

Metall-Spektrometerprobenvorbereitung mit induktiver Erwärmung

Sichere Umschmelztechnik

In fortschrittlichen Laboratorien der metall erzeugenden und verarbeitenden Industrie sowie werkstoffwissenschaftlichen Forschungslabors, Gießerei- und Hüttenwesen sowie Kerntechnik werden bereits seit langem Emissions- und Röntgenfluoreszenzspektrometer erfolgreich eingesetzt. In den meisten metall erzeugenden Industrien wird die Probe direkt aus der Schmelze geschöpft oder gesaugt und auf dem schnellsten Wege, zum Beispiel per Rohrpost, zum Labor befördert. In den verarbeitenden Industrien ist die Probe meist ein Fertigteil und durch ihre äußeren Abmessungen für die Analyse mit Spektrometern nicht geeignet. Trotzdem muß eine Kontrolle zur Qualitätssicherung durchgeführt werden. In solchen Fällen werden vom Fertigteil Späne oder Stücke entnommen und zu einer für die Spektralanalyse geeigneten Probe umgeschmolzen. Das gleiche gilt natürlich für die Schrottanalyse, Buntmetalle, Roheisen mit hohem Kohlenstoffanteil sowie Silizium, Ferrolegierungen, Superlegierungen bis hin zu Edelmetallen.

Zur Umschmelztechnik bietet das induktive Schmelzen eine Vielzahl von Vorteilen. Es ist schnell, sauber, nahezu verlustfrei, einfach zu handhaben, reproduzierbar und kostensparend.

Eine Technik die erlaubt die Probenkammer zu evakuieren und dann mit Schutzgas unter Überdruck zu beaufschlagen läßt nahezu keine Wünsche bezüglich Verlusten, Oxiden sowie Homogenität offen. Moderne Steuerungstechnik mit Mikroprozessoren hilft Fehlbedienung nahezu auszuschließen.

Arbeitsprinzip

Induktive Schmelzanlagen arbeiten nach dem Energieübertragungsprinzip des Transformators. Nach Anlegen des hochfrequenten Magnetfeldes fließt an der Oberfläche des Metalls ein Sekundärstrom, der aufgrund verschiedener Materialeigenschaften in Wärme umgewandelt wird. Diese Wirbelströme erwärmen bei ausreichender Energiezufuhr das Metall bis zur Schmelze.

Die in der Schmelze entstehenden Wirbelströme erzeugen eine sogenannte Badbewegung und dadurch eine gute Durchmischung der geschmolzenen Probe.

(Abb. 1)

Es ist hinreichend bekannt, daß Sauerstoff, Stickstoff usw. die Proben negativ verändern bzw. ein sauberes Umschmelzen unmöglich machen. Auch ein Spülen der Probe mit Schutzgasen hat sich häufig als nicht ausreichend herausgestellt. Dies gilt vorallem für den Verlust von Phosphat, Schwefel, Kohlenstoff, Mangan usw., die vom Dampfdruck her bei den nötigen Schmelz- bzw. Gießtemperaturen zu Abbrandverlusten führen, was komplizierte Kalibrierungsarbeiten und schlechte Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Hier hilft nur der kombinierte Einsatz von Vakuum und Schutzgasüberdruck.

Ein Vakuum in der Größenordnung von 50 bis 1 mbar genügt, um starke Oxidation zu vermeiden. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß einige Elemente bei hohen Gießtemperaturen oder wenn große Oberflächen vorhanden sind (Späne, Pulver), sehr stark abdampfen. Füllt man den vorevakuieren Proberaum jedoch rechtzeitig vor Erreichen der Schmelztemperatur mit Schutzgasüberdruck, so erhält man optimale Umschmelzbedingungen.

Aufbau und Funktion

Die Umschmelzanlagen der **Lifumat** Baureihe bestehen aus einem leistungsstarken Hochfrequenzgenerator, der die erzeugte HF-Leistung auf eine dem Schmelztiegel angepaßte Arbeitsspule überträgt.

Hier haben sich aufgrund der benötigten HF-Leistungen um auch sehr hoch schmelzende Metalle z. B. Platin, Nickel usw. schnell und sicher umzuschmelzen, Röhrengeneratoren mit 3 bis 6 kW Hochfrequenzleistung und Frequenzen von 0,8 bis 1,4 MHz durchgesetzt. Bei diesen hohen Induktionsspulenleistungen ist Wasserkühlung des kompletten Hochfrequenzteiles selbstverständlich.

Beim Zentrifugalguß geht man in der Praxis wie folgt vor. Das Probenmaterial wird in den Keramiktiegel gefüllt, in die Tiegelaufnahme eingesetzt und mit einer Schutzgashaube abgedeckt oder aber der Vakuum-Schutzgasbehälter durch Deckel mit Schauglas verschlossen. Während des Schmelzens mit Argon wird hier eine Durchflußmenge von 0,5 bis 3 l/min in den Tiegel geleitet. Die Luft wird in wenigen Sekunden verdrängt und so die Oxidation der Schmelze reduziert. Bei den modernen Vakuum-Schutzgasanlagen wird der Behälter auf ein einstellbares Vakuum evakuiert und nach festgesetzter Zeit mit Schutzgasüberdruck gefüllt. Die gesamte Anordnung ist als gut balancierter, um seine eigene Achse beweglicher Schleuderarm konzipiert. **(Abb. 2)**

Die Probenform (Kokille) wird so eingesetzt, daß zwischen Tiegel und Kokille ein Keramiktrichter zur Führung des Gießstrahles eingesetzt werden kann, so daß eine gute mechanische Verbindung und somit ein verlustfreier Gießweg entsteht. Der Schleuderarm mit Keramiktiegel wird genau über der Induktionsspule positioniert. Die Spule wird mit einem Servomotor hochgefahren, bis sie den Keramiktiegel umschließt. Sofort nach Einschalten der Hochfrequenz beginnt der Schmelzvorgang, der je nach Materialart 30 bis 90 Sekunden dauert, bis die Schmelztemperatur erreicht ist. Nach Beendigung des Schmelzvorganges wird die Induktionsspule nach unten zurückgefahren. Für unterschiedliche Schmelzen können über die Mikroprozessorsteuerung bestimmte Halte- oder Verweilzeiten zur Abkühlung bzw. Beruhigung der Schmelze eingestellt werden. Nach dieser Zeit beginnt automatisch der Gießvorgang mit elektronisch begrenzter Schleuderzeit. Durch die Zentrifugalwirkung bei ca. 500 min^{-1} wird die flüssige Schmelze in die Kokille gedrückt. Das einstellbare Schleuderdrehmoment moderner Anlagen gewährleistet das optimale Gießen von unterschiedlichen spezifischen Gewichten. Hier erstarren sie sehr schnell zu einer homogenen Analysenprobe. Anschließend kann diese Probe oberflächenbehandelt und der Spektralanalyse zugeführt werden. Der gesamte Vorgang, einschließlich der Handgriffe zur Bedienung der Anlage dauert maximal 2 Minuten.

Material und Probe

Das Probenmaterial besteht meist aus Spänen, Stücken, Pulver, Draht, Abfall, Schrott usw. aus den Werkstoffen Stahl, GS, GG, GGG, GTW, GTS, Aluminium-Zink-, Bronze-, Kupfer-, Nickel-, Titan- und anderen Legierungen bis hin zu Edelmetallen. Je nach benötigter Probenform werden die Materialeinwaagen zwischen 5 und 50 g; bei Großschmelzanlagen, die vorwiegend zur Herstellung von Standards und Schrottproben verwendet werden, sogar bis zu 1 kg bezogen auf das spezifische Gewicht von Fe gewählt.

Werden Späne, Pulver oder loses Material umgeschmolzen, so ist es empfehlenswert, vorab einen Pressling passend zum Tiegel anzufertigen. Einerseits um die Probenoberfläche und damit den Induktionsstrom in Grenzen zu halten, und somit die Überlastung des Hochfrequenzgenerators zu vermeiden, andererseits um die Schwierigkeiten des Nachfallens oder Klebens an der oberen Tiegelwand bei losen Spänen auszuschalten. Zur Herstellung des Presslings genügt ein Druck von 20 bis 100 kg/ mm² .

Zur spektrochemischen Analyse mit Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionspektrometern erhält die Umschmelzprobe die Form einer Scheibe ca., 10 bis 60 mm Durchmesser. Das entspricht einer Einwaage von ca. 5 bis 80 Gramm Fe. Als Standard gelten Proben mit 35 bis 40 mm Durchmesser und 5 mm Dicke.

Die Kokille besteht aus einem Bodenteil und dem in zwei Teile zerlegbaren Form- und Gießteil, das gleichzeitig auch zur Befestigung im Schleuderarm dient. Bei modernen Kokillen läßt sich im Boden eine Scheibe einlegen, die im Falle des Klebens der Probe durch zu heißes Gießen vermeidet, daß die ganze Kokille zerstört wird.

Je nach Anwendung bestehen die Kokillen aus Kupferlegierungen, oder Graphit spezieller Spezifikationen.

Keramiktiegel

Die Praxis hat gezeigt, daß man, um eine solche Anlage universell einsetzen zu können, verschiedene Tiegelwerkstoffe benötigt werden. Dieses Problem wurde in Zusammenarbeit mit Anwendern aus allen Bereichen perfekt gelöst.

Die fünf wichtigsten Forderungen an einen Keramiktiegel sind:

- Mehrere Schmelzen pro Tiegel (Kostenfaktor)
- Keine Verunreinigung der Schmelze durch das Tiegelmaterial (Analysenprobleme)
- gute Temperaturwechselbeständigkeit (Arbeitsgeschwindigkeit)
- verschiedene Tiegelvolumen (Flexibilität)
- hohe Temperaturbeständigkeit (Arbeitssicherheit)

Die heute angebotenen Tiegel sind durchweg auf SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ oder TiO₂ - Basis aufgebaut. Als Solche verfügen sie über eine Kurzzeittemperaturbeständigkeit bis zu 1900°C, was selbst für hochlegierte, hochschmelzende Materialien ausreicht.

Praktische Erfahrungen

Durch die induktive Erwärmung mit anschließendem automatischen Gießprozeß unter Vakuum/ Schutzgas entstehen Proben, die unter normalen Bedingungen, d. h. nach den für Stahlproben üblichen Analysenvorschriften, mit Emmissions- und Röntgenspektrometern sehr gut analysiert werden können. Beobachtet man z. B. die Schwefelverteilung in einer umgeschmolzenen Probe aus Automatenstahl, so wird man feststellen, daß dieser in Folge der schnellen Abkühlung gleichmäßiger verteilt ist als bei anderen vorliegenden Proben. Die Bestimmung der Konzentration von Kohlenstoff und Mangan erfolgt z. B. mit Hilfe von Eichkurven, die für die Umschmelzproben neu festgelegt werden, da bei diesen Elementen ein geringer Abbrand zu verzeichnen ist, der durch den Sauerstoffgehalt in der Probe oder durch die im Pressling enthaltenen Luft hervorgerufen wird. Hier wurde jedoch bei modernsten Induktions-Umschmelzanlagen, bei denen der Schleuderarm als Vakuum-Schutzgaskammer ausgeführt ist, gegenüber normalen schutzgasgespülten Umschmelzanlagen, bei einigen Elementen eine Verbesserung um den Faktor 3 erreicht. Durch Zugabe von Kohlenstoff (wenn dies nicht analysiert wird), Aluminium oder Zirkon als Desoxidationsmittel mit Gehalten von 0,1 bis 1 % in Form von dünnen Folienstreifen wird dieser Effekt weitgehend ausgeschaltet.

Normal stahl	C 0,063	Si 0,31	Mn 1,46	P 0,015	S 0,001	Al 0,04
Umschmelzen (ohne Zusatz)						
Luft	0,051	0,22	1,09	0,016	0,001	0,01
Vac.	0,049	0,27	1,28	0,015	0,001	0,02
Vac./Gas	0,052	0,28	1,39	0,016	0,001	0,02
Umschmelzen(+1gC)						
Luft	-	0,28	1,36	0,013	0,001	0,02
Vac.	-	0,32	1,43	0,013	0,001	0,04
Vac./ Gas	-	0,31	1,45	0,014	0,001	0,04

1.: Abbrand durch Sauerstoff in der Probe nicht ganz zu verhindern. Er ist bei C (-0,01 %) gering - aber bei Mn und Al deutlich. Der Mn-Abbrand ist bei Vac./Gas konstant und kann eingeeicht werden.

2.: Durch Zusatz von Kohlenstoff wird der Sauerstoff so gebunden, daß keine Korrektur bei z. B. Mn und Al nötig ist, wenn Vac. oder noch günstiger Vac./Gas benutzt wird.

Eine Kohlenstoffbestimmung an Roheisen- und Stahleisenproben mit spektrometrischen Analysensystemen ist nur dann gewährleistet, wenn die Probe weiß erstarrt d. h. der Kohlenstoff in gleichmäßiger Verteilung vorliegt.

Es werden heute viele Ferrolegierungen durch induktive Erwärmung umgeschmolzen, z. B. Ferro-Vanadium, Ferro-Mangan, Ferro-Chrom, Ferro-Phosphor, Ferro-Niob; Ferro-Molybdän, Ferro-Zirkon, Ferro-Titan und Ferro-Silizium. Dies wird erreicht, wenn man der Ferrolegierung mehrere Teile Reinst Eisen zumischt. Das Mischungsverhältnis liegt erfahrungsgemäß in der Größenordnung 1:2 bis 1:5, d. h. z. B. ein Teil Probe zu drei Teilen Mischsubstanz z. B. Reinst Eisen. Für das Umschmelzen mancher Proben z. B. Ferro-Vanadin reicht alleine die Zumischung von Reinst Eisen nicht aus. Erst durch die Zugabe von 3 bis 5% Nickel erhält die Schmelze die gewünschte Eigenschaft. Neben den relativ hohen Temperaturen (1500°C bis 1800°C) für Ferro-Schmelzen, die eine extreme Temperaturbeständigkeit und geringe Löslichkeit des Keramiktiegel voraussetzen tritt trotzdem ein starker chemischer Angriff zum Tiegelmaterial auf, da die Tiegel bei diesen hohen Temperaturen mit der Schmelze sehr stark reagieren. Durch gezielte Versuche konnten auch für diese Anwendungen geeignete Tiegel hergestellt werden. Der Probenverdünnung bzw. Zugaben, um zu optimalen Umschmelzerggebnissen zu kommen, sind keine Grenzen gesetzt. Treten trotzdem Tiegelprobleme auf, helfen auch sogenannte Engoben, d. h. der Tiegel wird an seiner Innenwand z. B. mit einer dünnen Schicht aus Chromoxid, Kobaltoxid, Ceroxid, Zirkonoxid oder Bornitrid beschichtet. **(Abb.3)**

Selbstverständlich bei Buntmetallen ist heute auch der Einsatz von Graphittiegeln, Siliziumcarbid-Tiegel usw.. Diese Tiegel sind so geformt, daß sie problemlos in die Standard-Keramiktiegel, die dann als Isoliercontainer wirken, eingesetzt werden können.

Steuerung/ Regelung

Nachdem die Analyse der Proben inzwischen fast ausschließlich computergesteuert und vollautomatisch durchgeführt wird, war es naheliegend auch eine hochwertige Probenvorbereitungsanlage, sei es nun mit Schutzgasspülung oder Vakuum/Schutzgasbetrieb mit einem Mikroprozessor-Programmregler auszustatten.

Mit diesem lassen sich alle Sicherheits- und Betriebsfunktionen der Anlage schnell und sicher steuern, überwachen sowie anzeigen. Steht ein Anzahl gleichartiger Proben an, läßt sich mit einem optischen Infrarot-Meßkopf, der wegen der Probleme unterschiedlicher Emmisionsfaktoren nur Temperatur relativ anzeigt, der Prozeß weiter automatisieren. Das heißt Probenmaterial in den Tiegel einlegen, System starten und fertig umgeschmolzene Probe entnehmen. So realisiert z. B. mit Lifumat 3,3 Met und VAC. **(Abb. 4)**

Ähnliche Geräte jedoch ohne Schleudergußvorrichtung als induktiv beheizte Aufschlußanlagen **Lifumat 2,0-Ox** und **Lifumat-Semi-Ox**, werden mit Platin-, Zirkon-, Graphit-, oder Glaskohlenstofftiegeln zur Probenvorbereitung für AAS, JCP und vorallem XRF eingesetzt. Für große Probenmengen z. B. in der Zementindustrie oder im Bergbau werden SPS gesteuerte automatisierte Modelle mit Rechnerschnittstelle angeboten.

Für Labors in denen beide Methoden angewandt werden, steht seit 1997 eine Combimaschine „ **Lifumat 3,3 Combi**“ mit umschaltbarem Hochfrequenz-Generator zur Verfügung.