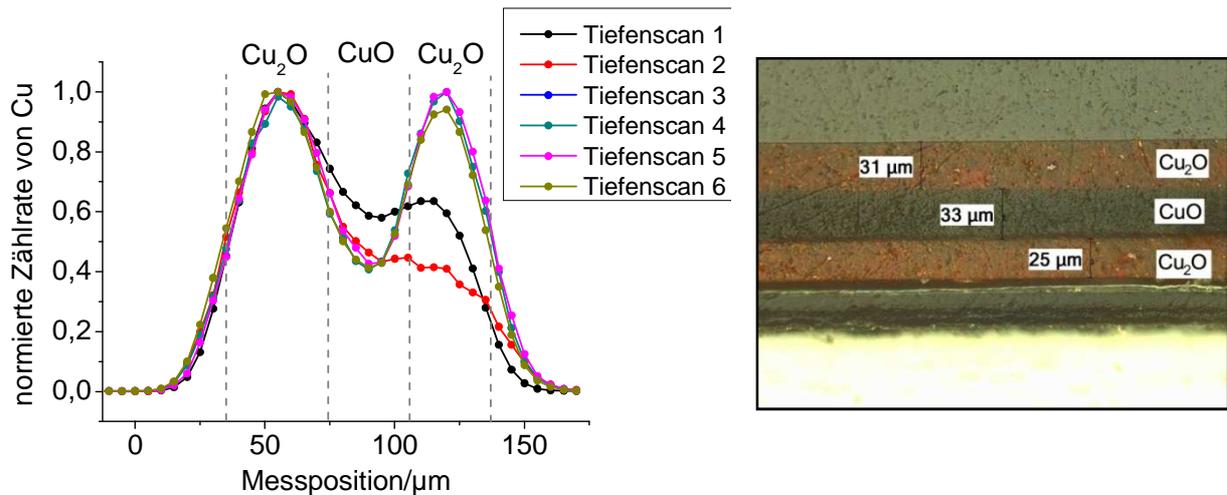


Abb. 5-33: Lichtmikroskopbild und normierte Zählratenverläufe des Modells 11 mit Synchrotronanregung, 1 s Messzeit pro Punkt, 5 μ m Schrittweite

Im Bereich der Tiefenscans 3-5 besitzt das Modell 11 eine sehr hohe Homogenität, denn die normierten Zählratenverläufe sind fast deckungsgleich. Hingegen weisen die Tiefenprofile der Scans 1 und 2 Inhomogenitäten in der untersten Cu_2O -Schicht auf. Aus den vergleichsweise geringen Zählraten kann auf einen verringerten Cu-Massenanteil an den betreffenden Messstellen geschlossen werden. Mit Hilfe des Rekonstruktionsalgorithmus (Gleichungen (8) und (9)) wurden aus drei der gemessenen Tiefenscans die Schichtdicken berechnet. In Abb. 5-34 werden die rekonstruierten mittleren Schichtdicken und die an drei Stellen der Probe lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken gegenübergestellt.

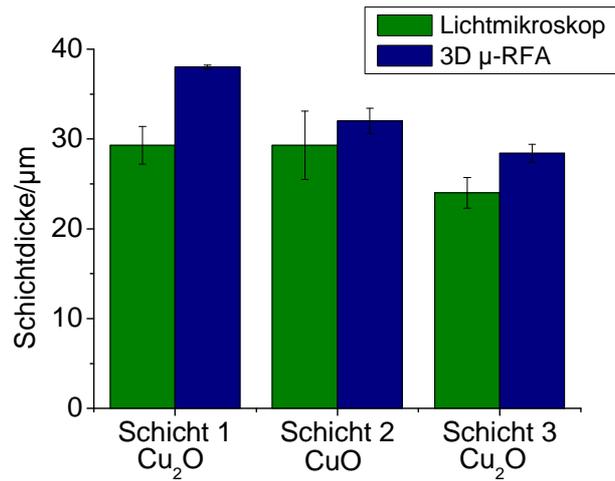


Abb. 5-34: Lichtmikroskopisch bestimmte und rekonstruierte mittlere Schichtdicken des Modells 11

Die Abweichungen zwischen den lichtmikroskopisch bestimmten und den rekonstruierten mittleren Schichtdicken betragen für die erste Schicht 9 µm, für die zweite Schicht 3 µm und für die dritte Schicht 4 µm. Sie resultieren einerseits daraus, dass die Tiefenscans und die Schichtdickenmessungen mit dem Lichtmikroskop nicht im gleichen Bereich der Proben durchgeführt wurden. Andererseits kommen die Abweichungen zustande, da mit beiden Methoden jeweils nur drei Messungen bzw. Rekonstruktionen vorgenommen wurden, so dass die Messwerte eine hohe statistische Unsicherheit aufweisen.

5.3.2 3D µ-XANES-Scans der Schichtsysteme

Vor der Durchführung der 3D µ-XANES-Scans bei BESSY wurden Tiefenscans der Schichtsysteme aufgenommen, um die Messpositionen in der Mitte einer Schicht oder auf der Grenze zweier Schichten festzulegen. Am Beispiel der Modelle 3 und 11, die in der Schichtkombination einander entsprechen und sich lediglich durch die Schichtdicken unterscheiden, soll das Ergebnis der Rekonstruktion des Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrums aus dem gemessenen Energiescan vorgestellt werden. Die Rekonstruktion erfolgt, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, unter Kenntnis der emissionsspektroskopisch bestimmten Cu-Massenanteile in den Lackmischungen, aus denen die Schichten hergestellt wurden, und der lichtmikroskopisch ermittelten Schichtdicken. Mit Hilfe der Gleichungen (8) und (9) kann nach Eingabe der Analyt-Massenanteile und der

Schichtanzahl und -dicken der lineare effektive Massenschwächungskoeffizient μ_{lin}^* berechnet werden, aus dem wiederum das Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrum rekonstruiert werden kann. Die Rekonstruktionen wurden am Institut für Optik und Atomare Physik der TU Berlin entwickelt und durchgeführt.

Abb. 5-35 zeigt die im Transmissionsmodus aufgenommenen Referenzspektren von Cu_2O und CuO in Einzelschichten des strahlenthärtenden Lacks sowie als Vergleich das XANES-Spektrum einer wenige Mikrometer dicken Kupferfolie. Aus den Spektren werden die unterschiedlichen Feinstrukturen der K-Kante deutlich, welche die elektronischen Zustände des in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegenden Analyten widerspiegeln. Eine genaue Erklärung für die unterschiedlichen Verläufe der XANES-Spektren soll hier nicht gegeben werden, weil hierfür umfassende physikalische Betrachtungen notwendig wären, die nicht dem Ziel dieser Arbeit dienen würden.

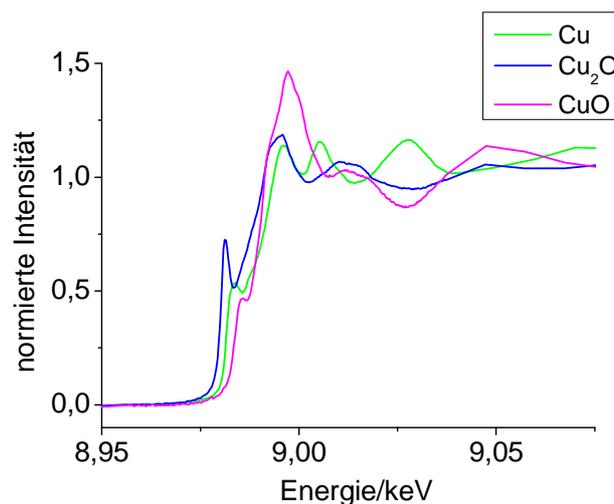


Abb. 5-35: Im Transmissionsmodus gemessene Referenzspektren von Cu, Cu_2O und CuO

In Modell 3 wurden XANES-Scans an drei verschiedenen Stellen aufgenommen. Das Schichtsystem wurde dafür in Messpositionen gebracht, in denen sich das Untersuchungsvolumen vollständig in jeweils einer der drei Schichten befindet (Abb. 5-36).

Um die genauen Koordinaten der Messpositionen festzulegen, wurden vorher 3D μ -RFA-Scans aufgenommen, an deren Verlauf die jeweilige Position des Untersuchungsvolumens in den Schichten abgelesen werden kann.

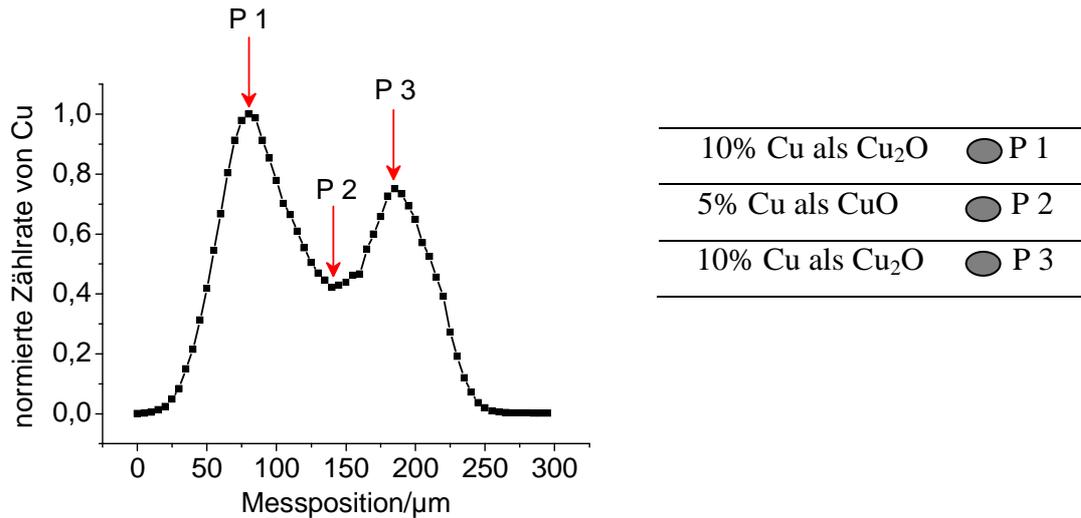


Abb.5-36: 3D μ -RFA-Tiefenscan und schematische Darstellung von Modell 3 mit Markierung der Messpositionen für die 3D μ -XANES-Scans

An jedem Messpunkt wurde ein Energiescan um die K-Kante von Cu zwischen 8,76-9,5 keV aufgenommen, die Energie wurde hierfür im Bereich von 8,76-8,86 keV in 0,01 keV-Schritten, im Bereich von 8,86-8,94 keV in 0,0003 keV-Schritten und im Bereich von 8,94-9,5 keV in 0,01 keV-Schritten verfahren. Abb. 5-37 zeigt Ausschnitte der gemessenen XANES-Spektren in den Bereichen um die Absorptionskante herum sowie die rekonstruierten und die Referenzspektren der entsprechenden Cu-Verbindungen. Die Referenzspektren wurden im Transmissionsmodus an Einzelschichten des Lacks mit CuO oder Cu₂O aufgenommen.

Am Messpunkt 1 unterscheiden sich das gemessene, das rekonstruierte und das als Referenz dienende Spektrum kaum, denn in der ersten Schicht des Schichtsystems sind die Absorptionseffekte, die das Spektrum verfälschen können, noch relativ gering. In der zweiten Schicht sind die das Spektrum verfälschenden Absorptionseffekte bereits zu erkennen, wie an den Unterschieden der Feinstruktur des gemessenen vom Referenzspektrum im Bereich um 8,98 keV deutlich wird. Hingegen zeigt das rekonstruierte XANES-Spektrum eine gute Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum von CuO. Stark ausgeprägt sind die Absorptionseffekte am Messpunkt 3 in der untersten Schicht. Hier wird das XANES-Spektrum durch den Einfluss der darüber liegenden Schichten mit CuO und Cu₂O gravierend beeinträchtigt. Durch die Rekonstruktion kann dieser Einfluss aber berücksichtigt und ein dem Referenzspektrum nahe kommendes Spektrum berechnet werden.

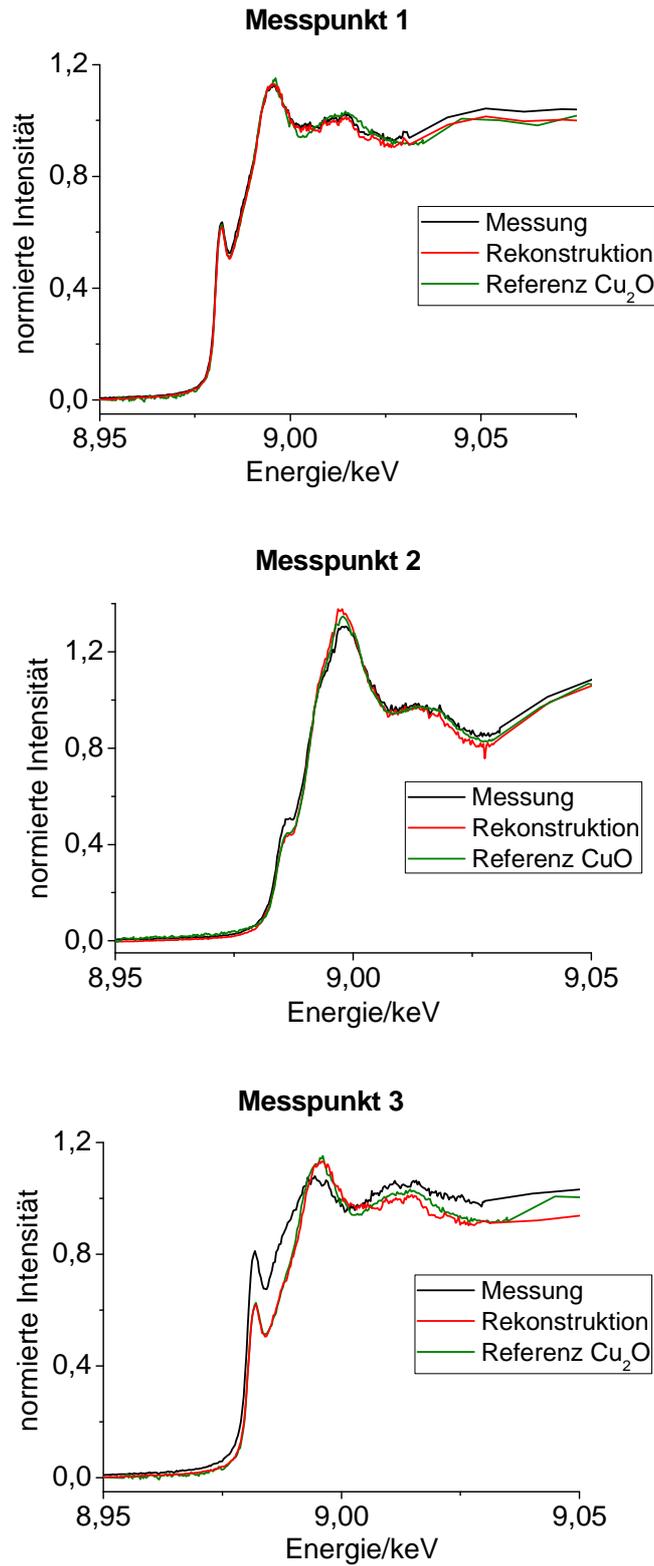


Abb. 5-37: Gemessene und rekonstruierte Spektren aus 3D μ -XANES-Messungen an drei Messpunkten des Modells 3 sowie im Transmissionsmodus aufgenommene Referenzspektren von Cu₂O und CuO

Das Modell 11 besteht aus im Vergleich zur Ausdehnung des Untersuchungsvolumens relativ dünnen Schichten. Sie liegen bei 24-29 μm pro Schicht, während die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens quer zu den Schichten durch die Justage der Röntgenoptiken ca. 26 μm beträgt. Das Untersuchungsvolumen befindet sich daher fast nie in einer Schicht allein, sondern streift teilweise eine der benachbarten Schichten, so dass die Rekonstruktion der XANES-Spektren einer bestimmten Schicht hier eine besondere Herausforderung darstellt. Für die 3D μ -XANES-Scans wurden zwei Messpunkte ausgewählt, wovon sich Punkt 1 im oberen Bereich der ersten Cu_2O -Schicht und Punkt 2 auf der Grenze zwischen der ersten Schicht mit Cu_2O und der zweiten Schicht mit CuO befindet (Abb. 5-38).

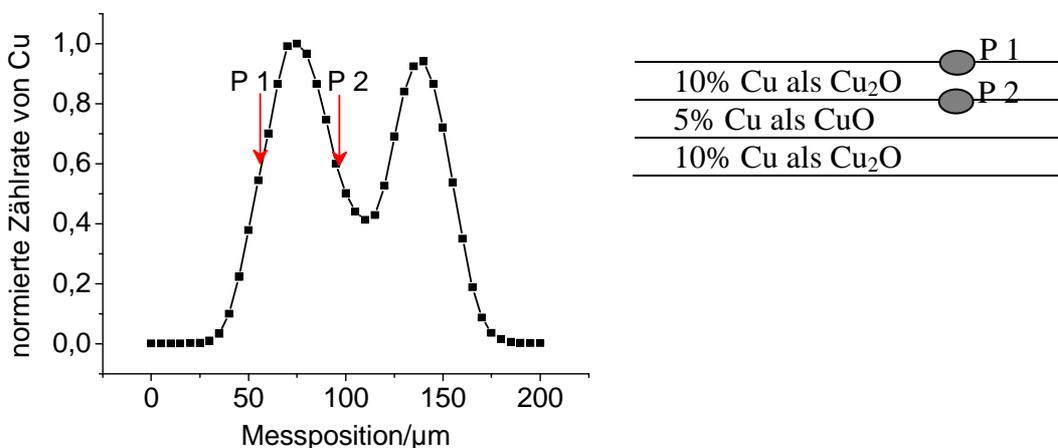


Abb. 5-38: 3D μ -RFA-Tiefenscan und schematische Darstellung von Modell 11 mit Markierung der Messpositionen für die 3D μ -XANES-Scans

Die 3D μ -XANES-Scans wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei Modell 3. Abb. 5-39 zeigt die gemessenen und rekonstruierten XANES-Spektren sowie die in Transmission gemessenen Referenzspektren von CuO und Cu_2O an den Messpunkten 1 und 2. Am Messpunkt 1 sind Absorptionseffekte durch die Probenmatrix weitestgehend zu vernachlässigen, da das Untersuchungsvolumen sich im oberen Bereich der Schicht befindet. Entsprechend zeigen das gemessene, das rekonstruierte und das Referenzspektrum von Cu_2O eine gute Übereinstimmung.

Das gemessene XANES-Spektrum am Punkt 2 ist sowohl durch CuO als auch durch Cu_2O geprägt, da es sich zur Hälfte in beiden Schichten befindet. Das Ziel dieser Messungen ist die Rekonstruktion des Spektrums von CuO , wobei der Einfluss von Cu_2O auf das gemessene

Röntgenspektrum mathematisch berücksichtigt werden muss. Die sehr gute Übereinstimmung des rekonstruierten und des Referenzspektrums von CuO zeigt die Richtigkeit der dem Rekonstruktionsprozess zu Grunde liegenden Annahmen.

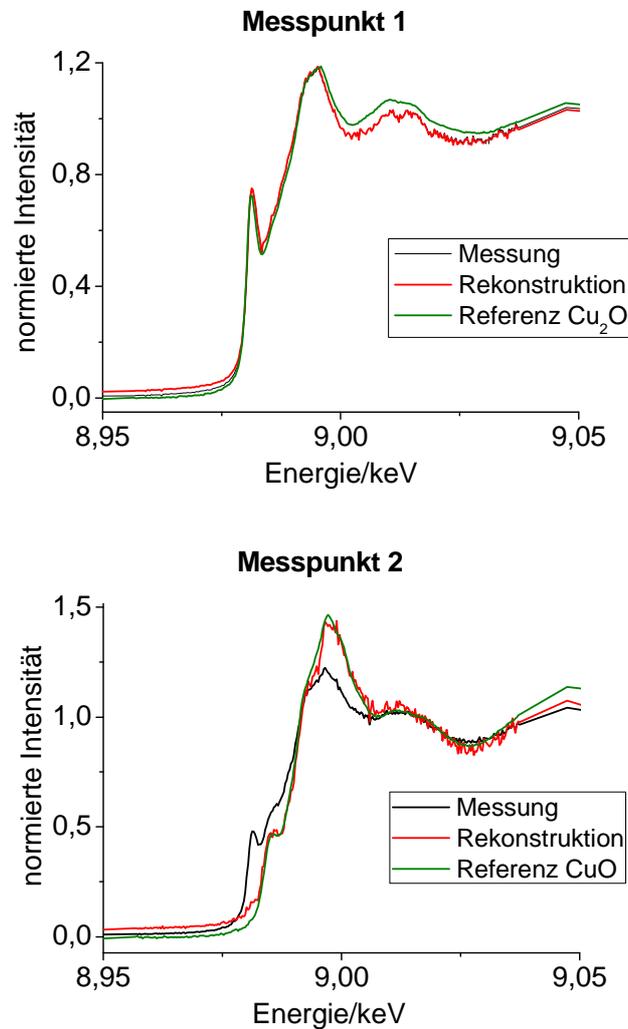


Abb. 5-39: Gemessene und rekonstruierte Spektren aus 3D μ -XANES-Messungen an zwei Messpunkten des Modells 11 sowie im Transmissionsmodus aufgenommene Referenzspektren von Cu₂O und CuO

5.3.3 Fazit

Anhand der hier vorgestellten Beispiele konnte die erfolgreiche Rekonstruktion der 3D μ -XANES-Spektren mit Hilfe der hergestellten polymeren Schichtsysteme mit CuO und Cu₂O als Analytverbindungen gezeigt werden. Auch die hier nicht präsentierten Ergebnisse der Modelle 12-14 bestätigen die erfolgreiche Anwendung der Schichtsysteme zur Validierung der entwickelten Rekonstruktionsmethode.

Die Schichtsysteme mit elementarem Kupfer wurden nicht zur Validierung der 3D μ -XANES verwendet, da die Verteilung des Kupfers in der polymeren Matrix größere Inhomogenitäten aufwies. Zwar wurden durch μ -RFA-Mappings und 3D μ -RFA-Tiefenscans auch Mängel bei der Mikrohomogenität der Schichten mit Cu₂O entdeckt, dennoch waren die entsprechenden Schichtsysteme ausreichend homogen für die Überprüfung des Rekonstruktionsprozesses.

Bedingt durch die beschränkten Messzeiten am Synchrotron wurden die Modelle mit ZnO, ZnS und elementarem Zn für die 3D μ -XANES-Messungen vorerst nicht herangezogen. Den Schichtsystemen mit Cu in unterschiedlichen Oxidationsstufen wurde hier der Vorzug gegeben, weil Kupfer und seine Verbindungen in der Archäometrie die größere Bedeutung zukommt. Analog zum Kupfer weist auch das elementare Zink in den μ -RFA-Mappings die geringste Homogenität auf. Am besten ist ZnO in der polymeren Matrix verteilt, entsprechende 3D μ -RFA-Untersuchungen lieferten sehr gut reproduzierbare Tiefenprofilverläufe.

Aus den Ergebnissen der Charakterisierung der Lackmischungen und Schichtsysteme lassen sich diverse Vorteile der gewählten Präparationsmethode ableiten. Mit der Ultraschalldispersion lassen sich die Füllstoffe unter Zerkleinerung von Agglomeraten überwiegend sehr gut in der Lackmatrix verteilen. Im Fall von ZnO sind zwischen einem Nanopulver und einem normalen, nicht als Nanopulver deklarierten ZnO keine relevanten Unterschiede in der mittleren Partikelgröße und der Homogenität ihrer Verteilung festzustellen. In den REM-Aufnahmen der verwendeten ZnO-Pulver sind zudem keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Partikelgrößen zu erkennen. Für ZnS und Cu₂O hätte durch Verwendung von Nanopulvern vermutlich eine homogenere Füllstoffverteilung erzielt werden können. Die Verwendung der organischen Metallkomplex-Verbindung Kupferphthalocyanin weist im Vergleich zu den anorganischen Füllstoffen keine Vorteile auf. Da das Cu an der Molmasse des Kupferphthalocyanins nur einen geringen Anteil hat, müssten

im Vergleich zu CuO und Cu₂O sehr große Füllstoffvolumina eingemischt werden, um den gleichen Cu-Massenanteil in der Lackmischung zu erreichen.

Gegenüber den anderen getesteten Dispergierv Verfahren mit einem Dissolver und einem Ultra-Turrax stellt die Ultraschall dispergierung die am besten geeignete Methode dar, da mit ihr sehr flexibel und effektiv unterschiedliche Volumina des Lacks dispergiert werden können. Mit Rakeln können aus den Lackmischungen unter Berücksichtigung des Schrumpfs beim Aushärten des Lacks gezielt bestimmte Schichtdicken von wenigen bis mehreren Hundert Mikrometern erzeugt werden, die bei Verwendung eines automatischen Filmaufziehgeräts eine hohe Konstanz und Reproduzierbarkeit aufweisen. Mit dem Verfahren lassen sich in kurzer Zeit größere Probenmengen auf verschiedensten Substraten herstellen, denn es können mit dem verwendeten Filmaufziehgerät Substrate einer Fläche bis zum DIN A4-Format hin beschichtet werden. Ein Nachteil bei der Schichtherstellung aus Lack ist die Instabilität der Dispersion gegen Flockulation und Sedimentation bei einigen Füllstoffen. Durch entsprechende Versuchsreihen konnte festgestellt werden, dass bei Cu₂O und ZnS eine sofortige Verarbeitung der Lackmischung nach der Dispergierung erforderlich ist, um einen konstanten Füllstoffmassenanteil in den Schichten zu gewährleisten.

Insgesamt hat sich das Herstellungsverfahren für Schichtsysteme aus Lack und anorganischen Füllstoffen mit Ultraschallprozessor und Rakel als gut geeignet herausgestellt. Mit relativ günstiger apparativer Ausstattung können im Labormaßstab mit mittlerem Durchsatz gut reproduzierbare Schichtreferenzmaterialien hergestellt werden.

6 Autolacke als Anwendungsbeispiele von polymeren Schichtsystemen

Ein prominentes Beispiel für den Einsatz von polymeren Schichtsystemen im Alltag findet sich bei der Lackierung von Automobilkarosserien. Zwar machen Automobillackierungen nur etwa 4 % Marktanteil des weltweiten Lackverbrauchs aus, aber aufgrund der extrem hohen Anforderungen an das Lackierergebnis und der einhergehenden Komplexität des Lackierprozesses kann die Automobilserienlackierung stellvertretend für viele andere Beschichtungsprozesse betrachtet werden. Die Lackierung hat dabei hauptsächlich zwei Aufgaben: den Korrosionsschutz der Karosserie und die Aufwertung des optischen Eindrucks. Um diese Aufgaben zuverlässig zu erfüllen, sind gleichmäßige, fehlerfreie Schichtdicken aus gegen äußere Einflüsse wie z.B. Sonneneinstrahlung, Hitze/Kälte und Steinschlag weitestgehend resistenten Polymeren sowie homogene Verteilungen der Füllstoffe und Pigmente erforderlich. Insofern stellen Autolacke geeignete reale Proben dar, um die Leistungsfähigkeit der 3D μ -RFA in Hinsicht auf Quantifizierung der Bestandteile der einzelnen Schichten zu überprüfen.

In den folgenden Abschnitten wird der allgemeine Aufbau von Autolacken sowie Motivation und konventionelle Techniken für ihre Analyse erläutert, bevor in Abschnitt 6.3 die Ergebnisse der Analyse von fünf Autolacksystemen mit 3D μ -RFA im Vergleich zu entsprechenden Untersuchungen mit REM-EDX und LA-ICP-MS diskutiert werden.

6.1 Aufbau und Bestandteile von Autolacken

Moderne Automobillackierungen bestehen aus 4-5 Schichten, von denen jede eine andere Aufgabe übernimmt (Poth, 2007), (Goldschmidt, et al., 2002). Der schematische Aufbau einer Uni- und einer Effektlackierung wird mit den typischen Schichtdicken in Abb. 6-1 wiedergegeben.

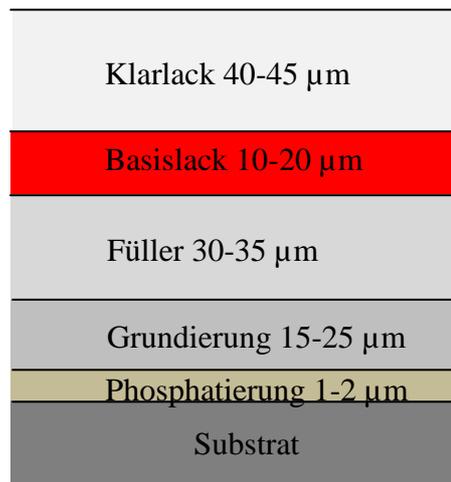


Abb. 6-1: Schematischer Aufbau eines Autolacks aus Schichten mit unterschiedlichen Funktionen und typischen Schichtdicken (Darstellung nicht maßstabsgetreu)

Den ersten Schritt des Beschichtungsverfahrens stellt die Reinigung und Entfettung der verzinkten Stahl- oder Aluminiumkarosserie mit wässrigen Lösungen von Tensiden dar. Um die Haftung des Substrats zu steigern, erfolgt eine Behandlung mit phosphorsäurehaltiger Lösung, die neben Zink-Kationen auch Kationen von Nickel, Mangan und Calcium sowie Oxidationsmittel wie z.B. Nitrit, Peroxid oder Hydroxylamin enthält. Die Behandlung bewirkt eine Aufrauhung der Oberfläche des Substrats, außerdem vermittelt das Phosphat durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den polaren Gruppen des Bindemittels die Haftung zu der darauf aufgetragenen Grundierungsschicht. Das Bindemittel besteht aus einem hauptsächlich mit Aminen modifizierten, aromatischen Epoxidharz, welches in wässriger Lösung meist durch kathodische Elektrotauchlackierung auf dem phosphatierten Substrat abgeschieden wird. Als Vernetzer dient in der Regel ein aromatisches Polyisocyanat, welches zum Erreichen von Lagerstabilität mit einer weiteren Verbindung verknüpft wurde. Zur Pigmentierung der weiß bis grau gefärbten Grundierungsschicht enthält das Bindemittel

Titandioxid vom Rutiltyp mit einer Volumenkonzentration von 5-10%, durch Zusatz von Ruß erfolgt die Grautönung. Für mechanische Festigkeit sorgen als Füllstoffe Bariumsulfat und Aluminiumsilikate. Zusätzlich sind noch diverse Dispergier- und Verlaufsadditive, Entschäumer und Fungizide in sehr geringen Konzentrationen enthalten. Nach der elektrochemischen Abscheidung erfolgt die Vernetzung und Aushärtung des Lacks durch Einbrennen bei 120-200°C, bei diesen Temperaturen wird das Verkappungsmittel des Polyisocyanats wieder abgespalten. Die Grundierung dient in erster Linie dem Korrosionsschutz des darunter liegenden Substrats (zusätzlich zur Verzinkung), denn sie ist weitgehend resistent gegen Lösemittel und Chemikalien.

Zum Ausgleich von Unebenheiten und zum Schutz vor Steinschlag und damit auch zum erweiterten Korrosionsschutz dient die darauf durch Spritzverfahren applizierte und unter Temperaturen über 150°C ausgehärtete Füllerschicht. Gesättigte Polyester stellen hier die Bindemittelbasis dar, sie werden mit Aminoharzen oder (verkappten) Polyisocyanaten vernetzt. Wie die Grundierungsschicht enthält auch der Füller Pigmente und Füllstoffe. Die Farbe der Füllers ist zwischen grau und beige angesiedelt, sie wird mit Hilfe von Titandioxid und kleinen Anteilen von Ruß (Schwarzpigmente) und Eisenoxid (Gelbpigment) erzeugt. Häufiger werden auch farbige Füller eingesetzt, die den Farbton des Basislacks unterstützen sollen. Als für die mechanischen Eigenschaften verantwortliche Füllstoffe werden Bariumsulfat, Talk, Silikate (Ton, Talk, Glimmer), Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Siliciumdioxid mit mittleren Teilchengrößen von 1-25 µm verwendet, ihre Volumenanteile im Lack können bis zu mehrere zehn Prozent betragen. Zusätzlich sind meist Additive gegen Reagglomeration, Sedimentation und für ein günstiges rheologisches Verhalten des Lacks enthalten.

Die Basislackschicht mit einer Kombination aus Celluloseacetobutyrat mit Polyacrylaten, Polyurethanen oder Melaminharzen als polymerer Matrix stellt die farbgebende Schicht dar. Sie enthält farbige Pigmente organischer oder anorganischer Natur und zusätzlich eventuell noch Aluminium- oder andere Metallplättchen zur Erzeugung des Metallic-Effekts. Soll ein Perleffekt mit unterschiedlichen Farbschimmern abhängig von der Betrachtungsrichtung erzeugt werden, setzt man Pigmente aus einer oder mehreren Schichten mit unterschiedlichen Brechzahlen auf blättchenförmigem Glimmer als Substrat ein. Die Größe der Metallic- und der Perleffektpigmente liegt bei 3-25 µm Durchmesser und 0,2-1 µm Dicke für die Aluminium-Flakes und bei 5-200 µm Durchmesser und 200-500 nm Dicke für die Glimmer-

Flakes. Um den Effekt optimal entfalten zu können, müssen die Blättchen parallel zur Oberfläche des Lacks orientiert sein.

Eine Auswahl der im Automobilbereich gebräuchlichsten anorganischen und organischen Farbpigmente gibt Tabelle 6-1 (Poth, 2007), (Thieme Chemistry, 2010), (Somborn, 2002). Sowohl organische als auch anorganische Pigmente sind im Anwendungsmedium unlöslich, bei den organischen Verbindungen wird dies durch Verlackung, also die Bildung unlöslicher Salze, Metallkomplex-Bindungen oder die Einführung von Löslichkeitsvermindernden Gruppen erreicht. Bei den anorganischen Pigmenten handelt es sich meist um Metalloxide und Mischphasenpigmente mit Spinell- bzw. inverser Spinell-Struktur oder Rutil-Struktur, in denen ein bestimmter Anteil an Ionen durch Übergangsmetalle wie Ni, Cr, Co oder Mn ersetzt wurden. Ein eventueller Ladungsausgleich wird durch den Einbau von nicht zur Farbigkeit beitragenden Ionen z.B. von Sb erreicht. Die Farbgruppe Orange wird bei den anorganischen Pigmenten durch Blei-, Cadmium- oder Chromat-haltige Verbindungen ausgefüllt, die aufgrund ihrer physiologischen Bedenklichkeit jedoch nicht mehr verwendet werden. Die wichtigste Gruppe der organischen Pigmente stellen die Mono- und Diazopigmente dar, sie decken die Farbtöne im Bereich gelb, orange, rot und braun ab. Wichtige Nicht-Azo-Pigmente sind u.a. Metallkomplex-Pigmente wie Kupferphthalocyanine, Isoindolinone, Diketopyrrolopyrrole, Chinophthalone, Anthrachinone, Chinacridone, Perylene und Indanthrone. Allen organischen Nicht-Azo-Pigmenten ist eine polycyclische aromatische Grundstruktur gemein, Farbtonvariationen in den einzelnen Gruppen werden durch Halogenierung oder Einführung von anderen funktionellen Gruppen erzeugt. Zur Farbtonaufhellung werden sowohl die organischen als auch die anorganischen Buntpigmente mit Titandioxid gemischt.

Tabelle 6-1: Auswahl von anorganischen und organischen Pigmenten für die Automobillackierung (Poth, 2007)

Farbegruppe	anorganische Pigmente	organische Pigmente
weiß	Titandioxid TiO_2 (Rutiltyp)	-
schwarz	Ruß C	-
gelb	Eisenoxidgelb $\alpha\text{-FeOOH}$ Nickeltitanat $(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$ Chromtitanat $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$ Bismutvanadat BiVO_4	Isoindolinon-Pigment: C.I. Pigment Yellow 110 $\text{C}_{22}\text{H}_6\text{Cl}_8\text{N}_4\text{O}_2$ Chinophthalon-Pigment: C.I. Pigment Yellow 138 $\text{C}_{26}\text{H}_6\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_4$
orange	-	Monoazo-Pigment: C.I. Pigment Orange 36 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}_5$
rot	Eisenoxidrot $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Monoazo-Pigment: C.I. Pigment Red 170 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ Anthanthron-Pigment: C.I. Pigment Red 168 $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$
blau	Cobaltaluminat CoAl_2O_4 Cobaltchromblau $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	Indanthron-Pigment: C.I. Pigment Blue 60 $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$
grün	Chromoxidgrün Cr_2O_3 Cobaltgrün $(\text{Co,Ni,Zn})_2\text{TiAlO}_4$	-

Anorganische Pigmente können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, sie weisen gegenüber den organischen eine sehr gute Licht-, Wetter- und Temperaturbeständigkeit auf, bieten aber nicht die hervorragende Farbstärke und Brillanz der organischen Pigmente. Der Farbeindruck des Lacks hängt auch stark von der Partikelgröße der Pigmente ab. Für einen möglichst einheitlichen Farbton ist eine homogene Verteilung der Pigmentpartikel sowie eine schmale Partikelgrößenverteilung von Vorteil, auch hier werden zur Stabilisierung geeignete Additive eingesetzt. Typischerweise liegen die mittleren Partikelgrößen im Submikronbereich. Zur Erzeugung von Mischfarbtönen ist auch die Kombination verschiedener Pigmente oder die Dotierung eines Pigments mit einem anderen möglich. Über die Konzentrationen der Pigmente in der Basislacksschicht lassen sich kaum Informationen gewinnen, da die Zusammensetzung sowohl vom Lack- als auch vom Automobilhersteller geheim gehalten wird.

Die Applikation der lösemittelhaltigen oder wässrigen Basislacke erfolgt durch Spritzverfahren, häufig kommen Hochrotationsglocken zum Einsatz. Die Trocknung der Lacke findet bei Temperaturen von 60-80°C mit Infrarotstrahlern statt.

Um die Basislacke vor Umwelteinflüssen und mechanischen Belastungen zu schützen und für besonderen Glanz, Tiefe und Brillanz zu sorgen, wird als letzte Schicht ein Klarlack auf den vorgetrockneten Uni- oder Effektbasislack appliziert. Er besteht meist aus Acrylatharzen mit Polyisocyanaten als Vernetzer, des Weiteren sind Lichtschutz-, Verlaufs- und Rheologiemittel als Additive enthalten. Nach der elektrostatischen Applikation aus Hochrotationsglocken erfolgt die gemeinsame Aushärtung mit dem Basislack bei Temperaturen von 130-150°C.

In einigen Fällen sind bei Unilackierungen die Füller- und die Basislackschicht vereint bzw. auf die Basislackschicht wird verzichtet, da die Aufgabe der Farbgebung vollständig von der Füllerschicht übernommen wird.

6.2 Techniken zur Analyse von Autolacken

Die Motivation für die Analyse von Autolacken hat verschiedene Hintergründe. Zur Kontrolle der Qualität der Beschichtungen im Lackierprozess in Hinsicht auf Konstanz und Einhaltung der vorgegebenen Schichtdicken oder zur Untersuchung von Lackierfehlern beim Automobilhersteller werden standardmäßig bestimmte Verfahren eingesetzt. Dazu gehört vor allem die Lichtmikroskopie, mit der die Oberfläche der Lackierung auf Fehler wie z.B. Einschlüsse von Verunreinigungen und Staub oder Koher, Blasen oder Krater hin untersucht werden kann. Durch eine Probenpräparation mit Einbettung und Anfertigung eines Querschliffs kann auch der Querschnitt des Autolackschichtsystems betrachtet werden und in einem relativ kleinen Bereich auf Unebenheiten der Schichten hin analysiert werden. Für weitergehende Fragestellungen, die eine höhere Auflösung erfordern, können auch Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop einschließlich energiedispersiver Röntgenanalyse durchgeführt werden. Bei der Qualitätskontrolle von Autolacken stellt dieses Vorgehen aufgrund des hohen Präparations- und Personalaufwands allerdings nur die Ausnahme dar. Um Effekte wie die Entmischung von Lackkomponenten oder Mechanismen von durch Hitze oder UV-Lichteinstrahlung induzierten Abbaureaktionen und deren Produkte zu untersuchen, wird neben der Lichtmikroskopie auch die UV/vis- und die Infrarotspektroskopie verwendet (Adamsons, 2002). Einen umfassenden Überblick über

weitere von Autolackherstellern angewendete Methoden zur Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse gibt Adamsons, erläutert wird u.a. die Anwendung von IR-, Raman-, UV/vis-Spektroskopie, Time-of-flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS), Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (Adamsons, 2000). Die schnelle Bestimmung der (Gesamt-)Schichtdicke einer Automobillackierung, wie sie z.B. in der Produktion oder in Werkstätten durchgeführt wird, kann auch nach dem magnetisch-induktiven Verfahren, kapazitiven Verfahren, dem Wirbelstrom-Verfahren oder dem Ultraschall-Verfahren erfolgen, natürlich ist auch eine Schichtdickenmessung mit Röntgenfluoreszenzanalyse möglich.

Sehr häufig erfolgt die Analyse von Automobillackierungen auch vor forensischem Hintergrund. Die Herangehensweise unterscheidet sich dabei grundsätzlich von den im Rahmen einer Qualitätskontrolle durchgeführten Analysen. Während bei der Qualitätskontrolle die Lackierung bei bekannter Zusammensetzung auf Fehler hin untersucht wird, besteht bei der forensischen Fragestellung die Herausforderung, die unbekannte Zusammensetzung der einzelnen Lackschichten zu analysieren. Bei Verkehrsunfällen mit Fahrerflucht dienen am Unfallort oder an anderen beteiligten Fahrzeugen gefundene Lackspuren, Lacksplitter oder beim Unfall abgefallene Teile der Automobilkarosserie als Beweisstücke. Sie können zur Ermittlung des beteiligten flüchtigen Fahrzeugs führen, denn durch die Analyse der charakteristischen Zusammensetzung der Lackschichten können Rückschlüsse auf Automarke und -modell sowie Herstellungsjahr gezogen werden. Zu den chemischen Charakteristika der Lackschichten gehören die Art der Pigmente, der Füllstoffe, der Polymere und Additive, zu den physikalischen die Anzahl, Farbe und Dicke der Schichten. Beim Bundeskriminalamt existiert eine umfassende Datenbank, die entsprechende Informationen über Aufbau und Zusammensetzung der mehrschichtigen Systeme verschiedener Hersteller enthält (European Network of Forensic Science Institutes, European Paint Group, Bundeskriminalamt, 2000), . Durch Abgleich der aus Analysen gewonnenen Ergebnisse mit den Referenzwerten aus den Datenbanken kann im Idealfall das beteiligte Automodell identifiziert werden. In der Literatur werden die Zusammensetzungen von Autolacken bestimmter Hersteller nicht veröffentlicht.

Die Scientific Working Group on Materials Analysis (SWGMAT) hat mehrere Leitfäden für die Probenpräparation und -analyse von Lackproben vor forensischem Hintergrund, angelehnt an den entsprechenden Standard ASTM E1610-02(2008) „Standard Guide for Forensic Paint

Analysis and Comparison“, herausgebracht. Darin wird u.a. die Vorgehensweise bei der Untersuchung von Autolacken mit Lichtmikroskopie, IR- und Ramanspektroskopie, Pyrolyse-Gaschromatographie, Rasterelektronenmikroskopie (mit Röntgenanalyse), Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie erklärt und eine Orientierungshilfe für die Unterscheidung von Proben sowie die Identifizierung ihres Ursprungs gegeben (Scientific Working Group for Materials Analysis, 2011).

Zudem wurden von vielen Arbeitsgruppen Autolackanalysen an Musterproben mit verschiedenen zerstörenden und zerstörungsfreien Techniken durchgeführt und hinsichtlich ihrer Eignung für den routinemäßigen Einsatz bewertet. Für die Analyse der organischen Bestandteile, also vornehmlich der Bindemittelbasis der Lackschichten, wird vor allem die Infrarotspektroskopie angewendet (Compton, et al., 1991), (Zieba-Palus, et al., 2006). Mit Hilfe von Infrarotmikroskopen können anhand der charakteristischen Absorptionsbanden lateral aufgelöst die funktionellen Gruppen der Bindemittelsysteme und damit die Verbindungsklasse bestimmt werden. Die anorganischen Bestandteile des Lacks können mit Infrarotspektroskopie nur unzureichend gemessen werden, da ihre Absorptionsbanden meist unterhalb des Emissionsbereichs der IR-Quelle oder unterhalb des detektierbaren Bereichs liegen. Auch die Detektion von organischen Pigmenten gestaltet sich schwierig, denn die Intensität ihrer Absorptionsbanden ist sehr gering und wird zudem noch von den Banden des Bindemittels überlagert. Ergänzend zur Infrarotspektroskopie kann die Raman-Spektroskopie eingesetzt werden, die sowohl die Detektion anorganischer als auch organischer Bestandteile erlaubt (Gelder, et al., 2005). Die Methoden selbst sind zwar nicht invasiv, aber für die Analyse mit Infrarot- und Raman-Spektroskopie müssen die Proben eingebettet und ein Querschliff angefertigt werden, und im Fall von Infrarotmessungen in Transmission müssen sogar Mikrotomschnitte der Proben hergestellt werden. Bei forensischen Analysen, bei denen häufig nur kleine Bruchstücke als Probenmaterial zur Verfügung stehen, ist diese Art der Präparation entweder nicht durchführbar oder die gesamte Probe wird damit verbraucht.

Für die Elementanalyse der anorganischen Bestandteile von Automobillackierungen ist die (μ -)RFA und REM-EDX prädestiniert (Beam, et al., 1990), (Zieba-Palus, et al., 2006), (McNorton, et al., 2008), wobei die RFA empfindlicher für schwere Elemente ist und REM-EDX besser für die Analyse von Elementen wie beispielsweise von Al, Si, S, Cl geeignet ist. Durch eine rein qualitative Analyse kann allerdings häufig keine sichere Unterscheidung verschiedener Proben vorgenommen werden, hierzu müssen die Spektren quantitativ

ausgewertet werden. Häufig sind aufgrund der starken Matrixeffekte in den teilweise hoch gefüllten Schichten nur semiquantitative Analysen möglich, auch die Nachweisgrenzen sind nur mäßig. Einige Komponenten wie Titandioxid, Bariumsulfat, Aluminium(oxid), die in mehreren Schichten der Lackierung vorkommen, können mit RFA und REM-EDX nicht den einzelnen Schichten zugeordnet werden, es kann nur ein Gesamtgehalt gemessen werden, so dass die Unterscheidung verschiedener Proben erschwert ist. Durch die Anfertigung eines Probenquerschliffs wird zwar mit REM-EDX eine schichtweise Analyse möglich, allerdings wird die Probe dabei durch Einbettung und Bedampfung unwiederbringlich beschädigt.

Eine weitere in den letzten Jahren erstmals zur Tiefenprofilanalyse von Autolacken angewendete Methode ist die Laserablation-ICP-Massenspektrometrie sowohl mit Quadrupol- als auch mit Sektorfeld-Trennsystemen (Deconinck, et al., 2006). Sie bietet die Vorteile einer semi-zerstörungsfreien Methode mit hoher räumlicher Auflösung und Nachweisgrenzen im ppb-Bereich. Die mehrschichtigen Systeme werden dabei von oben nach unten ablatiert, es wird aufgrund unterschiedlicher Ablationsraten in den einzelnen Schichten ein zeitabhängiges Signal erhalten. Gleichfarbige Autolacke unterschiedlicher Hersteller können anhand der Signalverläufe einzelner Elemente gut voneinander unterschieden werden. Durch Verwendung von internen Standards können auch quantitative Ergebnisse erhalten werden, die dann mit den Werten aus einer Datenbank verglichen werden können. Auch von der Anwendung der externen kommerziellen Lackfilmstandards NIST-SRM 2570-2576 sowie von selbst hergestellten Standards auf Latex-Basis mit verschiedenen Anteilen an Metallionen zur Kalibration mit dem Ziel der Quantifizierung einzelner Elemente in Automobillackierungen wird berichtet (Hobbs, et al., 2003). Probleme bei der Interpretation der Signalverläufe können sich durch Kratereffekte ergeben, einstürzende Kraterwände oder Schmelzvorgänge im Krater können zur unerwünschten Durchmischung der Komponenten verschiedener Schichten führen. Dieser Effekt nimmt mit steigender Ablationstiefe zu, die Schichten können dann nicht mehr voneinander unterschieden werden. Zu Störungen können auch spektrale Interferenzen führen, so dass eine sorgfältige Betrachtung aller möglichen interferierenden Moleküle oder Isotope mit Bewertung der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens geschehen muss. Gegebenenfalls kann eine Analyse mit hochauflösender Massenspektrometrie oder mit ergänzenden Methoden zur Überprüfung der mit dem Massenspektrometer detektierten Elemente erforderlich sein.

Angewendet werden auch Techniken, die mit dem kompletten Verlust bzw. Verbrauch der Probe verbunden sind. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang Pyrolyse-Gaschromatographie, eventuell gekoppelt mit einem Massenspektrometer, und diverse nasschemische Methoden wie ICP-OES, welchen ein vollständiger Aufschluss der Probe vorausgehen muss.

Vor forensischem Hintergrund ist für die Analyse von Automobillackierung eine Technik mit zerstörungsfreier, tiefenauflösender Arbeitsweise zu bevorzugen. Eine der wenigen Techniken, die diese Bedingungen erfüllen, stellt die 3D μ -RFA dar. Erste Ergebnisse zur Untersuchung einer Autolackprobe mit der μ -Röntgentomographie kombiniert mit μ -Röntgendiffraktometrie wurden bereits veröffentlicht (Nolf, et al., 2010). Im folgenden Abschnitt werden detailliert die Ergebnisse der Analysen von fünf unterschiedlichen Autolacken mit 3D μ -RFA sowohl mit Synchrotron- als auch mit Röhrenanregung vorgestellt, und die aus den Tiefenprofilen von zwei Proben rekonstruierten Massenanteile ausgewählter Elemente in bestimmten Schichten wiedergegeben, als Vergleich dienen die aus REM-EDX-Messungen erhaltenen Werte. Um möglicherweise unterhalb der Nachweisgrenze vorliegende Elemente im Schichtaufbau zu detektieren sowie Zweifel über die Anwesenheit einiger Elemente mit überlagerten Fluoreszenzlinien zu beseitigen, wurden die beiden betreffenden Proben zusätzlich mit LA-ICP-MS analysiert.

6.3 Analyse von Autolacken mit REM-EDX, 3D μ -RFA und LA-ICP-MS

Um die Eignung der 3D μ -RFA für die Analyse von Automobillackierungen zu testen, werden hier die Ergebnisse der Untersuchungen an fünf Proben präsentiert und mit den Ergebnissen der REM-EDX- und der LA-ICP-MS-Analysen verglichen. Die fünf Proben, die in Tabelle 6-2 aufgelistet sind, stammen aus verschiedenen Autowerkstätten, wo sie als Reste von Reparaturen angefallen waren, sowie von der Volkswagen AG.

Tabelle 6-2: Übersicht über die untersuchten Automobillackierungen

Probenbezeichnung	Farbe	Herkunft
Probe 1	rot metallic	Autowerkstatt
Probe 2	blau metallic	Autowerkstatt
Probe 3	schwarz uni	Autowerkstatt
Probe 4	rot uni	Volkswagen AG
Probe 5	rot metallic	Volkswagen AG

Lichtmikroskopie

Zunächst wurden die Proben lichtmikroskopisch untersucht, um Anzahl und Dicke der Schichten zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Stücke von etwa 1,5 x 1,5 cm Größe in ein Epoxidharz (Buehler EpoThin Harz + EpoThin Härter) eingebettet, die erhärteten zylinderförmigen Körper mit einem Präzisionstrenner (Buehler IsoMet 1000) durch eine Diamanttrennscheibe senkrecht zum Schichtaufbau zerteilt und die Schnittflächen anschließend mit einem Schleif-/Poliergerät (Buehler Phoenix Beta, Automatikaufsatz Vector) glatt geschliffen und poliert. Zur Aufnahme der lichtmikroskopischen Bilder diente das Digitalmikroskop VHX-600 von Keyence. Abb. 6-2 zeigt die Aufnahmen der Querschnitte der fünf Automobillackierungen mit den ausgemessenen Schichtdicken.

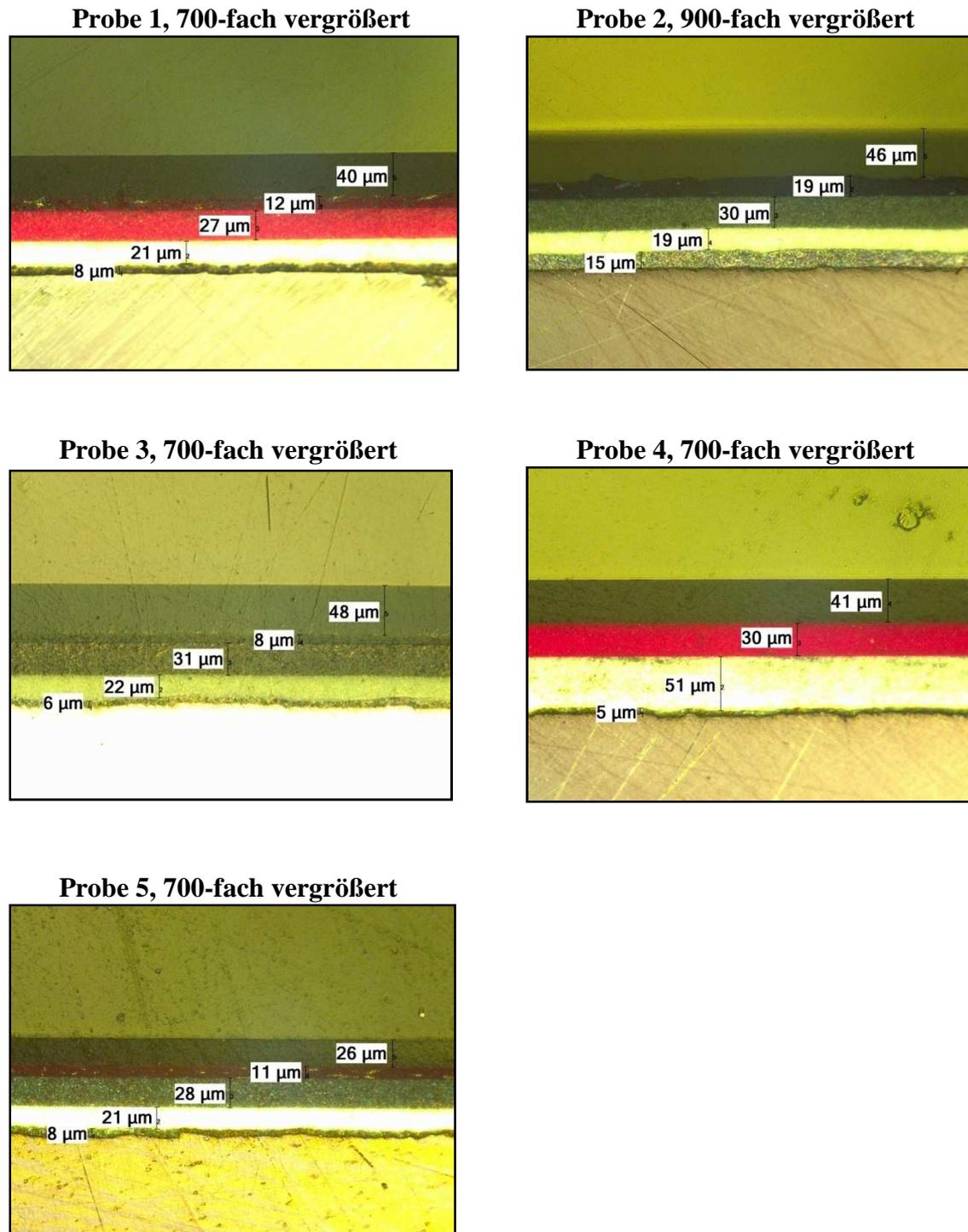


Abb. 6-2: Lichtmikroskop-Aufnahmen der eingebetteten Autolackierungen im Querschnitt mit Substrat/Karosserie am unteren Bildrand und Einbettmasse am oberen Bildrand

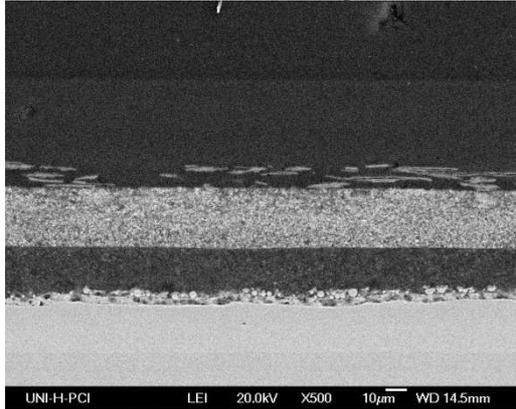
Aus den Lichtmikroskop-Aufnahmen geht der in Abschnitt 6.1 beschriebene und in Abb.6-1 schematisch dargestellte Schichtaufbau hervor. Auf dem Substrat befindet sich die wenige

Mikrometer dünne Verzinkung. Die Phosphatschicht ist auf keiner der Aufnahmen zu erkennen, sie stellt mit theoretisch 1,5 μm die dünnste Schicht des Systems dar und kann aufgrund der zu kleinen Vergrößerung und ihres schlechten Farbkontrastes optisch nicht von der Zinkschicht unterschieden werden. Auf die phosphatierte Verzinkung folgt die Grundierung, die in den untersuchten Proben ca. 20 μm dick ist. Über der weiß bis grau gefärbten Grundierung befindet sich der Füller. Er ist bei allen Proben außer dem roten Lack grau gefärbt, seine Dicke beträgt in etwa 30 μm . Bei Probe 4 sind die Grundierung und der Füller nicht voneinander zu unterscheiden, sie weisen zusammen eine Dicke von 51 μm auf. Die darauf folgende Basislackschicht variiert von 8-30 μm und trägt die Farbe, in der die Lackierung erscheint. Bei den Proben 1, 2 und 5 enthält sie deutlich sichtbare, blättchenförmige Metallic-Pigmente. Abgeschlossen werden die Lackproben mit der 26-48 μm dicken Klarlackschicht.

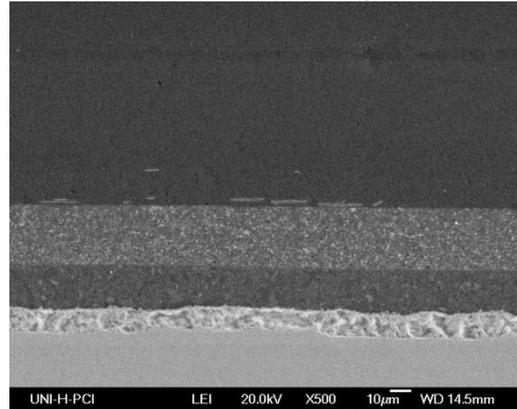
REM-EDX

Um die Elementzusammensetzung der einzelnen Schichten zu bestimmen wurden die eingebetteten Proben mit Gold bedampft und mit REM-EDX (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6700F mit energiedispersivem Röntgenspektrometer Oxford Instruments INCA 300) untersucht. Aus den REM-Aufnahmen (Abb. 6-3) der Querschnitte der untersuchten Proben gehen aufgrund des schlechten Kontrastes nicht mehr Informationen als aus den Lichtmikroskop-Aufnahmen hervor. So ist die obere Grenze der Klarlackschicht sehr schlecht zu erkennen. Gut erkannt werden können hingegen Partikel in der Grundierung und im Füller sowie die Pigmentblättchen in der Basislackschicht der Metallic-Lackierungen.

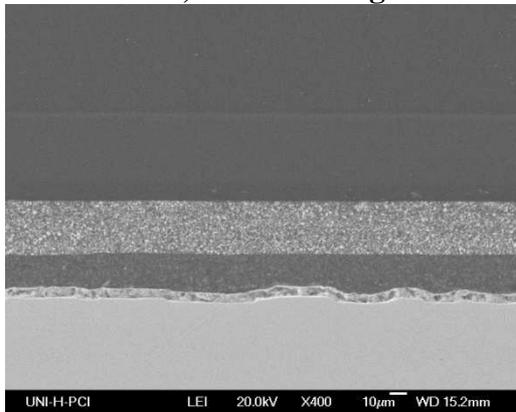
Probe 1, 500-fach vergrößert



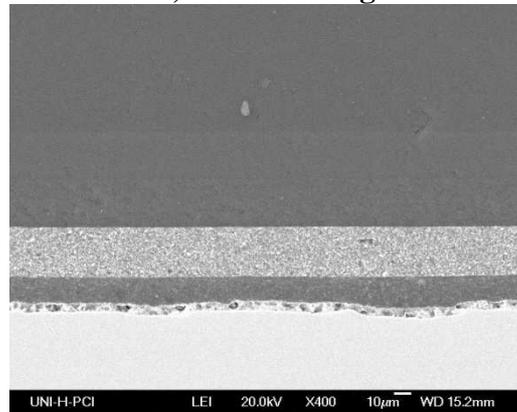
Probe 2, 500-fach vergrößert



Probe 3, 400-fach vergrößert



Probe 4, 400-fach vergrößert



Probe 5, 400-fach vergrößert

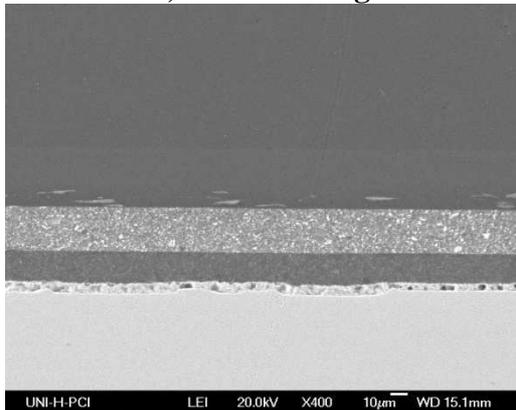


Abb. 6-3: REM-Aufnahmen der eingebetteten Automobillackierungen im Querschnitt mit Substrat/Karosserie am unteren Bildrand und Einbettmasse am oberen Bildrand, Beschleunigungsspannung 20 kV

In den in Abb. 6-3 gezeigten Bereichen der Proben wurden Mappings der Röntgenfluoreszenzintensität aufgenommen und mit Hilfe der Auswertesoftware INCA die Zusammensetzung der einzelnen Schichten bestimmt. Tabelle 6-3 gibt die Massenanteile der detektierten Elemente wieder, die Elemente sind dabei von steigendem zu fallendem Anteil geordnet. Die Intensitäten einiger Elemente liegen im Bereich der für die Technik typischen Nachweisgrenzen, ihre Gehalte sind in Klammern angegeben. Auf die Bestimmung der für jedes Element unterschiedlichen Nachweisgrenzen in den verschiedenen Schichten wurde hier verzichtet.

Tabelle 6-3: Massenanteile der mit REM-EDX detektierten Elemente in einzelnen Schichten

Probe	Substrat	Verzinkung	Grundierung	Füller	Basislack	Klarlack
Probe 1	81,11±1,79% Fe 17±1,76% C 1,07±0,5% Na 0,83±0,35% Zn	39,69±2,31% C 33,07±1,55% Zn 22,14±1,66% O 3,65±0,34% Fe 1,26±0,18% Si 0,25±0,11% Ca	71,48±1,43% C 20,13±1,38% O 5,13±0,37% Ba 1,38±0,16% Fe 0,9±0,09% Si 0,47±0,08% Al 0,38±0,18% Zn (0,08±0,35% Bi) (0,04±0,06% K)	50,17±0,86% C 24,39±0,81% O 19,16±0,42% Ba 4,35±0,14% S 1,09±0,1% Fe 0,3±0,05% Cl 0,25±0,05% Si 0,11±0,05% Al (0,09±0,09% Na) (0,09±0,08% Cr)	68,29±1,47% C 23,92±1,41% O 3,45±0,17% Al 2,59±0,19% Fe 0,88±0,09% Si 0,43±0,17% Ba 0,28±0,08% Mg 0,18±0,06% K	70,29±2,91% C 21,13±1,26% O 7,64±3,64% N 0,86±0,09% Fe (0,08±0,04% Cl)
Probe 2	81,79±1,16% Fe 17,67±1,13% C 0,32±0,21% Zn 0,22±0,3% Na	53,83±1,65% Zn 27,02±1,99% C 14,69±1,08% O 3,18±0,23% Fe 0,55±0,13% Si 0,34±0,14% Al 0,21±0,11% Ti 0,18±0,23% Cu	63,1±1,15% C 25,32±1,22% O 6,16±0,22% Ti 2,26±0,1% Si 1,47±0,13% Fe 0,88±0,33% Ba 0,51±0,07% Al 0,29±0,15% Zn	53,76±0,87% C 29,08±0,87% O 8,96±0,32% Ba 2,52±0,1% Si 2,3±0,1% S 1,36±0,14% Ti 1,22±0,1% Fe 0,51±0,6% Al 0,19±0,6% Mg 0,12±0,19% Sr	72,56±1,04% C 24,69±1,05% O 1,18±0,11% Fe 0,41±0,07% Ti 0,41±0,11% Cu 0,24±0,05% Cl 0,22±0,05% Si 0,21±0,05% Al (0,07±0,12% Zn)	70,25±2,13% C 19,27±0,88% O 9,54±2,63% N 0,94 ±0,07% Fe
Probe 3	87,64±1,38% Fe 11,56±1,36% C 0,79±0,34% Na 0,19±0,11% Si	37,5±4,38% Zn 36,2±6,13% C 21,06±4,19% O 3,65±0,74% Si 1,59±0,76% Fe	64,4±1,44% C 26,36±1,51% O 5,51±0,24% Ti 2,18±0,13% Si 0,61±0,22% Zn 0,5±0,09% Al 0,36±0,12% Fe (0,09±0,15% Na)	50,06±1,04% C 25,87±0,95% O 18,41±0,51% Ba 4,51±0,18% S 0,57±0,08% Si 0,37±0,11% Fe 0,14±0,08% Mg (0,08±0,006% Al)	75,7±2,13% C 23,76±2,14% O 0,29±0,13% Mg 0,24±0,1% Si	71,4±3,44% C 20,46±1,41% O 7,96±4,25% N 0,1±0,04% Si (0,08±0,04% Cl)

6 Autolacke als Anwendungsbeispiele von polymeren Schichtsystemen

Probe	Substrat	Verzinkung	Grundierung	Füller	Basislack	Klarlack
Probe 4	90,59±2,33% Fe 8,76±2,31% C 0,64±0,46% Zn	36,47±4,85% C 32,77±3,18% Zn 24,52±3,55% O 3,32±0,69% Fe 1,8±0,45% Si 1,12±0,35% Ti	69,42±1,78% C	41,62±1,07% C	71,89±1,44% C 23,97±1,46% O 2,0±0,12% Cl 1,26±0,1% Si 0,51±0,22% Ba 0,25±0,09% Fe 0,12±0,09% Ti	74,97±1,11% C 24,91±1,11% O 0,12±0,05% Si
			24,24±1,84% O	31,42±1,02% O		
			3,59±0,23% Ti	16,24±0,55% Ba		
			1,15±0,12% Si	5,08±0,26% Ti		
			0,69±0,23% Zn	3,86±0,16% S		
			0,44±0,14% Fe	0,6±0,08% Si		
			0,15±0,09% Mg	0,57±0,2% Zn		
			0,15±0,09% Al	0,36±0,1% Fe		
			0,14±0,18% Na	0,26±0,07% Al		
			(0,04±0,08% Cl)			
Probe 5	89,08±1,51% Fe 9,66±1,51% C 1,25±0,31% Zn	44,24±2,62% Zn 26,49±3,64% C 20,5±2,17% O 6,87±0,66% Fe 1,27±0,28% Si 0,63±0,22% Ti	70,07±1,37% C	48,1±1,03% C	72,7±2,05% C	65,37±3,06% C 21,89±1,5% O 12,53±3,84% N 0,15±0,05% Si (0,06±0,04% Cl)
			24,53±1,41% O	28,67±0,95% O	24,11±1,99% O	
			3,32±0,18% Ti	17,63±0,49% Ba	2,06±0,17% Al	
			0,74±0,08% Si	3,96±0,17% S	0,41±0,12% Fe	
			0,74±0,19% Zn	1,04±0,09% Si	0,290,08±% Si	
			0,33±0,1% Fe	0,48±0,09% Mg	0,11±0,06% Cl	
			0,15±0,06% Al	0,1±0,12% Na	0,1±0,08% Ti	
			0,11±0,06% Cl	(0,03±0,06% Al)	(0,08±0,06% K)	
				(0,08±0,06% Ca)	(0,05±0,08% Mg)	

Anhand der Zusammensetzung der einzelnen Schichten lassen sich die Proben überwiegend gut voneinander unterscheiden. Zwar befinden sich die Anteile der Haupt- und Nebenbestandteile C, O, Ti und Ba der sich entsprechenden Schichten in den verschiedenen Proben in der gleichen Größenordnung, anhand der Spurenbestandteile (< 1 %), ist allerdings eine Unterscheidung der Proben möglich. In Grundierung und Füller dominieren als anorganische Bestandteile BaSO₄ und TiO₂ mit ihrer Funktion als Füllstoff bzw. Pigment, worauf die größtenteils über 5 % liegenden Massenanteile an Ba und Ti hindeuten. Aus der Zusammensetzung der Basislackschicht kann teilweise auf die Art des Pigments geschlossen werden. So weist der Fe-Gehalt der Basislackschicht von 2,59 % in Probe 1 auf Fe₂O₃ als Pigment hin. Bei den ebenfalls roten Proben 4 und 5 wird die Farbe vermutlich durch ein organisches Pigment erzeugt, da die metallischen Analyten Massenanteile von unter 1 % aufweisen. Die Metallic-Lackierungen (Probe 1, 2 und 5) lassen sich durch den erhöhten Aluminiumgehalt in der Basislackschicht gegenüber den Uni-Lackierungen identifizieren. Im schwarzen Lack ist wahrscheinlich Ruß das farbgebende Pigment, was sich aus dem erhöhten Kohlenstoffanteil und dem Fehlen anderer, für die Farbgebung verantwortlicher Bestandteile

schlussfolgern lässt. Weitere als Spurenbestandteile in einigen Schichten vorkommende Elemente wie Si, Al, Na, Mg, K und Ca liegen wahrscheinlich in den Füllstoffen Glimmer, Ton oder Talk vor. Möglicherweise sind sie auch Bestandteile von Lackadditiven (Dispergieradditive, Benetzungsadditive, Entschäumer und andere) die nur in kleinen Mengen eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Klarlacke in den verschiedenen Proben ist sehr ähnlich, sie können schlecht zur Unterscheidung der Proben herangezogen werden.

3D μ -RFA

Die Untersuchung der Automobillackierungen mit 3D μ -RFA erfolgte mit Synchrotronanregung an der μ Spot-Beamline bei BESSY. Die Proben wurden dabei mit den Schrittmotoren durch das Untersuchungsvolumen gefahren, beginnend mit der Klarlackschicht bis hin zum Substrat, in dem die Strahlung schließlich vollständig absorbiert wird. Abb. 6-4 zeigt das Summenspektrum der Probe 2 über alle Schichten. Aufgrund sehr unterschiedlicher Intensitäten der detektierten Elemente sind die Counts auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Die Peaks bei 10,5-13,3 keV sowie 17,1-18,9 keV stellen Summenpeaks der Hauptkomponenten Fe, Zn, Ba und Ti dar.

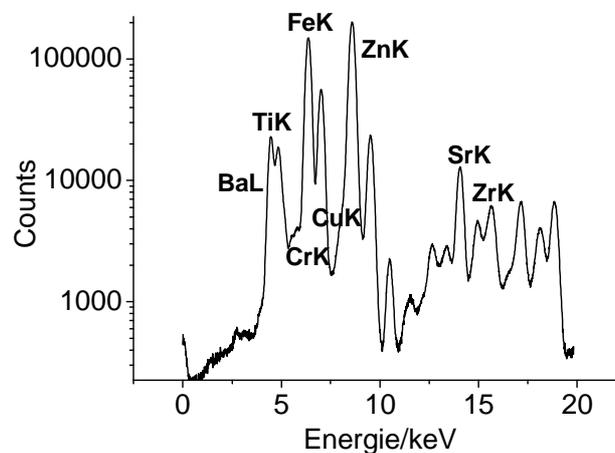


Abb. 6-4: Summenspektrum der Probe 2 über alle Schichten, Synchrotronanregung bei 20 keV

In Abb. 6-5 sind die normierten Zählratenverläufe der detektierten Elemente der Proben 2, 3, 4 und 5 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei Probe 2 nur die angefitteten Verläufe ohne die entsprechenden einzelnen Messpunkte dargestellt. Zusätzlich ist in

Abb. 6-6 der Intensitätsverlauf der Elemente in Probe 1 abgebildet, woraus die ungefähren Mengenverhältnisse der Elemente in den Schichten hervorgehen. Mit der Darstellung der Compton- und Rayleighstrahlung, welche durch inelastische bzw. elastische Streuung der Röntgenstrahlung an Materie zustande kommt, wird das Eindringen des Untersuchungsvolumens in die Klarlackschicht angezeigt, denn die von ihr ausgehende sehr schwache Fluoreszenzstrahlung kann nicht detektiert werden. Zusätzlich sind in den Diagrammen die ungefähren Positionen der Schichtgrenzen mit KL für die Klarlackschicht, BL für Basislack, F für Füller, G für Grundierung und VZ für Verzinkung eingezeichnet, sie wurden anhand der Maxima der Element-Zählratenverläufe und der lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken abgeschätzt.

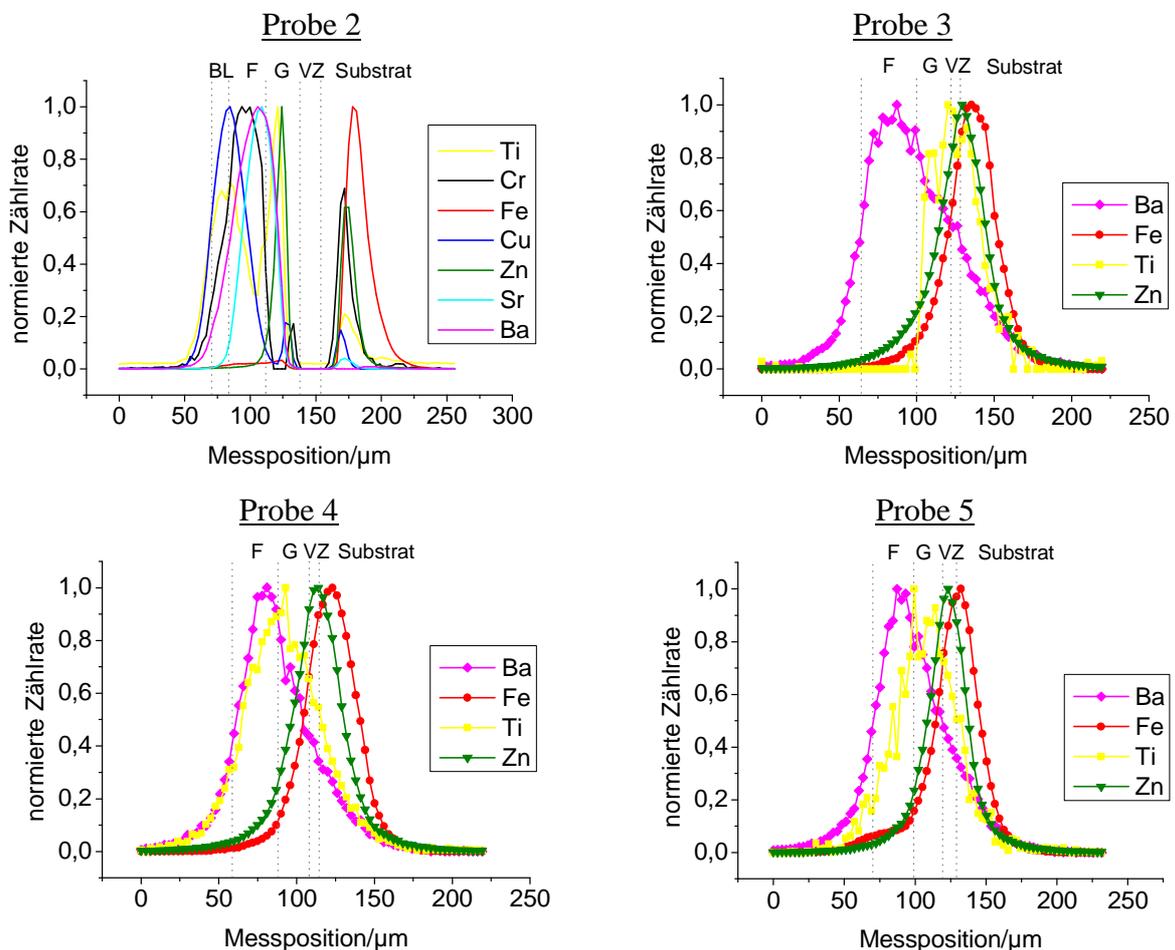


Abb. 6-5: normierte Zählratenverläufe von Tiefenscans an jeweils einer Stelle der Autolackproben mit ungefährender Position der Schichtgrenzen (BL = Basislack, F = Füller, G = Grundierung, VZ = Verzinkung), Messbedingungen: 16 keV, 15 s Messzeit pro Punkt für Probe 2, 50 s Messzeit pro Punkt für die Proben 3, 4 und 5, 3 μm Schrittweite

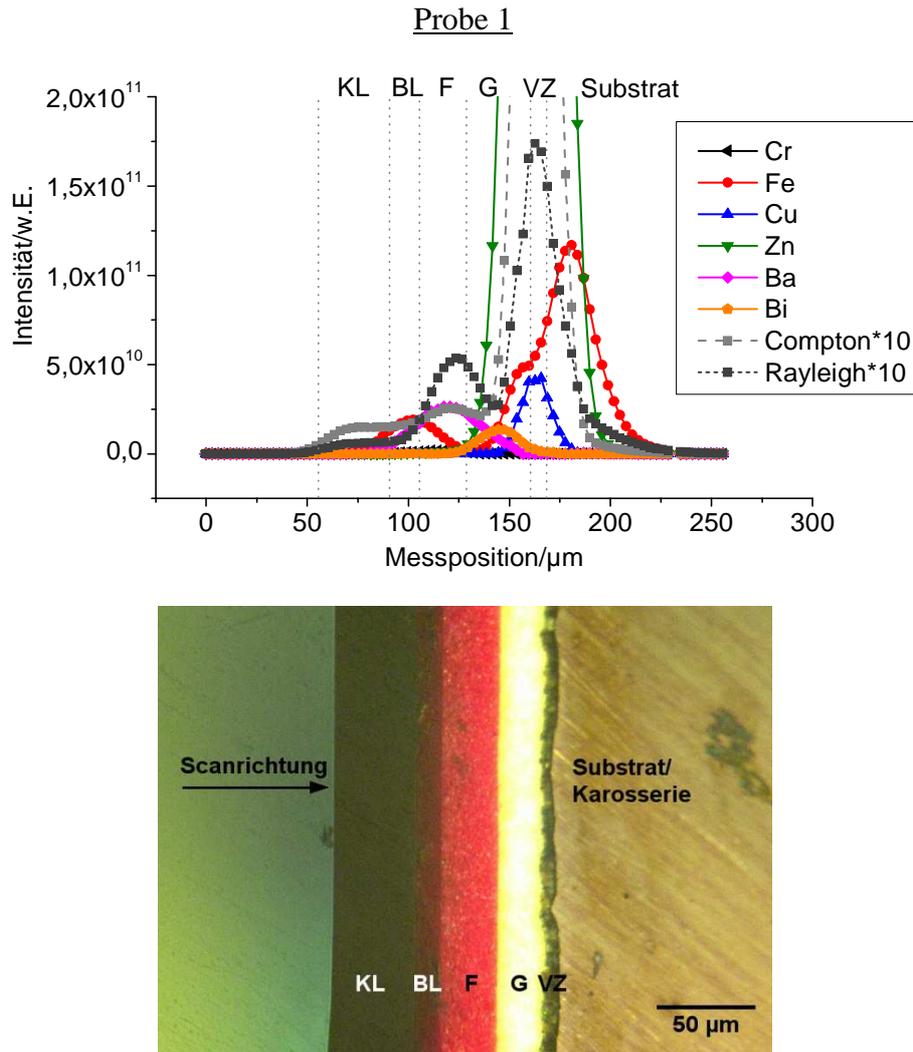


Abb. 6-6: oben: Zählratenverlauf eines 3D μ -RFA-Tiefenscans der Probe 1 mit ungefähre Position der Schichtgrenzen (KL = Klarlack, BL = Basislack, F = Füller, G = Grundierung, VZ = Verzinkung), Anregungsspannung 16 keV, 12 s Messzeit pro Punkt, 3 μm Schrittweite unten: Lichtmikroskop-Aufnahme des roten Lacks mit Angabe der Scanrichtung

Aus den Tiefenprofilen geht besonders bei den Proben 1 und 2 der Schichtaufbau der Lackierungen hervor. Nacheinander treten die in den einzelnen Schichten detektierten Elemente auf. Bei Probe 2 sind bei geringer Eindringtiefe in den oberen Schichten Ti, Cu, Cr und Ba nachzuweisen, die bis auf Cr auch bei den REM-EDX-Messungen in der Basislack- und der Füllerschicht detektiert werden konnten. Auffällig ist der Rückgang der Zählraten auf Null bei einer Messposition von ca. 130 μm , der durch eine zu hohe Zählrate verursacht wurde und zu einem Anstieg der Totzeit auf 100 % führte, so dass der Detektor keine Signale

mehr verarbeiten konnte. Bei Probe 2 steigen zuerst die Signale von Fe und Ba in der Basislacksschicht und dem Füller an. Weiterhin konnten in den Lackschichten Cr, Bi und Cu nachgewiesen werden. Die leichten, mit REM-EDX detektierten Elemente Cl, S, Al, Si, Mg, Na, K, C, O und N können aufgrund ihrer schwachen Röntgenfluoreszenzstrahlung und Absorptionseffekten in der mit schweren Elementen gefüllten Matrix mit 3D μ -RFA nicht gemessen werden.

Bei den Proben 3, 4 und 5 sind lediglich die normierten Tiefenprofilverläufe der Hauptkomponenten Ba, Ti, Fe und Zn aufgetragen, da die Intensitätsverläufe weiterer im Röntgenspektrum vorkommender Elemente stark verrauscht waren. Allgemein sind die absoluten Signalintensitäten der Elemente in den Proben 3, 4 und 5 um den Faktor 10 kleiner als die in den Proben 1 und 2 gemessenen Intensitäten. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Linsenjustage in den verschiedenen Strahlzeiten am Synchrotron. Wenn die Überlappung der Foki der beiden Röntgenoptiken nicht optimal ist, äußert sich dies unter anderem in einer Verringerung der detektierten Zählraten. Zudem zeigen die REM-EDX-Messungen, dass in den Proben 3, 4 und 5 keine charakteristischen Elementspuren ($Z > 17$), die mit 3D μ -RFA nachweisbar wären, enthalten sind. Diese Ergebnisse geben einen Hinweis darauf, dass in den Proben 3, 4 und 5 keine anorganischen sondern organische Pigmente verarbeitet wurden. Eine Unterscheidung dieser Proben anhand der 3D μ -RFA-Tiefenprofilverläufe ist daher nur schlecht möglich, lediglich über die Messposition, an der die Zählratenmaxima auftreten, lassen sich die Proben differenzieren. Entsprechend der Ergebnisse der REM-EDX-Messungen treten die Maxima von Ti und Ba bei Probe 4 fast an der gleichen Messposition auf, denn beide sind bereits als Neben- und Hauptbestandteile in der Füllerschicht enthalten. Bei Probe 5 tritt Ti in größeren Anteilen erst in der Grundierung auf, weshalb sein Maximum gegenüber dem Ba-Maximum zu einer höheren Messposition verschoben ist. Bei der Lackierung in Probe 3 ist dieser Effekt noch stärker zu beobachten.

Ohne die Kenntnis von Schichtanzahl und -dicke aus lichtmikroskopischen Messungen oder Kenntnis der ungefähren Zusammensetzung der einzelnen Schichten, insbesondere der Hauptbestandteile, ist eine Zuordnung der Elemente zu den Schichten aus den Tiefenprofilen kaum möglich. Es müssen daher entsprechende Vergleichsdaten für die Auswertung der 3D μ -RFA-Messungen vorliegen.

Die Rekonstruktion der Massenanteile der detektierten Elemente wurde anhand der Zählratenverläufe der Proben 1 und 2 durchgeführt (Mantouvalou, 2009). Die typischen

Dichten der einzelnen Schichten wurden in der Literatur recherchiert und als Ausgangswerte für die Berechnungen verwendet. Die Tabellen 6-4 und 6-5 geben die mit dem bekannten Algorithmus rekonstruierten Massenanteile und die entsprechenden mit REM-EDX bestimmten Werte sowie die absolute und die relative Abweichung zwischen beiden Methoden wieder. Nicht berücksichtigt werden dabei jene Elemente, die mit REM-EDX aber nicht mit 3D μ -RFA detektiert werden konnten.

Tabelle 6-4: Rekonstruierte (Mantouvalou, 2009) und mit REM-EDX gemessene Analytmassenanteile der einzelnen Schichten in Probe 1

Probe 1	Analyt-Massenanteil				Abweichung/%	
	3D μ -RFA		REM-EDX		absolut	relativ
Klarlack	$9,38 \cdot 10^{-5}$ % Cu	$\pm 2,3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Basislack	3,77 % Fe	$\pm 1,34$	2,59 % Fe	$\pm 0,19$	-1,18	-45,56
	2,85 % Ba	$\pm 6,97$	0,43 % Ba	$\pm 0,17$	-2,42	-562,79
	$2,76 \cdot 10^{-4}$ % Bi	$\pm 6,77 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Füller	38,4 % Ba	$\pm 8,95$	19,16 % Ba	$\pm 0,42$	-19,42	-100,42
	0,37 % Cr	$\pm 0,078$	0,09 % Cr	$\pm 0,08$	-0,28	-63,09
	0,013 % Fe	$\pm 0,033$	1,09 % Fe	$\pm 0,1$	1,077	98,81
	$6,03 \cdot 10^{-5}$ % Bi	$\pm 9,38 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
Grundierung	8,02 % Zn	$\pm 7,66$	0,38 % Zn	$\pm 0,18$	-7,64	-2010,53
	4,30 % Ba	$\pm 7,93$	5,13 % Ba	$\pm 0,37$	0,83	16,18
	0,86 % Bi	$\pm 0,16$	0,08 % Bi	$\pm 0,35$	-0,78	-975
	0,11 % Cu	$\pm 0,13$	-	-	-	-
	$5,83 \cdot 10^{-4}$ % Fe	$\pm 1,43 \cdot 10^{-3}$	1,38 % Fe	$\pm 0,16$	1,38	99,96
Verzinkung	82,42% Zn	$\pm 19,35$	33,07 % Zn	$\pm 1,55$	-49,35	-149,23
	13,02 % Fe	$\pm 20,17$	3,65 % Fe	$\pm 0,34$	-9,37	-256,71
	4,56 % Cu	$\pm 0,83$	-	-	-	-
Substrat	99,78 % Fe	$\pm 0,42$	81,11 % Fe	$\pm 1,79$	-18,67	123,02
	0,17 % Ba	$\pm 0,42$	-	-	-	-
	0,044 % Cr	$\pm 0,003$	-	-	-	-

Tabelle 6-5: Rekonstruierte (Mantouvalou, 2009) und mit REM-EDX gemessene Analytmassenanteile der einzelnen Schichten in Probe 2

Probe 2	Analyt-Massenanteil				Abweichung/%	
	3D μ -RFA		REM-EDX		absolut	relativ
Klarlack	-	-	-	-	-	-
Basislack	5,36 % Ti	$\pm 1,13$	0,41 % Ti	$\pm 0,07$	-4,95	-1207,32
	1,02 % Cu	$\pm 0,2$	0,41 % Cu	$\pm 0,11$	-0,61	-148,78
Füller	30,46 % Ba	$\pm 5,66$	8,96 % Ba	$\pm 0,32$	-21,5	-239,95
	11,98 % Ti	$\pm 2,07$	1,36 % Ti	$\pm 0,14$	-10,62	-780,88
	0,55 % Cr	$\pm 0,07$	-	-	-	-
	0,51 % Fe	$\pm 0,17$	1,22 % Fe	$\pm 0,1$	0,71	58,2
	0,19 % Sr	$\pm 0,12$	0,12 % Sr	$\pm 0,19$	-0,07	-58,33
	$9,77 \cdot 10^{-3}$ % Zr	$\pm 7,91 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Grundierung	29,23 % Ti	$\pm 5,53$	6,16 % Ti	$\pm 0,22$	-23,07	-374,51
	12,28 % Zn	$\pm 5,5$	0,29 % Zn	$\pm 0,15$	-11,99	-4134,48
	6,3 % Ba	$\pm 7,11$	0,88 % Ba	$\pm 0,33$	-5,42	-615,91
	0,031 % Zr	$\pm 0,026$	-	-	-	-
	$1,73 \cdot 10^{-3}$ % Sr	$\pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Verzinkung	95 % Zn	0	53,83 % Zn	$\pm 1,65$	-41,17	-76,48
	5 % Cu	0	0,18 % Cu	$\pm 0,23$	-4,82	-2677,78
Substrat	100 % Fe	$\pm 4,31 \cdot 10^{-4}$	81,79 % Fe	$\pm 1,16$	-18,21	-22,26
	$2,49 \cdot 10^{-4}$ % Cr	$\pm 4,31 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-

Aus den Tabellen 6-4 und 6-5 wird die allgemein große Abweichung zwischen den aus den Tiefenscans rekonstruierten und den mit REM-EDX bestimmten Analyt-Massenanteilen in den Schichten von Probe 1 und 2 deutlich, sie unterscheiden sich zum Teil um mehr als eine Größenordnung. Ursächlich für diese großen Abweichungen können neben den weiter unten diskutierten semiquantitativen Rekonstruktionsergebnissen auch Inhomogenitäten der Analytverteilung in der Matrix sein. Bei den REM-EDX-Messungen machen sich eventuelle Inhomogenitäten nicht bemerkbar, da die Ermittlung der Massenanteile über einen größeren Flächenbereich des Schichtquerschnitts erfolgt. Hingegen sind bei der 3D μ -RFA die Messpunkte nur wenige Mikrometer groß, so dass ein Einfluss von Inhomogenitäten der Füllstoff- bzw. Analytverteilung auf das Ergebnis durchaus denkbar ist. Die Größe dieses Effekts ist allerdings schlecht abzuschätzen. Da die Rekonstruktion der Elementmassenanteile

nur anhand jeweils eines Tiefenscans durchgeführt wurde, sind sie nicht repräsentativ für die Probe.

Die mit 3D μ -RFA detektierten Elemente sind in beiden Tabellen 6-4 und 6-5 nach absteigenden Massenanteilen pro Schicht geordnet, nicht in allen Fällen entspricht dies der Reihenfolge der Analyten nach Massenanteilen mit REM-EDX, so z.B. in Füller und Grundierung der Probe 1 und Grundierung der Probe 2. Zudem weisen die rekonstruierten Werte eine vergleichsweise hohe Unsicherheit auf, die in einigen Fällen, wie z.B. bei Ba in der Basislackschicht des roten Lacks, größer ist als der Massenanteil selbst. Die Ergebnisse können daher lediglich als semiquantitativ betrachtet werden. Der Hauptgrund hierfür liegt in den geringen Schichtdicken, die im Bereich der Ausdehnung des Untersuchungsvolumens in Scan-Richtung liegen. So befindet sich das Untersuchungsvolumen bei Schichtdicken von 10-20 μm nicht vollständig in einer Schicht sondern gleichzeitig zum Teil in den benachbarten Schichten. So wurde in der Grundierung beider Lacke ein Zn-Anteil von 8,02% bzw. 12,28% rekonstruiert, was auf den Einfluss der angrenzenden Verzinkung zurückzuführen ist. Zudem wird die Quantifizierung durch die starken Absorptionseffekte bedingt durch hohe Füllstoffkonzentrationen von bis zu 40% in der organischen Matrix erschwert. Die rekonstruierten Massenanteile der Analyten in der Verzinkung und dem Substrat werden nur aus Gründen der Vollständigkeit angegeben, aufgrund der hohen Absorption in der metallischen Matrix ist eine Quantifizierung mit dem Rekonstruktions-Algorithmus hier nicht sinnvoll. Als weitere Ursache für die Abweichungen kommen die für die Berechnungen angenommenen typischen Dichten der einzelnen Schichten in Frage, die nicht unbedingt den realen Dichten der Lackschichten in den untersuchten Proben entsprechen. Zu dieser Vorgehensweise bestand allerdings keine Alternative, weil die Dichten der Lackschichtmaterialien, anders als bei den Kautschukmischungen, nicht gemessen werden konnten. Eine Differenzierung der beiden Lacke anhand der rekonstruierten Massenanteile der 3D μ -RFA ist dennoch möglich, da einige der detektierten Elemente, wie beispielweise Ti und Cu in der Basislackschicht der Probe 2 sowie Fe und Ba in der Basislackschicht der Probe 1, für jeden einzelnen Lack charakteristisch sind.

Abb. 6-7 zeigt die aus den 3D μ -RFA-Messungen rekonstruierten und die aus Lichtmikroskop-Aufnahmen bestimmten Schichtdicken der Proben 1 und 2. Die Rekonstruktion wurde anhand eines einzelnen Tiefenscans durchgeführt, weshalb keine Fehler angegeben werden konnten, während die lichtmikroskopischen Messungen der

Schichtdicken an drei verschiedenen Stellen der eingebetteten Lackproben im Abstand von einigen Millimetern vorgenommen wurden. Die relativen Abweichungen zwischen den rekonstruierten und den lichtmikroskopisch bestimmten Werten liegen bei Probe 1 betragsmäßig zwischen 10% und 47% und bei Probe 2 zwischen 5% und 39%, dabei treten sowohl positive als auch negative Abweichungen auf.

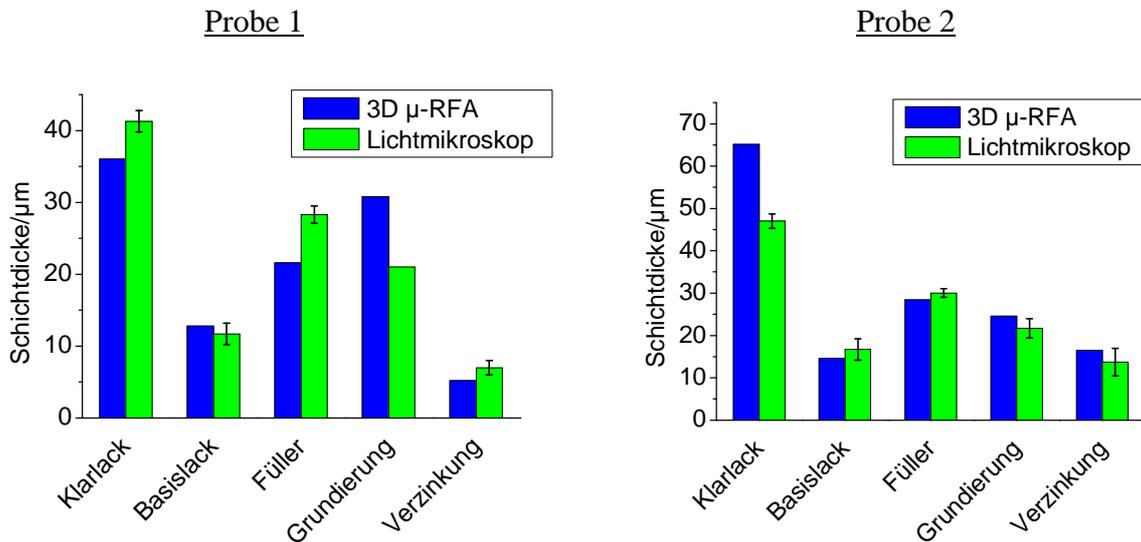


Abb. 6-7: Rekonstruierte (Mantouvalou, 2009) und lichtmikroskopisch bestimmte Schichtdicken der Proben 1 (links) und 2 (rechts)

Um die oben beschriebenen Unstimmigkeiten zwischen den 3D µ-RFA- und den REM-EDX-Messungen aufzuklären, bei denen vor allem Diskrepanzen bei der Detektion von Analyten mit kleinen Massenanteilen in einzelnen Schichten wie z.B. Sr, Zr, Bi und Cr auftraten, sollte ein weiteres Analyseverfahren herangezogen werden. Die Funktion dieser Elemente bzw. ihrer Verbindungen in den Lackschichten ist – anders als bei den Analyten Ba, Ti, Fe und Cu – nicht ohne weiteres ersichtlich, so dass ihre Anwesenheit auch aus diesem Grund durch eine weitere Methode überprüft werden sollte. Hierfür erscheint die LA-ICP-MS als minimal invasive Analysetechnik mit hoher lateraler und Tiefenaufösung bei gleichzeitig sehr geringen Nachweisgrenzen, die im ppb-Bereich liegen können, als besonders geeignet. Im nächsten Abschnitt sollen die Ergebnisse der Analyse des roten und des blauen Lacks mit LA-ICP-MS vorgestellt werden. Zudem soll durch die ergänzenden LA-ICP-MS-Messungen ein Vergleich der Techniken und eine abschließende Bewertung darüber möglich werden, welche Technik für die Analyse von Automobillackierungen vor forensischem Hintergrund besser geeignet ist.

LA-ICP-MS

Die Durchführung der rein qualitativen LA-ICP-MS-Experimente an den Proben 1 und 2 erfolgte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (X7, Thermo Scientific), welches an einen Nd:YAG-Laser (213 nm) von New Wave Research gekoppelt war. Vor der eigentlichen Analyse der Autolacke wurden die Ablationsparameter Energiedichte, Laser-Strahldurchmesser und Impulsfrequenz optimiert, um für die ausgewählten Elementisotope einen rauscharmen, gut aufgelösten Signalverlauf zu erhalten. Dabei wurde die Energiedichte in 5%-Schritten von 10 auf 100% gesteigert, der Laser-Strahldurchmesser auf 8 µm, 15 µm, 25 µm, 30 µm, 40 µm, 65 µm, 80 µm und 100 µm eingestellt und Impulsfrequenzen von 2 Hz, 4 Hz, 10 Hz und 20 Hz getestet. Zur Abtragung des Schichtmaterials bis zum Substrat wurden unter optimierten Bedingungen bei Probe 1 360 Pulse und bei Probe 2 400 Pulse benötigt (Schwarz, 2008).

Um eine Beschädigung des Detektors aufgrund extremer Unterschiede in den Signalintensitäten bedingt durch hohe Konzentrationsdifferenzen der Analyten zu vermeiden, wurden sie in drei Gruppen mit unterschiedlichen Ablationsbedingungen aufgeteilt, innerhalb derer die Analyten ähnliche maximale Signalintensitäten aufwiesen.

Das Augenmerk wurde bei den Analysen auf die Elemente Cr, Bi und Sr gelegt, welche in einzelnen Schichten mit 3D µ-RFA aber nicht mit REM-EDX nachgewiesen wurden. Abb. 6-8 zeigt die normierten Signalintensitätsverläufe der drei Analytgruppen von Probe 1 und 2 als Funktion der Ablationsdauer. Beobachtet wurden die Isotope ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{33}Si , ^{47}Ti , ^{52}Cr , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{68}Zn , ^{87}Sr , ^{88}Sr , ^{137}Ba , ^{208}Pb und ^{209}Bi .

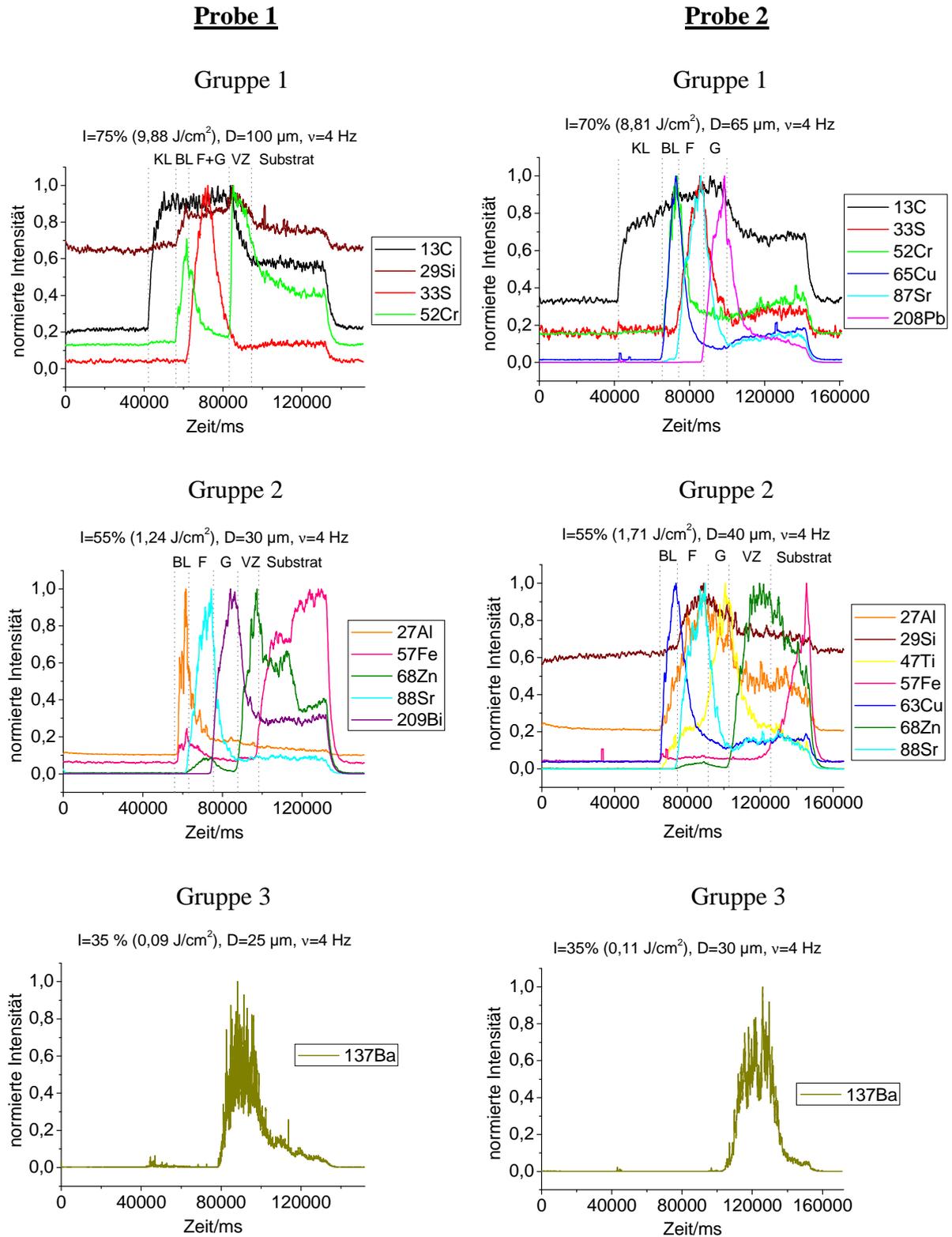


Abb. 6-8: Normierte LA-ICP-MS-Tiefenprofile ausgesuchter, nach Gruppen mit unterschiedlichen Ablationsparametern eingeteilter Elementisotope in Probe 1 und 2

Anhand charakteristischer Stellen in den Tiefenprofilen der Elemente können die Maxima fast aller gemessenen Elemente einer bestimmten Schicht des Autolackaufbaus zugeordnet werden. Da die Element-Gruppen der Autolacke unter verschiedenen Ablationsbedingungen analysiert wurden, können die Maxima von Elementen, die in der gleichen Schicht vorkommen, sich aber in unterschiedlichen Element-Gruppen befinden, an verschiedenen Stellen auf der Zeitskala auftreten. So beginnt das Signal von ^{137}Ba bei beiden Lacken erst bei ca. 80000 bzw. 100000 Millisekunden anzusteigen, obwohl Füller und Grundierung, worin Ba mit höheren Konzentrationen vorkommt, in den Gruppen 1 und 2 schon deutlich früher abgetragen werden. Aufgrund der geringeren eingebrachten Energie durch mildere Ablationsparameter in der Gruppe 3 dauert es länger, bis die darüber liegenden Schichten abgetragen worden sind. Die Element-Signalverläufe von Gruppe 1 und 2 lassen sich dagegen relativ gut miteinander vergleichen und die Elemente den einzelnen Schichten zuordnen. Da keine Ablationsraten bestimmt wurden, kann die Zeitskala nicht durch eine Tiefenskala ersetzt werden. Der Beginn der Ablation wird bei beiden Lacken vom Anstieg des ^{13}C -Signals bei 40000 ms markiert, während die Abtragung der Basislackschicht aus dem Anstieg des ^{27}Al -Signals und der Füllerschicht aus dem Anstieg des ^{33}S -Signals hervorgeht. Die Lage der Grundierung auf der Zeitskala kann bei Probe 2 am Maximum des Ti-Signals erkannt werden. Bei Probe 1 lassen sich in Gruppe 1 die Grundierung und der Füller nicht klar voneinander unterscheiden, nur in Gruppe 2 kann am Anstieg des ^{209}Bi -Signals die Abtragung der Grundierung beobachtet werden. Die beginnende Ablation der Verzinkung ist am steilen Wachstum des ^{68}Zn -Signals zu erkennen, und das Erreichen des Substrats am anschließenden Anstieg des ^{57}Fe -Signals. Ein vorhergehendes lokales Maximum des ^{68}Zn -Signals bei 60000-80000 ms bei Probe 1 und 80000-100000 ms bei Probe 2 wird wahrscheinlich durch Interferenz mit den Molekülonen $^{136}\text{Ba}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^{+}$ und $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^{+}$ hervorgerufen. Weitere mögliche Störungen der wichtigsten Nuklide in Autolacken durch interferierende Ionen sind in der Literatur beschrieben (Deconinck, et al., 2006). Für die hier analysierten Proben sind u.a. die Störungen von $^{52}\text{Cr}^{+}$ durch $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{+}$, von $^{63}\text{Cu}^{+}$ durch $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^{+}$ und $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^{+}$, von $^{65}\text{Cu}^{+}$ durch $^{130}\text{Ba}^{2+}$, $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^{+}$ und $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^{+}$, von $^{87}\text{Sr}^{+}$ durch $^{40}\text{Ar}^{47}\text{Ti}^{+}$ sowie von $^{88}\text{Sr}^{+}$ durch $^{40}\text{Ar}^{48}\text{Ti}^{+}$ bedeutend. Zwar sind auch die anderen Anayten von Störungen betroffen, ihre Anwesenheit in den betreffenden Schichten konnte aber zweifelsohne sowohl durch REM-EDX als auch durch 3D μ -RFA nachgewiesen werden,

während die Verfahren bei den oben genannten Nukliden in einzelnen Schichten keine Übereinstimmung zeigten (Tabellen 6-4 und 6-5).

Die Tabellen 6-6 und 6-7 geben einen zusammenfassenden Überblick über die mit LA-ICP-MS, 3D μ -RFA und REM-EDX in den Lackschichten detektierten Elemente, ausgenommen sind die Analyten C, O, N, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K und Ca. Einige Elemente stehen bei LA-ICP-MS in Klammern, wenn sie nicht eindeutig der betreffenden Schicht zugeordnet werden können.

Tabelle 6-6: Überblick über die mit LA-ICP-MS, 3D μ -RFA und REM-EDX detektierten Elemente in den einzelnen Schichten der Probe 1

Probe 1	LA-ICP-MS	3D μ -RFA	REM-EDX
Klarlack	-	-	Fe
	-	Cu	-
Basislack	Cr	-	-
	Fe	Fe	Fe
	(Ba)	Ba	Ba
	-	Bi	-
Füller	(Fe)	Fe	Fe
	(Cr)	Cr	Cr
	Sr	-	-
	Ba	Ba	Ba
	-	Bi	-
Grundierung	(Fe)	Fe	Fe
	-	Cu	-
	(Zn)	Zn	Zn
	Ba	Ba	Ba
	Bi	Bi	Bi

Tabelle 6-7: Überblick über die mit LA-ICP-MS, 3D μ -RFA und REM-EDX detektierten Elemente in den einzelnen Schichten der Probe 2

Probe 2	LA-ICP-MS	3D μ -RFA	REM-EDX
Klarlack	-	-	Fe
Basislack	Ti	Ti	Ti
	Cr	Cr	-
	Fe	Fe	Fe
	Cu	Cu	Cu
	-	Sr	-
	-	Zr	-
Füller	(Ba)	Ba	-
	Ti	Ti	Ti
	-	Fe	Fe
	(Cr)	Cr	Cr
	Sr	Sr	Sr
Grundierung	(Ba)	Ba	Ba
	Ti	Ti	Ti
	-	-	Fe
	(Zn)	Zn	Zn
	(Sr)	Sr	-
	Pb	-	-

Wie aus den Tabellen 6-6 und 6-7 hervorgeht, konnte die Anwesenheit von Cu, Sr und Bi, die durch 3D μ -RFA in einzelnen Schichten des Lackaufbaus detektiert wurden, mit Hilfe ergänzender LA-ICP-MS-Messungen wahrscheinlich bestätigt werden. Eventuell sind sie Bestandteile von Pigmenten oder von in geringen Konzentrationen eingesetzten Lackadditiven. In der Grundierung von Probe 2 konnte mit LA-ICP-MS zusätzlich Pb detektiert werden, welches als Pigment in modernen Lackierungen normalerweise nicht mehr verwendet wird. Um die entsprechenden Isotope jedoch eindeutig nachweisen zu können, wäre die Analyse mit einem Sektorfeld-ICP-MS erforderlich, da dieses Trennsystem eine höhere Massenauflösung hat und somit die Unterscheidung von Analytnukliden und interferierenden (Molekül-)Ionen in den meisten Fällen ermöglicht (Latkoczy, 2007).

6.3.1 Fazit

Jede der angewendeten Techniken zur Analyse der Autolackproben hat spezielle Vor- und Nachteile, letztendlich ergänzen sich die Techniken gegenseitig. Keine kann allein die Leistungsfähigkeit aller drei in sich vereinigen. Durch REM-EDX lassen sich die Bestandteile der einzelnen Schichten am eindeutigsten qualifizieren und quantifizieren. Zwischen den benachbarten Schichten kommt es zu keiner Wechselwirkung, es müssen allerdings Überlagerungen der Röntgenfluoreszenzlinien sowie die Beeinflussung der quantitativen Ergebnisse durch Matrixeffekte wie z.B. Sekundäranregung berücksichtigt werden. Mit einer relativ hohen Nachweisgrenze von ca. 0,1 % können allerdings Schwierigkeiten beim Nachweis von Elementspuren auftreten, die gegebenenfalls den „Fingerabdruck“ eines Autolacks vervollständigen können. Zudem ist mit der REM-EDX-Analyse durch die notwendige Probenpräparation in der Regel der irreversible Verlust der Probe verbunden, was gerade bei forensischen Stücken problematisch ist.

Die LA-ICP-MS stellt eine semi-zerstörungsfreie Analysetechnik dar, für die nur sehr geringe Probenmengen ausreichen und die sich durch geringe Nachweisgrenzen im ppb-Bereich und eine hervorragende Tiefenauflösung auszeichnet. Schwierigkeiten können sich bei der Interpretation der Tiefenprofilverläufe der Elemente ergeben, da sie als Funktion der Zeit anstelle der Probentiefe aufgenommen werden. Folglich kann die Zuordnung der Elemente zu den einzelnen Schichten zu Fehlinterpretationen führen. Die Umwandlung in eine Tiefenskala ist mit größerem Aufwand verbunden, da sich die Ablationsraten für die aus verschiedenen Materialien bestehenden Schichten voneinander unterscheiden und daher separat durch Ausmessung von Kratertiefen mit Hilfe anderer Verfahren bestimmt werden müssen. Zusätzlich kann es bei der Ablation zu Kratereffekten kommen, wobei sich die Bestandteile benachbarter Schichten vermischen und gleichzeitig im Tiefenprofilverlauf erscheinen. Auch durch Fraktionierung bei der Verdampfung des Probenmaterials oder beim Transport von der Ablationskammer ins Massenspektrometer kann es zur Verschiebung der Analyten auf der Zeitskala und des detektierten Analytverhältnisses kommen. Zudem ist eine sorgfältige Betrachtung von möglichen Interferenzen der Analytionen mit Molekülonen oder doppelt geladenen Ionen für eine korrekte Interpretation der Messdaten erforderlich. Für quantitative Ergebnisse müssten geeignete, eventuell matrixangepasste Standards genutzt werden, eine rein qualitative Analyse ist jedoch sehr schnell und ohne weitere Präparation der

Probe möglich. Verschiedene Autolacke können durch eine qualitative Analyse über ihre speziellen Tiefenprofilverläufe gut differenziert werden.

Unter den angewendeten Techniken ist die 3D μ -RFA als einzige komplett zerstörungsfrei, zudem können sehr kleine Probenstücke analysiert werden. Wie die durchgeführten Analysen gezeigt haben, existieren gleichzeitig jedoch gravierende Nachteile. Es können nur Elemente mit $Z > 17$ detektiert werden, auch der Nachweis von schwereren Elementen kann bei sehr geringen Analytmassenanteilen misslingen. Zwar konnten die meisten der mit 3D μ -RFA gefundenen Analyten über die Untersuchung mit REM-EDX und LA-ICP-MS bestätigt werden, allerdings weisen die rekonstruierten Analyt-Massenanteile sehr große Unsicherheiten und Abweichungen zu den entsprechenden REM-EDX-Werten auf. Auch die Fehler bei der Rekonstruktion der Schichtdicken sind zu groß, um einen Autolack eindeutig darüber identifizieren zu können. Bedingt durch das im Verhältnis zu den Schichtdicken relativ große Untersuchungsvolumen und starke Absorptionseffekte können die Schichten selbst mit Synchrotronanregung nicht ausreichend aufgelöst werden, denn es wurden teilweise Elemente aus den benachbarten Schichten detektiert. Insofern stellen Automobillackierungen einen Grenzfall für die Leistungsfähigkeit der 3D μ -RFA dar. Für die routinemäßige Analyse in einem forensischen Labor ist die Technik nicht geeignet, da Tiefenauflösung und Nachweisgrenzen bei Röhrenanregung schlechter ausfallen als bei Synchrotronanregung. Auch erfordert die recht komplizierte Auswertung und Rekonstruktion der Messergebnisse viel Zeit und kann bisher nur von fachlich spezialisierten Wissenschaftlern vorgenommen werden. Eine Weiterentwicklung in Richtung einer Routinetechnik ist grundsätzlich jedoch machbar und in Planung, ein erster Schritt in diese Richtung wurde durch die Konstruktion des kompakten Laboraufbaus mit einer benutzerfreundlichen Steuerungssoftware getan, welcher für die Untersuchung der Schichtsysteme in Abschnitt 5.3.1 genutzt wurde.

Letztendlich stellt die LA-ICP-MS trotz ihrer Nachteile gegenüber REM-EDX und 3D μ -RFA die am besten geeignete Technik für die (qualitative) Analyse von Automobillackierungen vor forensischen Hintergrund dar. Zur Bestimmung von Schichtdicken und zur Ausräumung von Unsicherheiten über die Anwesenheit bestimmter gestörter Analyten sind jedoch andere ergänzende Techniken anzuwenden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden polymere Schichtsysteme als hausinterne Referenzmaterialien zur Validierung der in den letzten Jahren entwickelten 3D μ -RFA und 3D μ -XANES entwickelt. Für die Bestätigung des Rekonstruktionsalgorithmus der 3D μ -RFA zur Quantifizierung von Elementen ($Z > 17$) in einer polymeren Matrix wurden auf Basis eines EPDM-Kautschuks fünfschichtige Systeme mit verschiedenen Metalloxiden und -carbonaten und Schichtdicken im Mikrometermaßstab hergestellt. Zur Anfertigung der Mischungen wurde als gebräuchliches Kautschukverarbeitungsgerät ein Innenmischer verwendet. In einer hydraulischen Presse wurden die Mischungen peroxidisch zu dünnen Filmen vernetzt und die Einzelfilme anschließend zu Schichtsystemen kombiniert. Die Charakterisierung der Homogenität der Füllstoffverteilung, welche ein entscheidendes Kriterium für die Eignung als Referenzmaterial darstellt, erfolgte mit μ -RFA und Computertomographie. Die Schichtsysteme mit ZnO als Analytverbindung stellten sich dabei als sehr homogen heraus. Mit Hilfe der Schichtsysteme mit Massenanteilen von 1,5-7,2% ZnO und Schichtdicken im Bereich von 25-120 μm konnte die Gültigkeit des Rekonstruktionsalgorithmus bewiesen werden. Die rekonstruierten Massenanteile und Schichtdicken zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit den nach saurem Druckaufschluss emissionsspektroskopisch bestimmten Massenanteilen und den lichtmikroskopisch ermittelten Schichtdicken. Für eine serienmäßige Herstellung von Schichtreferenzmaterialien im Labormaßstab ist die Präparationstechnik mit den verwendeten Apparaturen allerdings nur eingeschränkt geeignet, da ihre Flexibilität hinsichtlich der herstellbaren Mengen und die Reproduzierbarkeit der erzielten Schichtdicken begrenzt ist. Durch Einsatz einer automatischen Filmpresse könnten zwar möglicherweise besser reproduzierbare Schichten hergestellt werden, dennoch würde die Präparationsmethode einen hohen Anteil an Handarbeit erfordern.

Zur Überprüfung des Rekonstruktionsmodells für 3D μ -XANES-Spektren wurde eine Methode zur Herstellung von mehrschichtigen Standards aus einem strahlenhärtenden Lack entwickelt. Die Analyten für diese auf die Elementspeziation ausgelegte Technik sollten in verschiedenen Oxidationsstufen oder mit unterschiedlichen Bindungspartnern in der organischen Matrix vorliegen. Mit Kupfer in unterschiedlichen Oxidationsstufen wurde ein Analyt gewählt, der in historischen Objekten häufig als Pigment eingesetzt wurde. Neben Cu,

Cu_2O und CuO wurden auch Zn , ZnO und ZnS in Massenanteilen von 5-10% bezogen auf das Metall in den strahlenhärtenden Lack eingemischt. Als sehr effiziente, für den Labormaßstab gut geeignete Dispergiermethode wurde die Ultraschalldispergierung angewendet. Im Vergleich zu der Dispergierung mit einem Dissolver und mit einem Ultra-Turrax, die ebenfalls im Labormaßstab angewendet werden können, lassen sich mit einem Ultraschallprozessor in relativ kurzer Zeit gute Dispergierergebnisse erhalten. Zudem kann durch die Anwendung verschiedener Sonotroden eine hohe Flexibilität in Bezug auf das zu dispergierende Volumen erreicht werden. Die Verwendung von Analytverbindungen mit möglichst geringen Primärpartikelgrößen ist zu bevorzugen, da Agglomerate aus Nanopartikeln durch Ultraschalldispergierung wirksam zerkleinert werden können, während sich Primärpartikelgrößen mit dieser Technik nicht weiter verringern lassen. Zudem erwiesen sich die Dispersionen mit ZnS und Cu_2O , welche als Pulver im Mikrometerbereich eingesetzt wurden, als wenig stabil gegen Sedimentation. Durch entsprechende Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass die Dispersionen mit ZnO und CuO über mehrere Wochen gelagert werden können, wobei sich für ZnS und Cu_2O in Folge der Sedimentation ein hoher Konzentrationsgradient in der Dispersion schon nach wenigen Stunden Lagerung einstellte.

Die Applikation von 2-3 Schichten auf ein Substrat erfolgte mit Hilfe von Rakeln, mit denen sich – insbesondere unter Nutzung eines automatischen Filmaufziehgeräts – sehr gut reproduzierbare, über einen größeren Bereich konstante Schichtdicken erzeugen ließen. Prinzipiell ist das Rakeln auch zur Präparation von Schichtsystemen mit bis zu ca. 20 Schichten geeignet. Die Charakterisierung mit μ -RFA und Lichtmikroskopie zeigte eine hervorragende Homogenität der Schichten mit ZnO und CuO und eine ausreichende Homogenität der Schichten mit Cu_2O und ZnS . Lediglich die elementaren Analyten ließen sich nicht ausreichend gleichmäßig in der Matrix verteilen. Für die Validierung der 3D μ -XANES wurden die zwei- bis dreilagigen Systeme aus alternierenden Schichten mit Cu_2O und CuO verwendet. Die aus den gemessenen Absorptionsspektren rekonstruierten XANES-Spektren für Messpunkte in der Tiefe der Probe zeigten eine gute Übereinstimmung mit den in Transmission aufgenommenen Referenzspektren der betreffenden Analytverbindung.

Beim Vergleich der angewendeten Präparationsmethoden für polymere Schichtsysteme schneidet das auf Ultraschalldispergierung und anschließendem Rakeln eines Lacks beruhende Verfahren insgesamt besser ab als das gewählte Verfahren für Kautschuke. Bei der

Dispergierung der Analytverbindungen im Lack wurde mit dem Ultraschallprozessor ein gegenüber dem Innenmischer sehr platzsparendes, effizientes und in Hinsicht auf die zu verarbeitenden Volumina sehr flexibles Gerät gewählt. Die anschließende Schichtapplikation durch Rakeln mit einem automatischen Filmaufziehgerät weist gegenüber dem Formpressverfahren beim Kautschuk konstante, sehr gut reproduzierbare Schichtdicken auf. Zudem lassen sich im Labormaßstab in kurzer Zeit, Flächen von DIN A4-Größe beschichten und aushärten, aus denen eine Vielzahl von Referenzproben gewonnen werden kann. Eine Verbesserung der Homogenität der Füllstoffverteilung und zugleich der Stabilität gegen Sedimentation kann durch Verwendung von Pulvern mit kleinen Primärpartikeln erreicht werden. Um eine bessere Wechselwirkung mit der organischen Matrix zu erreichen, könnten die Füllstoffpartikel zusätzlich durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Resten versehen werden. Das allen Präparationsmethoden gemeine Problem besteht darin, dass die Analytmassenanteile aus praktischen Gründen nicht präzise genug in der applizierten Schicht selbst bestimmt werden können. Stattdessen muss die Konzentrationsbestimmung in der Ausgangsmischung vor der Herstellung der Schichten erfolgen, was eine hervorragende Homogenität voraussetzt. Durch die Verwendung von wenig sedimentierenden Pulvern mit kleinen Partikelgrößen sowie durch Mehrfachbestimmung des Analytmassenanteils in der Matrix vor der Schichtherstellung können die Analytmassenanteile in der flüssigen organischen Matrix und in der ausgehärteten Schicht als nahezu identisch betrachtet werden. In zukünftigen Arbeiten ist der Einsatz von weiteren Analytverbindungen sinnvoll, die einen Großteil des Periodensystems abdecken, um den noch sehr dünn besiedelten Markt für polymere Schichtreferenzmaterialien auch für andere Analysentechniken als die röntgenanalytischen Verfahren zu füllen. Dabei kann es sich um tiefenauflösende Techniken wie beispielsweise die Laserablation-ICP-Massenspektrometrie und die Glimmentladungsspektroskopie handeln.

Grundsätzlich haben nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren hergestellte Schichtsysteme auf Basis eines Lacks das Potential für die Einführung als zertifizierte Referenzmaterialien. Sie könnten damit eine Lücke auf dem Referenzmaterialien-Markt schließen.

Schließlich wurden in dieser Arbeit Autolacke als Anwendungsbeispiele für alltäglich gebräuchliche polymere Schichtsysteme mit der 3D μ -RFA untersucht. Durch den Vergleich der aus den Tiefenprofilverläufen rekonstruierten Elementmassenanteilen und Schichtdicken

mit entsprechenden Referenzwerten aus REM-EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass die 3D μ -RFA für die Analyse von Autolackproben nur begrenzt geeignet ist, da ihr Auflösungs- und Nachweisvermögen dabei an seine Grenzen stößt. Als minimal invasive Analysetechnik ist die LA-ICP-MS besser zur rein qualitativen Differenzierung verschiedener Autolackproben geeignet.

8 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
BIIR	Brombutylkautschuk
CT	Computertomographie
CuP	Kupferphthalocyanin
DCP	Dicumylperoxid
ENB	Ethylidennorbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie/-mikroskop
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
IR	Infrarot
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
LA-ICP-MS	Laserablation-Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
LGC	Laboratory of the Government Chemist
NIST	National Institute of Standards and Technology
phr	parts per hundred parts rubber
REM	Rasterelektronenmikroskopie/-mikroskop
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
μ -RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
3D μ -RFA	Dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
SLS	Statische Lichtstreuung
UV	Ultraviolett
VB	Vertrauensbereich
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
3D μ -XANES	Dreidimensionale Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
Z	Ordnungszahl

Geräteverzeichnis**Innenmischer**

Grundgerät:	Messantrieb Rheocord 300p (Fa. Thermo Haake)
Drehzahlbereich:	2-200 min ⁻¹
Drehmomentbereich:	0-300 Nm
Messvorsatz:	Messknetter Rheomix 600p (Fa. Thermo Haake)
Kammervolumen:	120 cm ³ (69 cm ³ mit eingebauten Banbury-Rotoren)
max. Drehmoment:	160 Nm
Temperierung:	elektrisch mit Luftgegenkühlung
max. Temperatur:	450°C
Rotoren:	Banbury-Rotoren

Ultraschallprozessor

Gerätetyp:	UP100H (Fa. Hielscher Ultrasonics GmbH)
Wirkungsgrad:	> 90%
Arbeitsfrequenz:	30 kHz
Regelbereich:	± 1kHz
Leistungsregelung:	20-100%, stufenlos
Puls-Tastverhältnis:	10-100% pro Sekunde, stufenlos
Sonotrode:	Mikrospitze MS3
Spitzendurchmesser:	3 mm
max. Amplitude:	180 µm
Schallleistungsdichte:	460 W/cm ²

Dissolver

Gerätetyp:	Rührwerk RW16 basic (Fa. IKA [®] -Werke GmbH & CO. KG)
max. Rührmenge:	10 l
Drehzahlbereich:	40-1200 rpm, stufenlos
max. Viskosität:	10000 mPas
Rührwerkzeug:	DissolVERRührer R 1303
Rührerdurchmesser:	42 mm

Dispergierer

Gerätetyp:	Ultra-Turrax® Tube Drive (Fa. IKA®-Werke GmbH & CO. KG)
Drehzahlbereich:	300-6000 rpm, stufenlos
max. Viskosität:	5000 mPas
Mischgefäße:	ST-50 mit Rühreinheit, 15-50 ml DT-50 mit Dispergiereinheit, 15-50 ml BMT-50G mit Glaskugeln, 15-50 ml

Automatisches Filmaufziehgerät

Gerätetyp:	automatisches Filmaufziehgerät S (Fa. BYK-Chemie GmbH), Gummimatte und Klemmvorrichtung zur Probenbefestigung
Ziehgeschwindigkeit:	50-500 mm/s
Genauigkeit:	10 mm/s
Spiralraktel-Durchmesser:	10-13 mm
Länge des Aufzugs:	max. 280 mm
Filmbreite:	max. 170 mm

Lichtmikroskop

Gerätetyp:	Digitalmikroskop VHX-600 (Fa. Keyence Corp.)
Objektiv:	Weitbereichs-Zoom-Objektiv VH-Z100R 100-1000fache Vergrößerung

Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer

Gerätetyp:	Eagle μ -Probe II (Fa. EDAX Inc.)
Röntgenröhre:	5017 MoBe, Rhodium-Anode
Röntgenoptik:	Polykapillare Fa. Kevex, Typ XOS, Brennfleck 50 μ m bei 5,9 keV Länge l: 80,2 mm Ausgangsdurchmesser d_2 : 4,6 mm (cover)
Beschleunigungsspannung:	10–40 kV
Kathodenstrom:	20–1000 μ A
Detektor:	Si(Li)-Detektor

Auswertesoftware:	Edax-Vision32, Version 3.999, Sys-Disk V3.38 FundParam-Version 35
Analysatoreinheit:	Phoenix, EDI-1

Computertomographie

Gerätetyp:	nanotom® (Fa. GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, phoenix x-ray)
Röntgenröhre:	180 kV/15 W high-power nanofocus-Röhre
Detektor:	Volldigitaler Detektor mit 5 Megapixeln

Laserablations-System

Gerätetyp:	UP 213 (Fa. New Wave Research Co. Ltd.)
Charakteristiken:	Nd:YAG-Laser, frequenzverfünffacht auf 213 nm Pulslänge 3-5 ns, Spotgrößen 4-350 µm Repetitionsrate 1-20 Hz
Transportgas:	Argon

Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer

Gerätetyp:	Thermo X7 (Fa. Thermo Electron Corp.)
Massenfilter:	Quadrupol
Zerstäuber:	Meinhard-Typ
Plasma:	Argon, 1200 W
Detektor:	Elektronenmultiplier (diskrete Dynoden)
Software:	Plasma-Lab

Mikrowellensystem

Gerätetyp:	µPREP-A, (Fa. MLS GmbH)
------------	-------------------------

Induktiv gekoppeltes Plasma-Optisches Emissionsspektrometer

Gerätetyp:	Spectro Arcos (Spectro Analytical Instruments GmbH)
Optik:	Zirkularoptik in Paschen-Runge-Aufstellung Polychromator Wellenlängenbereich 130-770 nm

Zerstäuber:	Meinhard-Typ
Plasma:	Argon, 1200 W
Detektor:	29 lineare CCD-Detektoren

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop

Gerätetyp:	JEOL JSM-6700F (Fa. JEOL Ltd.)
Beschleunigungsspannung:	0,5–30 kV
EDX:	Oxford Instruments INCA 300
Detektor:	Si(Li)-Detektor

Ultraschalldämpfungsspektrometer

Gerätetyp:	DT 1200 (Fa. Dispersion Technology, Inc.)
Frequenzbereich:	0-100 MHz
Sender-Empfänger-Abstand:	0,1-21 mm
Partikelgrößen:	0,005-1000 μm
Viskositätsbereich:	bis zu 20 Pas

Laserbeugungsgeräte

Gerätetyp:	Helos (Fa. Sympatec GmbH)
Dispergiersystem:	Cuvette CUV-50ml/US
Lichtquelle:	Helium-Neon-Laser (632,8 nm)
Partikelgrößen:	0,1-8750 μm verteilt auf 8 optische Module
Detektor:	31 semizirkulare Elemente
Software:	Windex

Gerätetyp:	Mastersizer 2000 (Fa. Malvern Instruments Ltd.)
Dispergiersystem:	Hydro 2000S
Lichtquelle:	Helium-Neon-Laser (632,8 nm) und Festkörper-Lichtquelle
Partikelgrößen:	0,02-2000 μm , kontinuierlicher Messbereich
Detektor:	Klein- und Weitwinkel- sowie Rückstreudetektoren
Software:	Mastersizer 2000

3D Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, Laboraufbau (Prototyp) (Kapitel 4)

Röntgenröhre:	MCBM40-1BMo (Fa. rtw), Molybdän-Anode, 40 kV Maximalspannung, 30 W Leistung
Röntgenoptiken:	Fa. IfG <i>Polykapillarovollinse im Anregungskanal:</i> 02mls06, Brennfleck 85 μm bei 8-9 keV Länge l: 53,6 mm Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 87 mm Abstand Linsenausgang – Fokus f_2 : 22,2 mm Eingangsdurchmesser d_1 : 5,3 mm Ausgangsdurchmesser d_2 : 3,2 mm Maximaldurchmesser d_{max} : 5,5 mm <i>Polykapillarhalblinse im Detektionskanal:</i> 28mkl12, Brennfleck 15–20 μm Länge l: 23,1 mm Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 16 mm Eingangsdurchmesser d_1 : 2,5 mm Ausgangsdurchmesser d_2 : 4,3 mm
Detektor:	Si(Li)-Detektor (Fa. Röntec GmbH)

Kompaktes 3D Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (Kapitel 5)

Röntgenröhre:	MCBM50-0, 6B x (Fa. rtw), Molybdän-Anode Brennfleck 50 x 50 μm 50 kV Maximalspannung, 30 W Leistung
Röntgenoptiken:	Fa. IfG Institute for Scientific Instruments GmbH <i>Polykapillarovollinse im Anregungskanal:</i> 96mkl02, Brennfleck 30 μm bei 7,5-10 keV Länge l: 57,5 mm Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 39,7 mm Abstand Linsenausgang – Fokus f_2 : 7,8 mm Eingangsdurchmesser d_1 : 3,8 mm Ausgangsdurchmesser d_2 : 1,55 mm Maximaldurchmesser d_{max} : 4,6 mm

Polykapillarhalblinse im Detektionskanal:

58mkl07, Brennfleck 23 μm bei 5-20 keV

Länge l: 12,2 mm

Abstand Linsenausgang – Detektor f_1 : 5,2 mm

Eingangsdurchmesser d_1 : 3,4 mm

Ausgangsdurchmesser d_2 : 1,7 mm

Detektor: Silicium-Drift-Detektor XFlash 1001, Fa. Bruker AXS

3D Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, μSpot -Beamline, BESSY (Kapitel 4)

Röntgenoptiken: Fa. IfG Institute for Scientific Instruments GmbH

Polykapillarhalblinse im Anregungskanal:

51mls03, Brennfleck 24 μm bei 15–20 keV

Länge l: 70,7 mm

Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 7,4 mm

Eingangsdurchmesser d_1 : 2,5 mm

Ausgangsdurchmesser d_2 : 6,7 mm

Polykapillarhalblinse im Detektionskanal:

58mkl01, Brennfleck 16 μm bei 10–15 keV

Länge l: 12,8 mm

Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 4 mm

Eingangsdurchmesser d_1 : 1,0 mm

Ausgangsdurchmesser d_2 : 2,1 mm

Detektor: Si(Li)-Detektor, Fa. Gresham

3D Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, μSpot -Beamline, BESSY (Kapitel 5 und 6)

Röntgenoptiken: Fa. IfG Institute for Scientific Instruments GmbH

Polykapillarhalblinse im Anregungskanal:

51mkl01, Brennfleck 16 μm bei 10–15 keV

Länge l: 12,8 mm

Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 1000 mm

Eingangsdurchmesser d_1 : 2,1 mm

Ausgangsdurchmesser d_2 : 1,0 mm

Polykapillarhalblinse im Detektionskanal:

58mkl10, Brennfleck 17 μm bei 5-20 keV

Länge l: 12,2 mm

Abstand Quelle – Linseneingang f_1 : 430 mm

Eingangsdurchmesser d_1 : 2,0 mm

Ausgangsdurchmesser d_2 : 1,4 mm

Detektor: Si(Li)-Detektor (Fa. e2v Technologies GmbH)

Literaturverzeichnis

Adamsons, K. 2002. Chemical depth profiling of automotive coating systems using slab microtome sectioning with IR/UV-VIS spectroscopy. *Journal of Coatings Technology*. 2002, Bd. 74, 924, S. 47-54.

— **2002.** Chemical depth profiling of multi-layer automotive coating systems. *Progress in Organic Coatings*. 2002, Bd. 45, 2-3, S. 69-81.

— **2000.** Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems. *Progress in Polymer Science*. 2000, Bd. 25, 9, S. 1363-1409.

Babick, F., Hinze, F. und Ripperger, S. 2000. Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000, Bd. 172, 1-3, S. 33-46.

Beam, T. L. und Willis, W. V. 1990. Analysis protocol for discrimination of automotive paints by SEM-EDXA using beam alignment by current centering. *Journal of Forensic Sciences*. 1990, Bd. 35, 5, S. 1055-1063.

Beckhoff, B. 2008. Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, Bd. 23, 6, S. 845-853.

Beckhoff, B., et al. 2008. Reference-free x-ray fluorescence analysis of an ancient Chinese ceramic. *X-Ray Spectrometry*. 2008, Bd. 37, 4, S. 462-465.

Bieleman, J. 1998. *Lackadditive*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1998.

Billiet, J., Dams, R. und Hoste, J. 1980. Multielemental thin film standards for XRF analysis. *X-Ray Spectrometry*. 1980, Bd. 9, 4, S. 206-211.

Bittmann, B., Hauptert, F. und Schlarb, A. K. 2009. Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009, Bd. 16, 5, S. 622-628.

Bleiner, D., et al. 2000. Depth profile analysis of various titanium based coatings on steel and tungsten carbide using laser ablation inductively coupled plasma - "time of flight" mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2000, Bd. 368, 2-3, S. 221-226.

Bock, R. 2001. *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2001.

Brisson, A. und Haber, A. 1991. Factors affecting titanium dioxide dispersion in trade sales paints. *Journal of Coatings Technology*. 1991, Bd. 63, 794, S. 59-65.

Brock, T., Groteklaes, M. und Mischke, P. 1998. *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Hannover : Curt R. Vincentz Verlag, 1998.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. 2010. *referenzmaterialien_in_der_bam.pdf*. [Online] April 2010. http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien_medien/referenzmaterialien_in_der_bam.pdf.

—. **2010.** *Referenzmaterialien - Zertifikate und Berichte RM Zertifikate/Sonderwerkstoffe*. [Online] August 2010. http://www.rm-certificates.bam.de/de/certificates/special_materials/index.htm.

—. **2010.** *bam_h010rep.pdf - Bericht zur Zertifizierung der Massenanteile von Chrom, Brom, Cadmium und Blei in Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymerisat (ABS)*. [Online] April 2010. http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_special_materials/bam_h010rep.pdf.

—. **2010.** *BAM-Webshop*. [Online] August 2010. https://www.webshop.bam.de/product_info.php?cPath=2282_2300&products_id=5000.

Cammann, K. 2001. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2001.

Cents, A. H.G., et al. 2004. Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound. *Aiche Journal*. 2004, Bd. 50, 11, S. 2750-2762.

Challis, R. E., et al. 2005. Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions. *Reports on Progress in Physics*. 2005, Bd. 68, 7, S. 1541-1637.

Cheng, L., et al. 2007. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2007, Bd. 62, 8, S. 817-823.

Compton, S. und Powell, J. 1991. Forensic Applications of IR Microscopy. *American Laboratory*. 1991, Bd. 23, 17, S. 41-51.

Deconinck, I., et al. 2006. Capabilities of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) element analysis of car paints for forensic purposes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006, Bd. 21, 3, S. 279-287.

DIN 38 402-51. 1986. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen. Beuth Verlag, 1986.

DIN 53 206-1. 1972. Prüfung von Pigmenten, Teilchengrößenanalyse, Grundbegriffe. 1972.

-
- Dobney, A. M., et al. 2000.** Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers. *Analytica Chimica Acta*. 2000, Bd. 423, 1, S. 9-19.
- Dukhin, A.S. , Goetz, P.J. 2002.** *Ultrasound for characterizing colloids-Particle sizing, zeta potential, rheology*. Amsterdam : Elsevier Science, 2002.
- Dzubay, T. G., et al. 1987.** Polymer film standards for X-ray fluorescence spectrometers. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 1987, Bd. 5, S. 327-341.
- Esser, O. und Zimmermann, P. 2009.** *3D μ -Röntgenfluoreszenzanalyse-Projektversuch im Fortgeschrittenen Praktikum*. Technische Universität Berlin. 2009. Protokoll.
- European Network of Forensic Science Institutes, European Paint Group, Bundeskriminalamt. 2000.** *EUCAP: European Collection of Automotive Paints*. Germany, 2000.
- Fittschen, U. E.A. und Havrilla, G. J. 2010.** Picoliter Droplet Deposition Using a Prototype Picoliter Pipette: Control Parameters and Application in Micro X-ray Fluorescence. *Analytical Chemistry*. 2010, Bd. 82, 1, S. 297-306.
- Fittschen, U. E.A., et al. 2006.** A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2006, Bd. 61, 10-11, S. 1098-1104.
- Fittschen, U. E.A., et al. 2008.** Characteristics of picoliter droplet dried residues as standards for direct analysis techniques. *Analytical Chemistry*. 2008, Bd. 80, 6, S. 1967-1977.
- Flegler, S.L., Heckman, J.W. und Klomparens, K.L. 1995.** *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- Garratt, P.G. 1996.** *Strahlenhärtung*. Hannover : Curt R. Vincentz Verlag, 1996.
- Gelder, J. de, et al. 2005.** Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2005, Bd. 36, 11, S. 1059-1067.
- Goldschmidt, A. und Streitberger, H.-J. 2002.** *BASF-Handbuch Lackiertechnik*. Münster : Vincentz Verlag, 2002.
- Günther, D., Jackson, S. E. und Longerich, H. P. 1999.** Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1999, Bd. 54, 3-4, S. 381-409.
- Gysau, D. 2006.** *Füllstoffe*. 2. überarbeitete Auflage. Hannover : Vincentz Network, 2006.

-
- Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A. und Weber-Diefenbach, K. 1995.** *Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1995.
- Hattendorf, B., Latkoczy, C. und Günther, D. 2003.** Laser Ablation-ICPMS. *Analytical Chemistry*. 2003, Bd. 75, 15, S. 341A-347A.
- Havrilla, G. J. und Miller, T. 2004.** Micro X-ray fluorescence in materials characterization. *Powder Diffraction*. 2004, Bd. 19, 2, S. 119-126.
- Hielscher Ultrasonics GmbH. 2006.** *Ultraschallprozessoren UP50H und UP100H*. Teltow. 2006. Betriebsanleitung.
- Hinze, F. 2001.** *Beitrag zur Charakterisierung hochkonzentrierter Suspensionen mit submikronen Partikeln mittels Ultraschall*. Technische Universität Dresden. 2001. Dissertation.
- Hinze, F., Ripperger, S. und Stintz, M. 2000.** Characterization of suspensions of nanoscale particles by means of ultrasound spectroscopy and electroacoustic methods. *Chemie Ingenieur Technik*. 2000, Bd. 72, 4, S. 322-332.
- Hobbs, A. L. und Almirall, J. R. 2003.** Trace elemental analysis of automotive paints by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003, Bd. 376, 8, S. 1265-1271.
- Hofmann, W. und Gupta, H. 2001.** *Handbuch der Kautschuk-Technologie*. Ratingen : Dr. Gupta Verlag, 2001.
- Institute for Reference Materials and Measurements. 2007.** *ERM-EC680k_report.pdf - Certification report*. [Online] 2007. https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/ERM-EC680k_report.pdf.
- Institute for Reference Materials and Measurements. 2010.** *Europa - JRC - Institute for Reference Materials and Measurements*. [Online] August 2010. https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/index.htm.
- . 2010. *Europa - JRC -Institute for Reference Materials and Measurements*. [Online] August 2010. <https://irmm.jrc.ec.europa.eu/rmcatalogue/searchResultrmcatalogue.do>.
- ISO 13320. 2009.** Particle size analysis - Laser diffraction methods. 2009.
- ISO 13321. 1996.** Particle size analysis - Photon correlation spectroscopy. 1996.
- ISO 20998-1. 2006.** Measurement and characterization of particles by acoustic methods. *Part 1: Concepts and procedures in ultrasonic attenuation spectroscopy*. 2006.
- ISO-Guide 31. 2000.** Reference materials-Contents of certificates and labels. 2000.

ISO-Guide 32. 1997. Calibration of chemical analysis and use of certified reference materials. 1997.

ISO-Guide 33. 2000. Use of certified reference materials. 2000.

ISO-Guide 34. 2000. General requirements for the competence of reference materials producers. 2000.

ISO-Guide 35. 2006. Reference materials-General and statistical principles for certification. 2006.

ISO-Leitfaden 30. 1996. Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien. 1996.

Iwatsuki, M., Kyotani, T. und Koshimizu, S. 1997. A simple preparation method of thin-layer standard samples with activated carbon for the multi-element determination of airborne particulate matter by X-ray spectrometry. *Analytical Sciences*. 1997, Bd. 13, 5, S. 807-813.

Janssens, K., et al. 2000. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry. *X-Ray Spectrometry*. 2000, Bd. 29, 1, S. 73-91.

Janssens, K., Proost, K. und Falkenberg, G. 2004. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocuss beamline: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2004, Bd. 59, 10-11, S. 1637-1645.

Jenkins, R. 1999. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2. Edition. New York : John Wiley and sons, 1999.

Kalender, W. A. 2000. *Computertomographie: Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*. München : Publicis MCD Verlag, 2000.

Kanngiesser, B., et al. 2008. Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, Bd. 23, 6, S. 814-819.

Kanngiesser, B., et al. 2005. Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2005, Bd. 60, 1, S. 41-47.

Kanngiesser, B., Malzer, W. und Reiche, I. 2003. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up - First archaeometric applications. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, Bd. 211, 2, S. 259-264.

Kempnaers, L., et al. 2001. Micro-heterogeneity study of trace elements in BCR CRM 680 by means of synchrotron micro-XRF. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2001, Bd. 369, 7-8, S. 733-737.

-
- Kempenaers, L., et al. 2001.** The use of LA-ICP-MS for the characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in BCR CRM 680. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001, Bd. 16, 9, S. 1006-1011.
- Kempenaers, L., Vincze, L. und Janssens, K. 2000.** The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2000, Bd. 55, 6, S. 651-669.
- Kim, J. K. und Min, B. R. 1993.** Theoretical-study of the knife coating process - The effect of the contact-angle of the knife on the knife coating. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*. 1993, Bd. 20, 2, S. 101-106.
- Kreyenschmidt, M., Mans, C. und Hanning, S. 2005.** *Standardsatz zur Kalibrierung*. 102005054443.6 Deutschland, 2005.
- Kumakhov, M. A. 2000.** Capillary optics and their use in X-ray analysis. *X-Ray Spectrometry*. 2000, Bd. 29, 5, S. 343-348.
- Lamberty, A., van Borm, W. und Quevauviller, P. 2001.** Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2001, Bd. 370, 7, S. 811-818.
- Latkoczy, C. 2007.** *Fundamental and applied studies of laser-based analytical techniques in environmental and forensic sciences*. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. 2007. Habilitationsschrift.
- LGC Standards. 2008/2009.** 1920228231.pdf - *Analytical reference materials, standards and high purity solvents*. [Online] 2008/2009. <http://lgcstandards.com/media/1920228231.pdf>.
- Lin, X. Y., et al. 2008.** Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2008, Bd. 266, 11, S. 2638-2642.
- Luurtsema, G. A. 1997.** *Spin coating for rectangular substrates*. University of California. Berkeley, California : s.n., 1997. Memorandum.
- Malzer, W. 2004.** *3D Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Universität Bremen. 2004. Dissertation.
- Malzer, W. und Kanngiesser, B. 2005.** A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2005, Bd. 60, 9-10, S. 1334-1341.
- Mans, C., et al. 2007.** Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B*. 2007, Bd. 62, 2, S. 116-122.

-
- Mans, C., et al. 2009.** New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS - development and preliminary characterization. *X-Ray Spectrometry*. 2009, Bd. 38, 1, S. 52-57.
- Mantouvalou, I. 2009.** *Quantitative 3D Micro X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. Technische Universität Berlin. 2009. Dissertation.
- Mantouvalou, I., et al. 2010.** A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010, Bd. 25, 4, S. 554-561.
- Mantouvalou, I., et al. 2008.** Reconstruction of thickness and composition of stratified materials by means of 3D micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2008, Bd. 80, 3, S. 819-826.
- Margetic, V., et al. 2001.** Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001, Bde. 616-621, 6, S. 16.
- McClements, D. J. 1991.** Ultrasonic Characterization of Emulsions and Suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1991, Bd. 37, 1-2, S. 33-72.
- McNorton, S. C., Nutter, G. W. und Siegel, J. A. 2008.** The characterization of automobile body fillers. *Journal of Forensic Sciences*. 2008, Bd. 53, 1, S. 116-124.
- Morse, P.M. und Uno Ingard, K. 1987.** *Theoretical acoustics*. Princeton : Princeton University Press, 1987.
- Müller, B. 2009.** *Additive kompakt*. Hannover : Vincentz Network, 2009.
- Müller, B. und Poth, U. 2003.** *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Hannover : Curt R. Vincentz Verlag, 2003.
- Nakano, K. und Nakamura, T. 2003.** Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics. *X-Ray Spectrometry*. 2003, Bd. 32, 6, S. 452-457.
- Nakano, K. und Tsuji, K. 2010.** Development of laboratory confocal 3D-XRF spectrometer and nondestructive depth profiling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010, Bd. 25, 4, S. 562-569.
- National Institute for Standards and Technology. 2009.** *NIST - SRM Order Request System*. [Online] April 2009. https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/view_certGIF.cfm?certificate=2855.
- . **2010.** OLES Standard Reference Materials for Forensic Sciences. [Online] Oktober 2010. http://www.nist.gov/oles/oles_forensic_srms.cfm.

Nentwig, J. 2006. *Kunststoff-Folien: Herstellung-Eigenschaften-Anwendung*. München : Carl Hanser Verlag, 2006.

Neppiras, E. A. 1980. Acoustic cavitation. *Physics Reports-Review Section*. 1980, Bd. 61, 3, S. 159-251.

Niemax, K. 2001. Laser ablation - reflections on a very complex technique for solid sampling. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2001, Bd. 370, 4, S. 332-340.

Nolf, W. de und Janssens, K. 2010. Micro X-ray diffraction and fluorescence tomography for the study of multilayered automotive paints. *Surface and Interface Analysis*. 2010, Bd. 42, 5, S. 411-418.

Patterson, B. M. und Havrilla, G. J. 2006. Three-dimensional elemental imaging using a confocal X-ray fluorescence microscope. *American Laboratory*. 2006, Bd. 38, 8, S. 15-20.

Pauwels, J. und Lamberty, A. 2001. CRMs for the 21st century: new demands and challenges. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2001, Bd. 370, 2-3, S. 111-114.

Pauwels, J., et al. 1994. Certified Reference Materials for the Determination of Cadmium in Polyethylene. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1994, Bd. 349, 6, S. 409-411.

Pavel, J. und Frey, U. 1983. Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Elementbestimmungen in Proben Dünner Schichtdicke. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1983, Bd. 13, 2, S. 89-113.

Pisonero, J. und Gunther, D. 2008. Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Fundamentals and Capabilities for Depth Profiling Analysis. *Mass Spectrometry Reviews*. 2008, Bd. 27, 6, S. 609-623.

Pohl, M., et al. 2004. Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall. *Chemie Ingenieur Technik*. 2004, Bd. 76, 4, S. 392-396.

Poth, U. 2007. *Autolacke formulieren*. Hannover : Vincentz Network, 2007.

Quantachrome GmbH & Co. KG. 2008. *Quantachrome Partikelwelt*. Dezember 2008, Nummer 8.

—. **2009.** Partikelgrößenanalyse nanoskaliger konzentrierter Dispersionen mittels Ultraschallspektrometrie. [Weiterbildungsseminar]. 2009.

Quevauviller, P. 2001. Certified reference materials for the quality control of inorganic analyses of manufactured products (glass, polymers, paint coatings). *Trends in Analytical Chemistry*. 2001, Bd. 20, 8, S. 446-456.

Richter, A. 2008. *Ultraschallspektroskopie grobdisperser Systeme*. Technische Universität Dresden. 2008. Dissertation.

Richter, A., Babick, F. und Ripperger, S. 2005. Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy for systems of diverse acoustic contrast in the large particle limit. *Journal of the Acoustical Society of America*. 2005, Bd. 118, 3, S. 1394-1405.

Riebel, U. und Löffler, F. 1989. The Fundamentals of Particle-Size Analysis by Means of Ultrasonic Spectrometry. *Particle & Particle Systems Characterization*. 1989, Bd. 6, 4, S. 135-143.

Roper, P., Walker, R. und Quevauviller, P. 2000. Collaborative study for the quality control of trace element determinations in paint coatings. Part 2. Certification of alkyd resin paint reference materials for the migratable contents of trace elements (CRMs 620 and 623). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2000, Bd. 366, 3, S. 289-297.

Röthemeyer, F. und Sommer, F. 2006. *Kautschuk-Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*. München : Carl Hanser Verlag, 2006.

Russo, R. E., et al. 2002. Laser ablation in analytical chemistry - a review. *Talanta*. 2002, Bd. 57, 3, S. 425-451.

Schaumann, I. 2006. *Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen*. Leibniz Universität Hannover. 2006. Diplomarbeit.

Schaumann, I., et al. 2009. Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2009, Bd. 64, 4, S. 334-340.

Schwarz, C. 2008. *Charakterisierung des Schichtaufbaus von Autolack-Systemen*. Leibniz Universität Hannover. 2008. Bachelorarbeit.

Scientific Working Group for Materials Analysis. 2011. Scientific Working Group for Materials Analysis - Subgroup Paint. [Online] 2011. <http://www.swgmat.org/paint.htm>.

Simons, C., et al. 2008. Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, Bd. 23, 7, S. 1038-1041.

Simons, C., et al. 2010. Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001-BAM H010 by means of synchrotron μ -XRF and LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010, Bd. 25, 1, S. 40-43.

Somborn, R. 2002. *Pigmente und Füllstoffe*. Hannover : Curt R. Vincentz Verlag, 2002.

Stieß, M. 2009. *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2009.

Stoffer, J. O. und Fahim, M. 1991. Ultrasonic dispersion of pigment in water based paints. *Journal of Coatings Technology*. 1991, Bd. 63, 797, S. 61-68.

-
- Suslick, K. S. 1989.** The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*. 1989, Bd. 260, 2, S. 80-86.
- Thieme Chemistry. 2010.** Roempp Online - Version 3.10. [Online] 2010. <http://www.roempp.com>.
- Tiarks, F., et al. 2003.** Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. *Progress in Organic Coatings*. 2003, Bd. 48, 2-4, S. 140-152.
- Tseng, S. R., et al. 2008.** Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method. *Applied Physics Letters*. 2008, Bd. 93, 15.
- Tsuji, K, Injuk, J. und Van Grieken, R. 2004.** *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. Chichester : John Wiley & Sons, 2004.
- van Borm, W., Lamberty, A. und Quevauviller, P. 1999.** Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999, Bd. 365, 4, S. 361-363.
- Vincze, L., et al. 2004.** Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging. *Analytical Chemistry*. 2004, Bd. 76, 22, S. 6786-6791.
- Wei, X. J., et al. 2008.** Elemental depth profile of faux bamboo paint in Forbidden City studied by synchrotron radiation confocal mu-XRF. *X-Ray Spectrometry*. 2008, Bd. 37, 6, S. 595-598.
- White, J. L., Liu, D. und Bumm, S. H. 2006.** Development of dispersion in rubber-particle compounds in internal and continuous mixers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Bd. 102, 4, S. 3940-3943.
- Willard, G. W. 1953.** Ultrasonically induced cavitation in water: A step-by-step process. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1953, Bd. 25, 4, S. 669-686.
- Winkler, J. 2010.** *Dispergieren von Füllstoffen und Pigmenten*. 1. Auflage. Hannover : Vincentz Network, 2010.
- Woll, A. R., et al. 2006.** Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2006, Bd. 83, 2, S. 235-238.
- Xue, H. 2009.** *Herstellung und Analyse von polymeren Multischichtsystemen mit verschiedenen Füllstoffen*. Leibniz Universität Hannover. 2009. Masterarbeit.
- Zieba-Palus, J. und Borusiewicz, R. 2006.** Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure*. 2006, Bd. 792, S. 286-292.

Lebenslauf

Ina Schaumann

geb. am 06.12.1981 in Hameln

- 1988-2001 Schulische Ausbildung in Hameln
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Albert-Einstein-Gymnasium Hameln
- 2001-2006 Diplomstudium Chemie an der Leibniz Universität Hannover
Diplomarbeit zum Thema „Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen“
Abschluss: Diplom-Chemikerin
- 2007-2011 Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover
Dissertation zum Thema „Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren“

Publikationsliste

Bisherige Veröffentlichungen in Zeitschriften

Mantouvalou, I., Malzer, W., Schaumann, I., Lühl, L., Dargel, R., Vogt, C., Kanngiesser, B. 2008. Reconstruction of thickness and composition of stratified materials by means of 3D micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2008, Bd. 80, 3, S. 819-826.

Schaumann, I., Malzer, W., Mantouvalou, I., Lühl, L., Kanngiesser, B., Dargel, R., Giese, U., Vogt, C. 2009. Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2009, Bd. 64, 4, S. 334-340.

Posterpräsentationen

Mantouvalou, I., Malzer, W., Lühl, L., Kanngießer, B., Schaumann, I., Dargel, R., Vogt, C. 2006. Reconstruction of Stratified Materials by Means of 3D-Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy. BESSY User Meeting. Berlin. 2006.

Vogt, C., Schaumann, I., Giese, U., Mantouvalou, I., Malzer, W., Kanngießer, B. 2007. Charakterisierung polymerer Schichtmaterialien mittels 3D Mikro-Röntgenfluoreszenz und Synchrotron-basierter IR-Spektroskopie. Thüringer Grenz- und Oberflächentage. Erfurt. 2007.

Schaumann, I., Mantouvalou, I., Lühl, L., Kanngießer, B., Efimova, V., Hoffmann, V., Vogt, C. 2009. Analysis of car paints by destructive and non-destructive depth profiling methods. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Graz. 2009.

Schwartz, G.C., Schaumann, I., Czyzycki, M.; Kanngießer, B., Vogt, C. 2011. Polymeric multi-layer systems for calibration of X-ray fluorescence measuring systems. CANAS. Leipzig. 2011.

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren“ selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Danksagung

Bei Frau Prof. Dr. Carla Vogt möchte ich mich für die Möglichkeit zur Promotion in ihrem Arbeitskreis und die Betreuung der Arbeit bedanken. Zudem wurde mir durch die Teilnahme an zahlreichen Fachtagungen die Gelegenheit gegeben, das weite Gebiet der analytischen Chemie über den Rahmen des eigenen Forschungsthemas hinaus kennenzulernen. Auch hierfür danke ich Frau Prof. Dr. Vogt recht herzlich.

Für die Übernahme des Korreferats sowie seine stetige Hilfsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese. Auch den Mitarbeitern des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e.V. danke ich sehr für ihre Unterstützung bei der Herstellung der Kautschukmischungen. Ein großes Dankeschön geht zudem an Stefan Robin für die Durchführung der Computertomographie-Messungen.

Besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Birgit Kanngießer für die äußerst angenehme Kooperation und die freundliche Aufnahme in ihrem Arbeitskreis während der Messzeiten in Berlin danken. Ich freue mich, dass sie sich bereit erklärt hat, als Drittprüferin für meine Arbeit zu fungieren. Mein Dank gilt auch den Mitgliedern des Arbeitskreises für Analytische Röntgenphysik für die gemeinsame Durchführung der 3D μ -RFA-Messungen. Ganz herzlich möchte ich Dr. Ioanna Mantouvalou und Lars Lühl für die hervorragende Zusammenarbeit, die sehr angenehme Atmosphäre während unserer gemeinsamen Messzeiten bei BESSY sowie für ihre Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen danken.

Herrn Mootz von der Firma Sympatec GmbH sowie Herrn Dr. Lühmann von der Firma Malvern Instruments Ltd. danke ich für die Durchführung der Laserbeugungsmessungen. Ebenso bin ich Frau Fischer und Herrn Speckle von der Firma Schekolin AG dankbar für ihre hilfreichen Auskünfte zum strahlenhärtenden Lack.

Nicht zuletzt danke ich meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis für Analytische Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover für die angenehme gemeinsame Zeit.