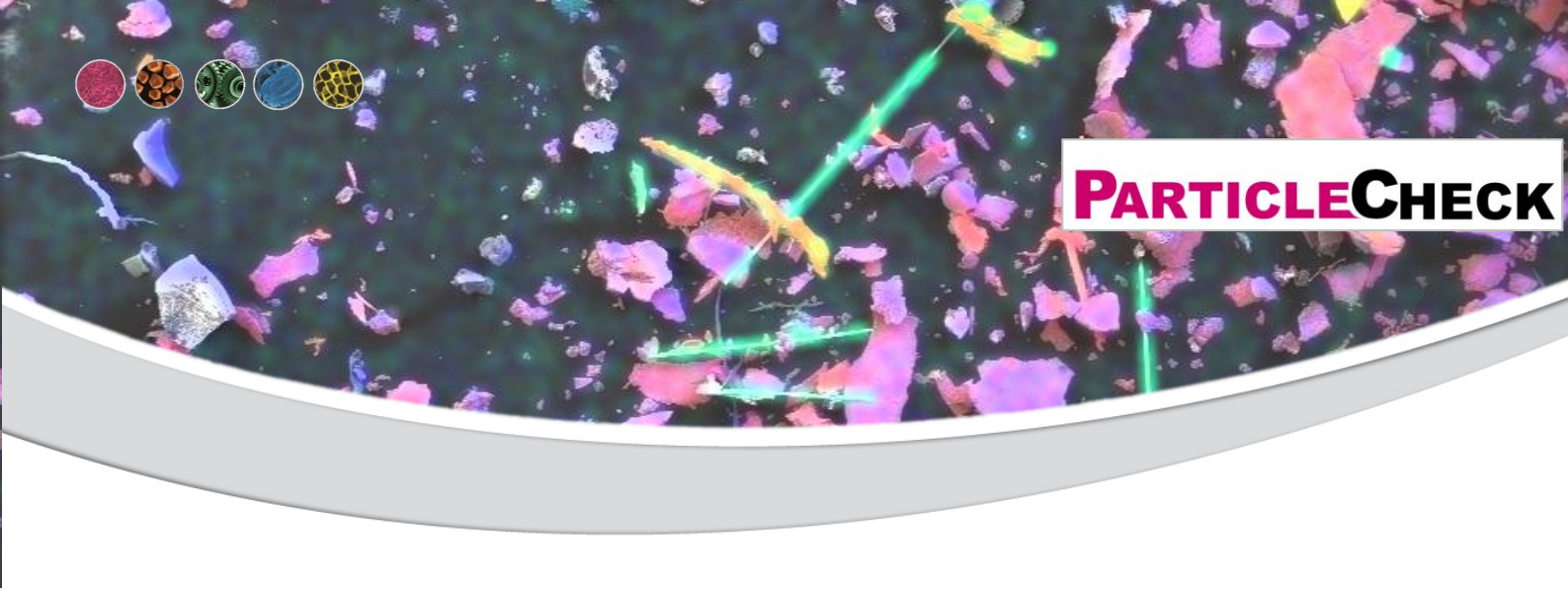


› Wissen schafft Fortschritt®

» ParticleCheck Methoden zur Gewinnung und Materialidentifikation von Partikeln aus Ölen, Fetten und wässrigen Lösungen sowie von Pulvern, Belägen, Fasern, uvm.

› Technische Mitteilung 20170406

› Caroline von Lavergne
Junior-Spezialistin
ParticleCheck und Labor-Services
Caroline.vonlavergne@gwp.eu

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
Georg-Wimmer-Ring 25
D-85604 Zorneding/München
☎ +49 (0)8106 994 110
🖷 +49 (0)8106 994 111
info@gwp.eu
www.gwp.eu

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-19907-01-00

© GWP mbH 2016 SO technische Mitteilung REV09
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

1. Zusammenfassung

Die Charakterisierung von Partikeln ist für eine Vielzahl von Branchen von großem Interesse. Für technische Anlagen, Produkte und Prozesse gibt das Wissen über deren Herkunft und Auswirkungen wichtige Informationen: Die Identifikation sowie die Beschreibung des Habitus geben Rückschlüsse auf Herkunft der Partikel sowie Hinweise auf Beanspruchung und Belastbarkeit verschiedener Bauteile. Die GWP ermittelt wichtige Kenngrößen von Partikeln oder Fasern wie chemische Zusammensetzung, Größe, Anteil einer Partikelart an der Gesamtprobe und Habitus/ Morphologie. Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist es möglich die Partikel einem Material zuzuordnen.

Kurz, wir isolieren, detektieren und identifizieren Partikel aus unterschiedlichen Medien und Feststoffen (Pulver, Beläge, einzelne Partikel, Stäube, etc.).

Zu unserem Portfolio zählen wir außerdem:

- Partikel in Ölen und Fetten
- Prüfungen zur Technischen Sauberkeit (Partikelverunreinigung funktionsrelevanter Automobilteile) gemäß VDA 19 „Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie“
- Partikel in intravenösen Lösungen (Parenteralia)
- Untersuchungen auf Asbest und Künstliche Mineralfasern (KMF) gemäß VDI 3492 und TRGS 905

Uns stehen zahlreiche Untersuchungsverfahren zur Verfügung, welche je nach Fragestellung spezifisch angewandt werden können. Dazu zählen u.a.:

- Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)
- Röntgendiffraktometrieanalyse (XRD)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
- Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) uvm..

Besonders bewährt hat sich die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Elementanalyse (REM-EDX) zur Untersuchung einzelner Partikel. Mittlerweile hat sich in unserem Haus ein eigenes Durchführungsverfahren etabliert, welches in dieser technischen Mitteilung dargestellt werden soll.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Inhalt

1. Zusammenfassung ... 2
2. Warum ParticleCheck? ... 4
3. Gewinnung und Vereinzelung der Partikel ... 6
3.1. Definition eines Partikels gemäß ParticleCheck ... 6
3.2. Filtration von Partikeln aus Flüssigkeiten niedriger Viskosität ... 6
3.3. Gewinnung von Partikeln aus Ölen und Fetten ... 7
3.4. Präparation von Pulvern, Stäuben und Einzelpartikeln ... 8
3.5. Gewinnung von Belägen und Partikeln direkt vom Bauteil ... 8
4. Untersuchungsmöglichkeiten zur Materialidentifikation einzelner Partikel sowie von Stäuben, Belägen und Bauteilen ... 9
4.1. Qualitative Materialidentifikation einzelner Partikel mittels REM-EDX ... 9
4.1.1. Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikrobereichsanalyse ... 9
4.1.2. Materialidentifikation und Dokumentation ... 11
4.1.3. Anwendung ... 14
4.2. Weitere Untersuchungsmöglichkeiten von Partikeln ... 15
4.2.1. FTIR-ATR-Analyse für organische Partikel ... 15
4.2.2. Analyse von Belägen mittels ToF-SIMS ... 17
4.2.3. Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Identifikation von Verbindungen und Phasen ... 18
4.2.4. Weitere Möglichkeiten zur Analyse von Pulverproben oder Belägen ... 20
5. Spezielle Anwendungsbereiche ... 21
5.1. Technische Sauberkeit gemäß VDA 19 ... 21
5.1.1. Festlegung der Prüfparameter (Qualifizierungsuntersuchungen) ... 22
5.1.2. Partikelbergung und -zählung sowie Ermittlung einer Größenverteilung ... 23
5.1.3. Materialzuordnung kritischer oder auffälliger Partikel mittels REM-EDX ... 24
5.2. Asbest und Künstliche Mineralfasern ... 25
5.2.1. Untersuchung auf Asbest-Vorkommen und Zuordnung zu Asbest-Art ... 26
5.2.2. Künstliche Mineralfasern und Kanzerogenitätsindex ... 27
6. Literatur ... 28

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

2. Warum ParticleCheck?

Partikel können Reibung verursachen und zu Verschleiß und Bauteilschädigungen führen, Düsen verstopfen, korrosiv wirken oder zu störenden Ablagerungen werden. Um diesen Problemen entgegen wirken zu können, muss der Ursprung und die Ursache der Partikelentstehung gefunden werden. Die Untersuchung von Partikeln kann sowohl präventiv stattfinden , herauszufinden, ob alle am System beteiligten Bauteile intakt sind und schadensfrei laufen. Aber auch zur Analyse eines Schadens können Partikel Informationen liefern, sodass dieser frühzeitig erkannt und behoben werden kann.

Wichtige Kenngrößen von Partikeln oder Fasern sind chemische Zusammensetzung, Größe, Anteil einer Partikelart an der Gesamtprobe sowie Morphologie. Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist es möglich das Material der Partikel zu identifizieren. Je nach Systeminformationen kann dieses Material bestenfalls einer Quelle zugeordnet werden.

Kurz, wir isolieren, detektieren und identifizieren Partikel aus unterschiedlichen Medien und Feststoffen wie z.B.

- Hydraulik-, Motor-, Wärmeträgerölen
- Kraftstoffen
- Schmierfetten
- ganzen Filtersystemen
- Pulvern, Stäuben
- Flüssigkeiten

Auf diesem Gebiet konnten wir Erfahrungen u.a. in den Bereichen Windkraft, Automotive, Gasanlagen, Dieselmotoren, Schlacken sowie Wärme- und Kühlsystemen sammeln.

Unser Verfahren ist ebenso für die Medizin relevant. Partikel in intravenösen Lösungen können Patienten Schaden zufügen und die Medikamente folglich unbrauchbar machen. Quellen können Bestandteile der Ampullen sein, welche die Lösung beim Öffnen kontaminieren (Glas, Kunststoff, Gummi), oder nicht gelöste Arzneistoffe. Diese Partikel können anhand ihrer Zusammensetzung und ihres Habitus einem entsprechenden Material zugeordnet werden.

Zu unserem Portfolio zählen wir außerdem Prüfungen zur Technischen Sauberkeit (Partikelverunreinigung funktionsrelevanter Automobilteile) gemäß VDA 19 „Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie“. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung von Partikelverunreinigungen funktionsrelevanter Bauteile.

Ein weiteres Anwendungsfeld sind Untersuchungen auf Asbest und Künstliche Mineralfasern (KMF). Erstere werden in Anlehnung an VDI 3492 durchgeführt, für Letztere bestimmen wir den Kanzerogenitäts-Index gemäß TRGS 905. Diese Untersuchungen sind z.B. für Bauunternehmen interessant. Asbest- und KMF-haltige Baustoffe bergen ein hohes gesundheitsgefährdendes Potential und müssen gesondert behandelt und entsorgt werden.

Dies birgt meist hohe Kosten und Aufwand. Wir untersuchen Stäube, Feststoffe, Stempelproben sowie Wässer auf Vorhandensein von Asbest und KMF. Anhand ihrer Zusammensetzung und Morphologie können diese identifiziert werden, was Rückschlüsse auf das Gefährdungspotential gibt.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Neben der genannten Anwendungsfälle kann die Partikelidentifikation für viele weitere Branchen hilfreich sein. Zu unserem Kundenstamm zählen wir u.a. auch die Nahrungsmittelproduktion, Halbleiterindustrie, Display- und Monitorherstellung und Automobilzulieferer. Aus nahezu jedem Medium können Partikel gewonnen und charakterisiert werden. Wir helfen bei der Schadensfindung und systemrelevanten Zuordnungen.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

3. Gewinnung und Vereinzelung der Partikel

Partikel liegen in unterschiedlichen Medien und Zuständen vor. Um sie untersuchen zu können, müssen sie aus der Probe gewonnen und für die weitere Analyse präpariert werden. Das ist für nahezu jede Probenform möglich. Je nach Medium und Probenzustand werden passende Methoden angewandt oder können je nach Fragestellung spezifisch entwickelt werden

3.1. Definition eines Partikels gemäß ParticleCheck

Unter dem Begriff „Partikel“, welche mittels „ParticleCheck“ untersucht werden, verstehen wir

- alle separat oder im Medium vorliegenden Partikel zwischen 0,5 – 3.000 µm
- Pulver und Stäube
- Beläge und Ablagerungen, auch Schlacken
- Splitter und Späne
- Fasern, Asbest, Künstliche Mineralfasern (KMF)
- Wischproben

metallischen, mineralischen sowie organischen Ursprungs.

3.2. Filtration von Partikeln aus Flüssigkeiten niedriger Viskosität

Partikel aus Flüssigkeiten werden mittels Vakuumfiltration gewonnen (vgl. Bild 3).

Je nach Partikelverunreinigung wird eine kleine Menge (zwischen 5 und 20 ml) der Flüssigkeit entnommen und, falls nötig, mit geeignetem Lösemittel verdünnt. Die Partikel werden dann mittels Vakuumfiltrationseinheit über verschiedene Filtertypen (je nach Fragestellung) gewonnen. Der Filter wird dann einige Stunden im Trockenschrank gelagert.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Makro\15066_Makro.jpg

Bild 1

Makroaufnahme eines mit Partikeln belegten Goldkernporenfilters nach Filtration einer Flüssigkeit, bereit zur Untersuchung mittels REM-EDX

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Makro\14267WRC_10_03.jpg

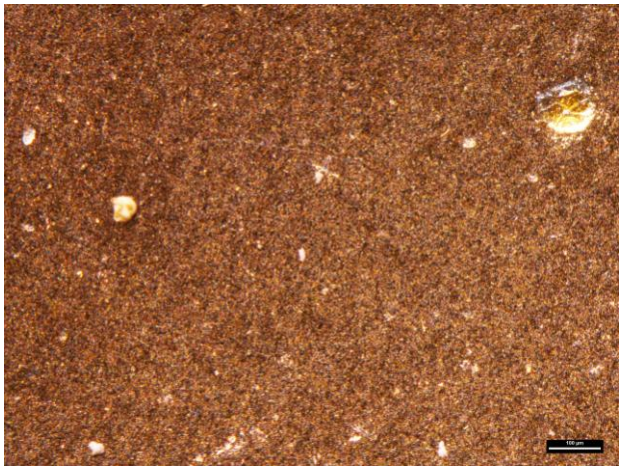


Bild 2

Makroaufnahme eines mit Partikeln belegten Goldkernporenfilters

Detail

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

3.3. Gewinnung von Partikeln aus Ölen und Fetten

Da Öle und Schmierfette von dickflüssiger Konsistenz sind, können sie nicht – wie eben beschreiben – direkt filtriert werden. Motor- oder Hydrauliköle z.B. werden in der Regel mit Hilfe von Leichtbenzin soweit verdünnt, dass die Partikel wie unter Punkt 3.2**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** gewonnen werden können.

Das Verdünnen von Schmierfetten ist meist aufwendiger und erfordert mehrere Durchführungsschritte. Zunächst wird ein Teil der Probe entnommen (ca. 5 – 20 g) und mit einem geeigneten Lösemittel (z.B. Salzsäure) verflüssigt. Durch mehrfaches Zentrifugieren, Dekantieren und weiterer Zugabe von Lösemittel ist das Fett soweit verdünnt (bis zu 10-malig), dass die Partikel wiederum, wie unter Punkt 3.2 beschrieben, gewonnen werden können.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Probenvorbereitung\PC_Präp_DM.jpg

Bild 3

Zubehör zur Vakuumfiltration eines Öls oder Fetts zur Vereinzelung von Partikeln über Goldkernporenfilter

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Probenvorbereitung\Probenvorbereitung 2.JPG

Bild 4

Goldkernporenfilter auf Stützfilter nach Filtration

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

3.4. Präparation von Pulvern, Stäuben und Einzelpartikeln

Oftmals liegen die Partikel bereits als Pulver oder staubförmig vor, wenn es sich z.B. um Ablagerungen in Leitungen handelt oder Rückstände aus Produktionsprozessen. Diese Probenform benötigt meist keine besondere Behandlung. Sie wird mittels Ethanol gereinigt und im Trockenschrank gelagert und kann dann direkt untersucht werden.

Ebenso wird mit bereits einzeln vorliegenden Partikeln verfahren wie z.B. größeren Spänen oder Splittern.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Makro\Eisenphosphat.jpg

Bild 5

bereits isoliert vorliegende Partikel aus Staubprobe, präpariert auf leitfähigem C-Pad zur Analyse mittels REM-EDX

3.5. Gewinnung von Belägen und Partikeln direkt vom Bauteil

Ein häufiger Anwendungsfall sind Untersuchungen an Belägen auf verschiedenen Bauteilen und Festkörpern. Diese Partikel können entweder mit einem Lösemittel abgespült werden und wie unter Punkt 3.2 gefiltert werden. In Abhängigkeit von der Belagsdicke kann er auch abgeschabt und nach Trocknung analysiert werden.

Sinnvoll ist oft auch die direkte Analyse der betroffenen Oberfläche, um kein Material zu verlieren. Hierzu muss die Probe je nach Größe getrennt werden.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4. Untersuchungsmöglichkeiten zur Materialidentifikation einzelner Partikel sowie von Stäuben, Belägen und Bauteilen

4.1. Qualitative Materialidentifikation einzelner Partikel mittels REM-EDX

Die Analyse einzelner Partikel wird standardmäßig mittels Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Elementanalyse (REM-EDX) durchgeführt.

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht das Anvisieren eines einzelnen Partikels bis zu Größen von 0,5 µm, deren elementare Zusammensetzung so ortsauflösend mit energiedispersiver Röntgenbereichsanalytik ermittelt werden kann.

Im Laufe des letzten Jahres entwickelte sich in unserem Haus ein eigenes Durchführungsverfahren für die Materialidentifikation von Partikeln mittels REM-EDX.

4.1.1. Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikrobereichsanalyse

Da Partikel meist nicht mehr oder gerade noch makroskopisch erkennbar sind, bleibt die Rasterelektronenmikroskopie eine der wenigen Methoden sie sichtbar zu machen.

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Oberfläche einer Probe mit hoher Schärfentiefe dargestellt. Die Auflösung liegt im zweistelligen nm-Bereich (50.000-fach). Ein Elektronenstrahl rastert die Oberfläche einer Probe im Hochvakuum ab. Die dabei entstehende Wechselwirkung wird detektiert und liefert Bildinformationen über die Oberflächenbeschaffenheit mittels Sekundär- oder Rückstreuelektronen-Kontrast.

Es entsteht ein Schwarzweiß-Bild der Partikel, anhand dessen Morphologie und Größe bestimmt werden können.

An das REM gekoppelt ist ein modernes Röntgenspektroskop, mit dessen Hilfe Elementanalysen an Proben ab 1 µm durchgeführt werden können. Nur so lassen sich an den kleinsten Partikeln Informationen über die Materialzusammensetzung erhalten. Durch den Elektronenstrahl des REMs werden die Atome in der Probe angeregt und emittieren elementspezifische Röntgenstrahlungen. Diese werden vom Siliziumdriftdetektor detektiert und als qualitatives Spektrum oder Elementverteilungsbild ausgegeben. Es können alle Elemente ab Bor nachgewiesen werden. Elemente ab Natrium können quantitativ mit einer Nachweisgrenze von 0,5 Gew.-% ausgewertet werden.

Durch Erfahrung und einer eigens aufgestellten Datenbank lassen sich Partikel mit Hilfe des REM-EDX einem Material zuordnen.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

X:\Organisation\Marketing\Schaufafel Labore Kooperationslabor\Bildersammlung\Bildmaterial_08_REM EDX\dsc_3999.jpg

Bild 6

Probenkammer des Rasterelektronen-Mikroskops (REM)

Im Folgenden sind die Prüfparameter noch einmal zusammengefasst dargestellt.

Elektronenstrahlquelle:	Rasterelektronenmikroskop (REM) JEOL JSM LV
EDX-System:	RÖNTEC XFlash (SDD-Röntgendetektor)
Anregungsenergie:	20 keV
Bildgebung:	Sekundärelektronenkontrast
Analysenmodi:	Integrale Analyse bei hoher Vergrößerung (Einzelfasermessung)
Nachweisgrenze:	ca. 0,3 – 0,5 Gew.-%
Informationstiefe:	wenige µm
Räumliche Auflösung:	0,5 bis 5 µm, abhängig von Probenrauheit und Anregungsenergie
Auswertung:	Programm Esprit 1.9, Bruker AXS Microanalysis, semiquantitativ

Für nichtleitfähige Proben wie Organik oder teilweise Anorganik stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung ,um diese leitfähig zu machen. Sie können mit Kohlenstoff oder Gold bedampft werden. Hierbei wird eine nur wenige Nanometer dicke Schicht aus Graphit oder Gold mittels Plasma auf die Probe gelegt. Möglich ist auch die Untersuchung im Low Vacuum, in dem die Probe nicht leitfähig sein muss.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.1.2. Materialidentifikation und Dokumentation

Die EDX-Spektren geben Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Partikel. Durch Interpretation der Element-Kombinationen lassen sie sich einem Material zuordnen. Im REM-Bild kann zudem der Habitus der Partikel beurteilt werden. Anhand dessen lassen sich mögliche Ursachen bestimmen, die zur Entstehung der Partikel beigetragen haben.

Für eine **qualitative** Partikeluntersuchung werden zwischen 20 und 30 Partikel mittels EDX gemessen. Vergleichbare Partikel werden dabei als Typen zusammengefasst. Je nach Probe sind es meist zwischen drei und acht Partikeltypen. Für diese Partikeltypen werden jeweils ein repräsentatives REM-Bild mit zugehörigem EDX-Spektrum im Bericht dokumentiert und mit folgenden Parametern zusammengefasst:

- Anteilabschätzung: wie hoch ist der Anteil des analysierten Partikeltyps an allen 20-30 analysierten Partikeln (in % zur Einschätzung der Gesamtprobe)
- Habitus/ Morphologie: z.B. Kugel, Plättchen (gewalzt), Span, Splitter, Schichtstruktur. Die Kategorisierung in einen Habitustyp kann helfen den Grund für die Entstehung der Partikel herauszufinden.
- Größenbereich: die analysierten Partikel werden vermessen und der Größenbereich anhand des kleinsten und größten Partikels festgelegt. Dies gibt eine Einschätzung über die Größenverteilung der in der Probe befindlichen Partikel. So sind u.a. Rückschlüsse auf den Eintrag möglich (z.B. Passieren eines Filters, o.ä.)
- Elementzusammensetzung: das EDX-Spektrum gibt Hinweise auf die Zusammensetzung eines Partikels. Einige Elementkombination lassen Interpretation auf ein bestimmtes Material zu, sodass die Partikel möglicherweise einem bestimmten Bauteil zugeordnet werden können (z.B. Cr + Ni + Fe = hochlegierter Cr-Ni-Stahl/ Edelstahl, genutzt für korrosionsbeständige und anspruchsvolle Bauteile)

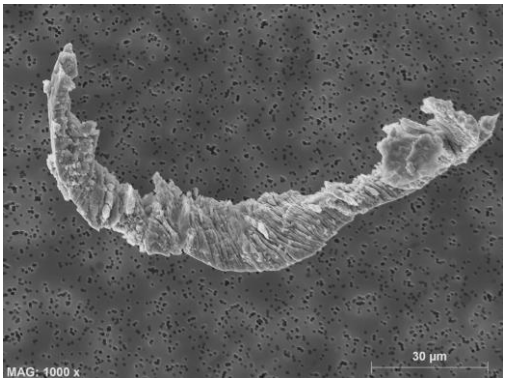


Bild 7: REM eines hochleg. Spans

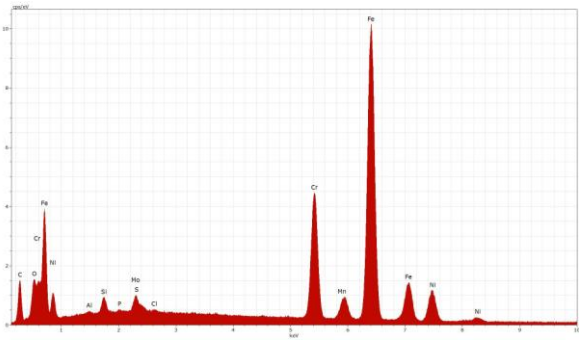


Bild 8: EDX-Spektrum mit Fe, Cr, Ni, Mn

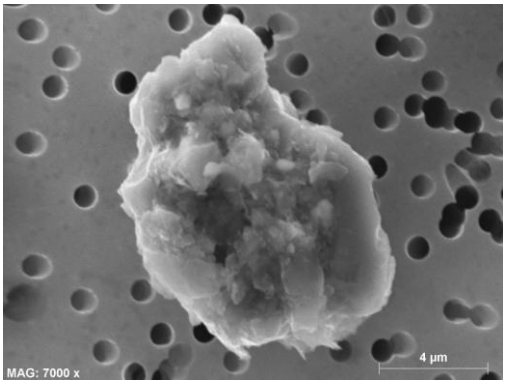


Bild 9: REM eines niedrigleg. Stahls

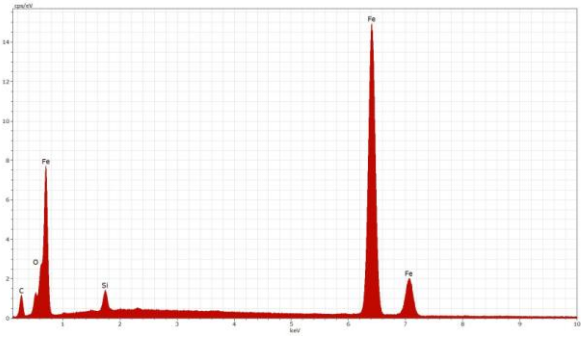


Bild 10: EDX-Spektrum mit Fe, Si

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Elementverteilungsbilder ermöglichen zusätzlich eine schnelle Übersicht über die grobe Zusammensetzung einer Probe und helfen bei der Suche nach kritischen und auffälligen Partikeln.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\REM-EDX\10221KMW_01_Map01.tif

Bild 11

Elementverteilungsbild von Partikeln mittels REM-EDX

Glasfasern, Eisenplättchen und Aluminiumspäne

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\REM-EDX\Achtung-im Auftrag

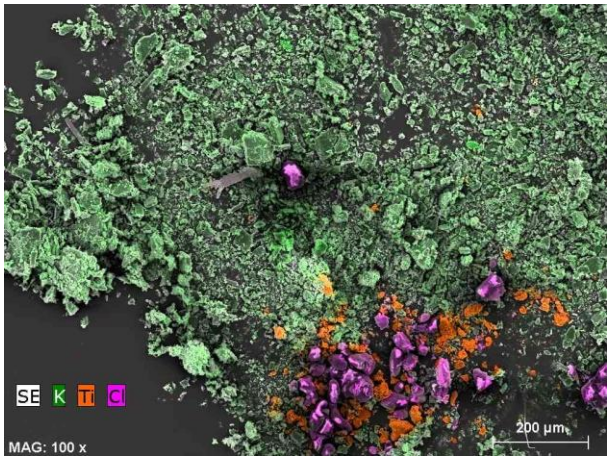


Bild 12

Elementverteilungsbild eines Partikelgemenges mittels REM-EDX

Eine weitere Möglichkeit der Partikelanalyse ist die **quantitative** Untersuchung. Hierbei werden alle 20 – 30 analysierten Einzelpartikel tabellarisch mit den oben aufgeführten Parametern Habitus, Größe und Elementzusammensetzung aufgeführt, jedoch ohne Bilddokumentation. Eine Einteilung in Partikeltyp erfolgt nicht, da alle untersuchten Partikel dokumentiert werden. In dieser Durchführung werden die Partikel auf den gesamten Filter hochgerechnet, sodass eine grobe Einschätzung der Partikelkonzentrationen angegeben werden kann.

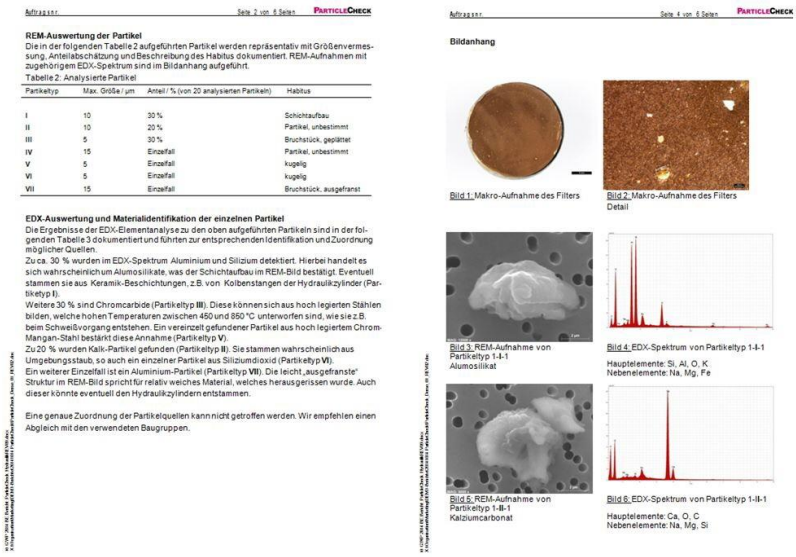
Diese beiden Methoden unterscheiden sich vor allem in der Genauigkeit bezüglich der EDX-Analyse, der Informationen sowie Dokumentation, daher die Bezeichnungen „qualitativ“ und „quantitativ“. Je nach Fragestellung wird es effektiver sein, möglichst exakte Informationen aus den einzelnen Partikeln zu ziehen und eine genauere Zuordnung zu einem Material und möglicherweise somit zu einem bestimmten Bauteil zu erhalten. In diesem Fall wird die qualitative Auswertung durchgeführt.

Geht es darum einen Überblick über Größen, Habitus und Elementzusammensetzung sowie eine Abschätzung der Partikelkonzentrationen hochgerechnet auf die Gesamtprobe zu erhalten (Unterscheidung zwischen metallisch, anorganisch und organisch), kann die quantitative Partikelanalyse sinnvoller sein.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Sehen Sie sich hierzu bitte auch unseren Beispielbericht an. Er liegt ebenfalls als Download auf unserer Homepage vor.

X:\Organisation\Marketing\Webpage 3.0\Webpage Daten\1_XXX_LabS\1_X37_ParticleCheck\#1-X37-02_Bild_03.JPG



Auftrag: Seite 2 von 6 Seiten PARTICLECHECK

REM-Auswertung der Partikel

Die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Partikel werden repräsentativ mit Größenvermessung, Anteilabschätzung und Beschreibung des Habitus dokumentiert. REM-Aufnahmen mit zugehörigen EDX-Spektrum sind im Bildanhang aufgeführt.

Tabelle 2: Analysierte Partikel

Partikeltyp	Max. Größe / µm	Anteil / % (von 20 analysierten Partikeln)	Habitus
I	10	30 %	Schichtaufbau
II	10	20 %	Partikel, unbestimmt
III	5	30 %	Bruchstück, geplättet
IV	15	Einzelfall	Partikel, unbestimmt
V	5	Einzelfall	kugelig
VI	5	Einzelfall	kugelig
VII	15	Einzelfall	Bruchstück, ausgefranst

EDX-Auswertung und Materialidentifikation der einzelnen Partikel

Die Ergebnisse der EDX-Elementanalyse zu den oben aufgeführten Partikeln sind in der folgenden Tabelle 3 dokumentiert und führten zur entsprechenden Identifikation und Zuordnung möglicher Quellen.

Zu ca. 30 % wurden im EDX-Spektrum Aluminium und Silizium detektiert. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Alumosilikate, was der Schichtaufbau im REM-Bild bestätigt. Eventuell stammen sie aus Keramik-Beschichtungen, z.B. von Kolbenstangen der Hydraulikzylinder (Partiketyp I).

Weitere 30 % sind Chromcarbide (Partikeltyp **III**). Diese können sich aus hoch legierten Stählen bilden, welche hohen Temperaturen zwischen 450 und 850 °C unterworfen sind, wie sie z.B. beim Schweißvorgang entstehen. Ein vereinzelt gefundener Partikel aus hoch legiertem Chrom-Mangan-Stahl bestärkt diese Annahme (Partikeltyp **V**).

Zu 20 % wurden Kalk-Partikel gefunden (Partikeltyp **II**). Sie stammen wahrscheinlich aus Umgebungsstaub, so auch ein einzelner Partikel aus Siliziumdioxid (Partikeltyp **VI**).

Ein weiterer Einzelfall ist ein Aluminium-Partikel (Partikeltyp **VII**). Die leicht „ausgefranste" Struktur im REM-Bild spricht für relativ weiches Material, welches herausgerissen wurde. Auch dieser könnte eventuell den Hydraulikzylindern entstammen.

Eine genaue Zuordnung der Partikelquellen kann nicht getroffen werden. Wir empfehlen einen Abgleich mit den verwendeten Baugruppen.

Auftrag: Seite 4 von 6 Seiten PARTICLECHECK

Bildanhang

Bild 1: Makro-Aufnahme des Filters

Bild 2: Makro-Aufnahme des Filters Detail

Bild 3: REM-Aufnahme von Partikeltyp 1-I-1 Alumosilikat

Bild 4: EDX-Spektrum von Partikeltyp 1-I-1 Hauptelemente: Si, Al, O, K Nebenelemente: Na, Mg, Fe

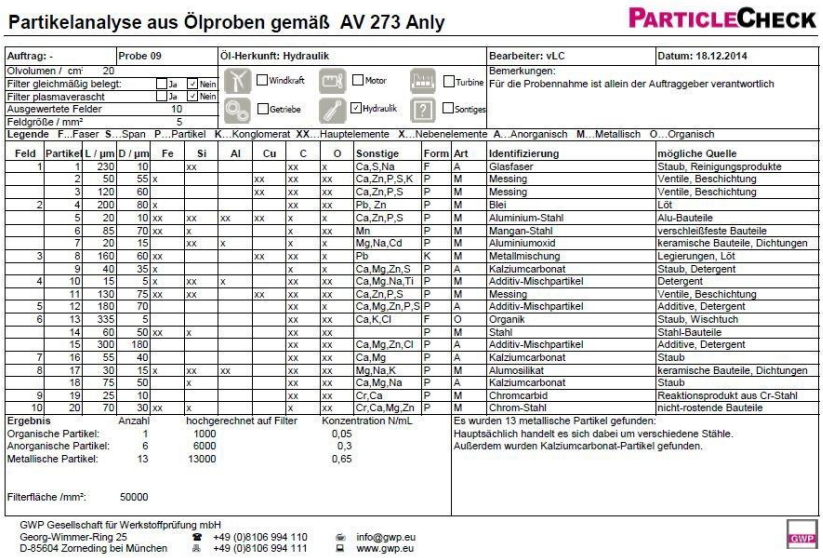
Bild 5: REM-Aufnahme von Partikeltyp 1-II-1 Kalziumcarbonat

Bild 6: EDX-Spektrum von Partikeltyp 1-II-1 Hauptelemente: Ca, O, C Nebenelemente: Na, Mg, Si

Bild 13

Auszug aus einem Bericht zur qualitativen Analyse mit Dokumentation einzelner Partikel

X:\Organisation\Marketing\Webpage 3.0\Webpage Daten\1_XXX_LabS\1_X37_ParticleCheck\#1-X37-02_Bild_04.JPG



Partikelanalyse aus Ölproben gemäß AV 273 Anly PARTICLECHECK

Auftrag: -	Probe 09	Öl-Herkunft: Hydraulik	Bearbeiter: vLC / Datum: 18.12.2014
Olvolumen / cm³ 20		☐ Windkraft ☐ Motor ☐ Turbine	Bemerkungen: Für die Probennahme ist allein der Auftraggeber verantwortlich
Filter gleichmäßig belegt:	☐ Ja ☑ Nein	☐ Getriebe ☑ Hydraulik ☐ Sonstiges	
Filter plasmaverascht	☐ Ja ☑ Nein		
Ausgewertete Felder	10		
Feldgröße / mm²	5		

Legende F...Faser S...Span P...Partikel K...Konglomerat XX...Hauptelemente X...Nebenelemente A...Anorganisch M...Metallisch O...Organisch

Feld	Partikel	L / µm	D / µm	Fe	Si	Al	Cu	C	O	Sonstige	Form	Art	Identifizierung	mögliche Quelle
1	1	230	10		xx			xx	x	Ca,S,Na	F	A	Glasfaser	Staub, Reinigungsprodukte
	2	50	55	x			xx	xx	xx	Ca,Zn,P,S,K	P	M	Messing	Ventile, Beschichtung
	3	120	60				xx	xx	xx	Ca,Zn,P,S	P	M	Messing	Ventile, Beschichtung
2	4	200	80	x				xx	xx	Pb, Zn	P	M	Blei	Löt
	5	20	10	xx	xx	xx	xx	x	x	Ca,Zn,P,S	P	M	Aluminium-Stahl	Alu-Bauteile
	6	85	70	xx	x			x	xx	Mn	P	M	Mangan-Stahl	verschleißfeste Bauteile
	7	20	15		xx	x		x	x	Mg,Na,Cd	P	M	Aluminiumoxid	keramische Bauteile, Dichtungen
3	8	160	60	xx			xx	xx	x	Pb	K	M	Metallmischung	Legierungen, Löt
	9	40	35	x				x	x	Ca,Mg,Zn,S	P	A	Kalziumcarbonat	Staub, Detergent
4	10	15	5	x	xx	x		xx	xx	Ca,Mg,Na,Ti	P	M	Additiv-Mischpartikel	Detergent
	11	130	75	xx	xx		xx	xx	xx	Ca,Zn,P,S	P	M	Messing	Ventile, Beschichtung
5	12	180	70					xx	x	Ca,Mg,Zn,P,S	P	A	Additiv-Mischpartikel	Additive, Detergent
6	13	335	5					xx	xx	Ca,K,Cl	F	O	Organik	Staub, Wischtuch
	14	60	50	xx	x			xx	xx		P	M	Stahl	Stahl-Bauteile
	15	300	180					xx	xx	Ca,Mg,Zn,Cl	P	A	Additiv-Mischpartikel	Additive, Detergent
7	16	55	40					xx	xx	Ca,Mg	P	A	Kalziumcarbonat	Staub
8	17	30	15	x	xx	xx		xx	xx	Mg,Na,K	P	M	Alumosilikat	keramische Bauteile, Dichtungen
	18	75	50		x			xx	xx	Ca,Mg,Na	P	A	Kalziumcarbonat	Staub
9	19	25	10					xx	xx	Cr,Ca	P	M	Chromcarbid	Reaktionsprodukt aus Cr-Stahl
10	20	70	30	xx	x			x	xx	Cr,Ca,Mg,Zn	P	M	Chrom-Stahl	nicht-rostende Bauteile

Ergebnis	Anzahl	hochgerechnet auf Filter	Konzentration N/mL
Organische Partikel:	1	1000	0,05
Anorganische Partikel:	6	6000	0,3
Metallische Partikel:	13	13000	0,65
Filterfläche /mm²:	50000		

Es wurden 13 metallische Partikel gefunden:
Hauptsächlich handelt es sich dabei um verschiedene Stähle.
Außerdem wurden Kalziumcarbonat-Partikel gefunden.

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
Georg-Wimmer-Ring 25 ☎ +49 (0)8106 994 110 info@gwp.eu
D-85604 Zorneding bei München +49 (0)8106 994 111 www.gwp.eu

Bild 14

Auszug aus einem Bericht zur quantitativen Analyse mit tabellarischer Aufstellung der Analyseergebnisse

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.1.3. Anwendung

Die Untersuchungsmethode mittels REM-EDX ist besonders geeignet für Partikel metallischen Ursprungs. Je nach Kundenvorgabe können Partikel einem bestimmten Bauteil zugeordnet werden. Die Elementspektren lassen eine relativ genaue Zuordnung zu einem Werkstoff zu (vgl. Punkt 4.1.2, Bilder 7 - 10).

Auch anorganische Partikel können mittels REM-EDX untersucht werden. Da es sich hierbei aber meist um mineralische Partikel handelt, ist eine Materialzuordnung ohne wesentliche Prozesskenntnisse aber meist schwierig:

Keramische Partikel und Glaspartikel lassen sich mittels Habitus und Elementzusammensetzung identifizieren. Andere mineralische Partikel können zwar allgemein identifiziert werden, jedoch können sie nur als „mineralisches Partikel“ oder „Silikat“ zugeordnet werden.

Zwar kann die EDX auch organische Partikel analysieren, eine Unterscheidung und genaue Zuordnung ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich. Oftmals kann noch zwischen natürlichen organischen Partikeln (z.B. Pollen), Fasern, Kunststoffen, etc. unterschieden werden, für eine eindeutige Identifikation muss allerdings eine andere Analysemethode wie z.B. Infrarotspektroskopie angewandt werden (vgl. Punkt 4.2.1).

Parenteralia wie z.B. Partikel in Insulinlösungen lassen sich meist anhand des typischen Habitus in Zusammenhang mit dem entsprechenden EDX-Spektrum eindeutig identifizieren.

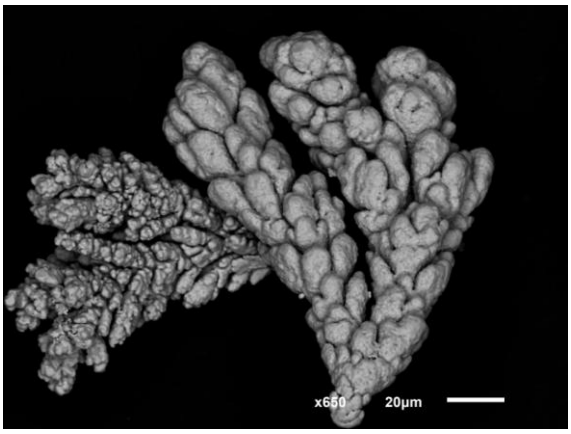


Bild 15: dentritisch gewachsenes Cu

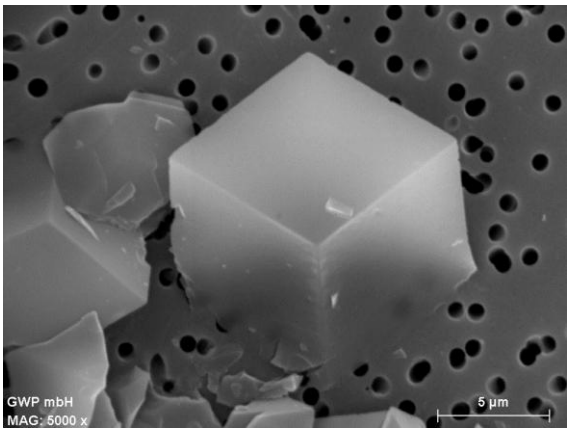


Bild 16: Parenteralia
kubischer Insulin-Kristall in Injektionslösung

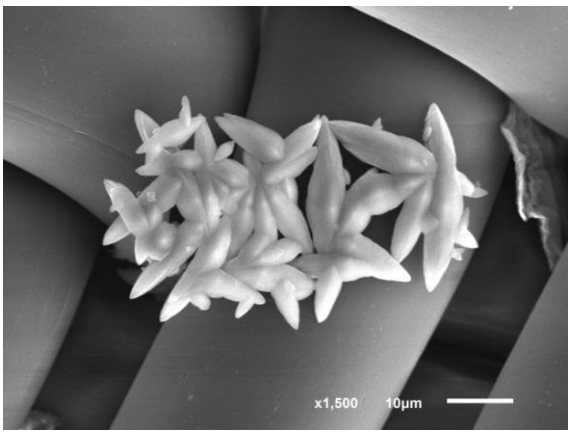


Bild 17: Agglomerat aus Calciumcarbonatnadeln, z.B. Calcit

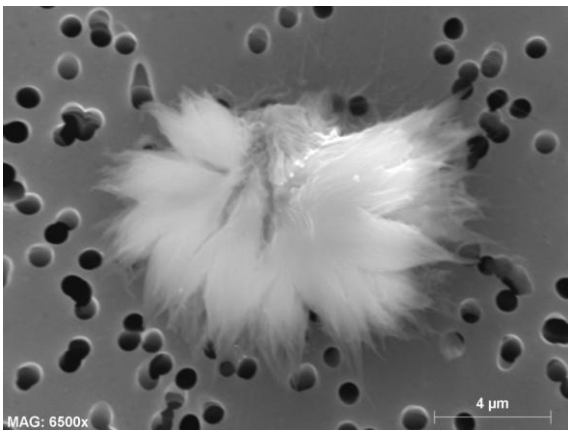


Bild 18: Natriumchlorid-Flocke

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.2. Weitere Untersuchungsmöglichkeiten von Partikeln

Einige Partikel lassen sich nicht standardmäßig mittels REM-EDX untersuchen, sodass auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen wird. Dies gilt vor allem für organische und teilweise anorganische Partikel. Folgende Tabelle zeigt einen kurzen Überblick über die Möglichkeiten verschiedener Untersuchungsmethoden.

Tabelle 1: Übersicht über die wichtigsten Untersuchungsmethoden von Partikeln, Pulvern, Stäuben, Belägen, Splittern, Spänen, etc.

Methode	REM-EDX	(Mikro-) FTIR	(Mikro-) RFA	(Mikro-) XRD	ToF-SIMS
Geeignet für	Metallische & anorganische Partikel, Späne, Pulver, Beläge,…	organische Partikel, Pulver und Beläge	Metallische & anorganische Pulver, Späne und Beläge	Kristalline Partikel in Pulverform & Beläge	metallische, anorganische & organische Beläge
Identifikation durch	semiquantitative Element-analyse, Morphologie	Spektren, Datenbank-abgleich, genaue Materialzuordnung	semiquantitative Elementanalyse	Phasen-identifikation	semiquantitative Elementanalyse, Verbindungen, Fragmente, Stoffe
Weitere Informationen	Abschätzung der Häufigkeit eines Partikeltyps, Größenmessung	-	quantitative Elementanalyse und exakte Zuordnung zu Werkstoff bei Stahlproben (Späne)	teilweise Materialzuordnung möglich (z.B. Kunststoffe)	Sehr gute Materialzuordnung bei Analyse einer Referenz

4.2.1. FTIR-ATR-Analyse für organische Partikel

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit ATR-Kristall ermöglicht die Identifikation von organischen Verbindungen wie Kunststoffe, Harze, Gummi, etc..

Die Bestrahlung mit Infrarot (IR)-Licht führt zur Schwingungsanregung von Bindungen in Molekülen. Anhand von charakteristischen absorbierten Frequenzen des Infrarot-Lichts können Substanzen qualitativ identifiziert werden. Ein Abgleich der materialspezifischen Infrarotspektren mit Datenbanken gibt an, um welche organische Verbindung es sich handelt.

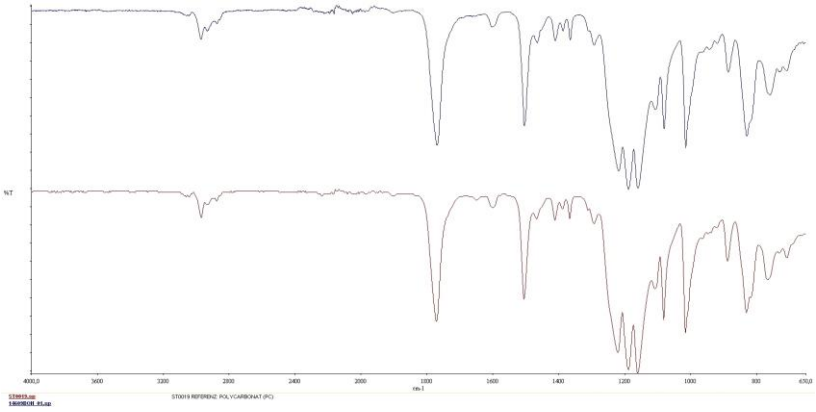


Bild 19

IR-Spektrum einer Pulverprobe (blau) im Vergleich zu Spektrum aus der Datenbank (rot)

Datenbankabgleich ergibt Polycarbonat

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\FTIR\14609_01_ftir.jpg

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Dank des ATR-Kristalls entfällt eine aufwändige Probenvorbereitung. Die Partikel können meist direkt auf die Messzelle aufgetragen und gescannt werden. Sie benötigen jedoch bestenfalls mindestens einen Durchmesser von 1 mm oder liegen in Pulverform vor.

Für organische Partikel < 1 mm wird ein FTIR mit angeschlossenem Mikroskop verwendet, sodass auch kleinere Partikel anvisiert und gescannt werden können.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Geräte\IR.jpg

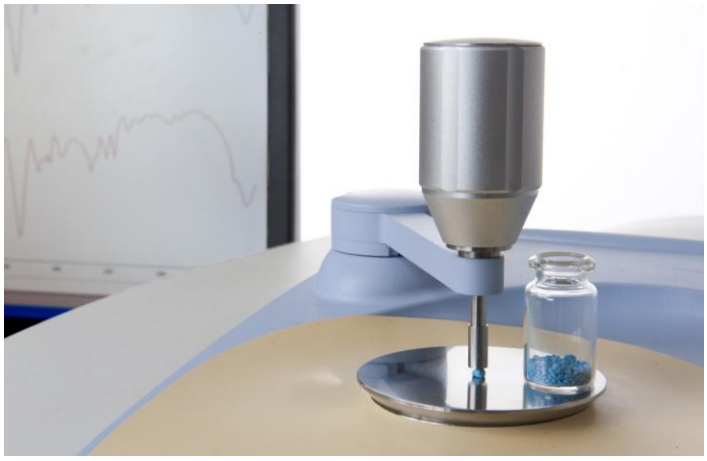


Bild 20

Analyse organischen Pulvers mittels FTIR-ATR

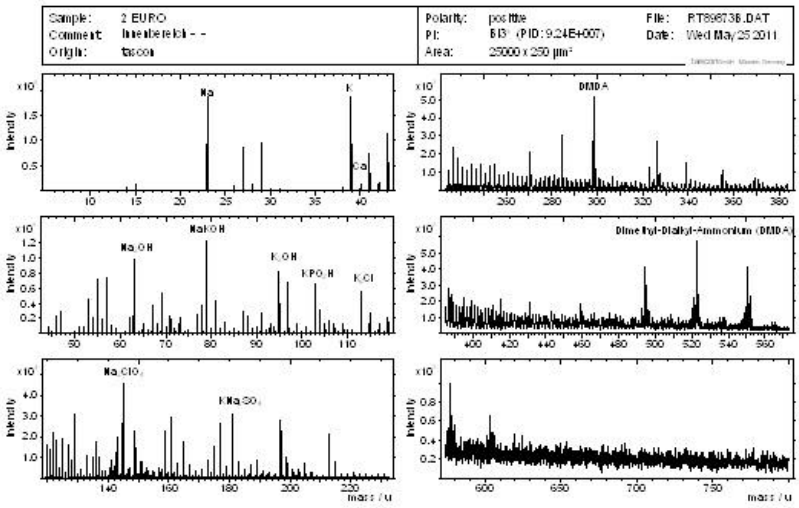
blauer Partikel auf ATR-Kristall

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.2.2. Analyse von Belägen und Partikeln mittels ToF-SIMS

Die Sekundärionenmassenspektrometrie kann die atomare und molekulare Zusammensetzung in den obersten 1-3 Monolagen eines Festkörpers erfassen (statische SIMS). Dazu wird die zu untersuchende Oberfläche mit geladenen Teilchen (Ionen) von bis zu 30 keV Energie beschossen und die so aus der Oberfläche herausgelösten Sekundärionen hinsichtlich ihrer Masse analysiert. Elemente und Moleküle können gleichzeitig (parallel) erfasst werden.

Aufgrund dieser Eigenschaften ist die ToF-SIMS v.a. für die semiquantitative Analyse von Partikeln und Belagsproben geeignet. Letztere können direkt von der Oberfläche einer Teilprobe untersucht werden. Diese Analysemethode kann Moleküle, Verbindungen und deren Fragmente identifizieren und ist sowohl für metallische, anorganische und organische Beläge geeignet. Teilweise lassen sich die gefundenen Verbindungen exakt einem Material zuordnen, sofern eine Vermutung und somit eine Referenzprobe vorliegt.



X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\Anly 20110501 2-€-Münze\Bilder Tascon\ToF-SIMS 1.bmp

Bild 21

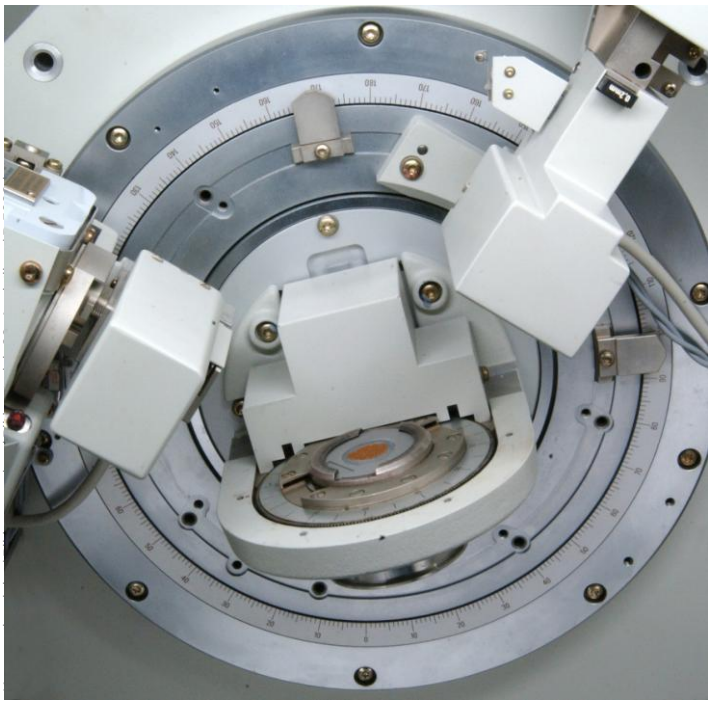
Massenspektren mittels ToF-SIMS-Analyse

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.2.3. Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Identifikation von Verbindungen und Phasen

Bei der Röntgendiffraktometrieanalyse (RDA/XRD) wird ein Röntgenstrahl auf eine Probe gelenkt. Dieser wird kristall – d.h. phasenspezifisch gebeugt. Aufgenommen wird ein Beugungsdiagramm (gestreute Intensität über dem Beugungswinkel). Ausgewertet werden die Lage und die Intensität der Reflexe. So kann eine qualitative als auch quantitative Phasenzuordnung erfolgen. Die XRD bestimmt den jeweiligen Bindungszustand der in einer Probe enthaltenen Elemente / Ionen, also die Phasen. Voraussetzung dafür ist, dass die Phasen im kristallinen Zustand vorliegen, wobei auch amorphe Anteile generell erkennbar sind und bestimmt werden können.

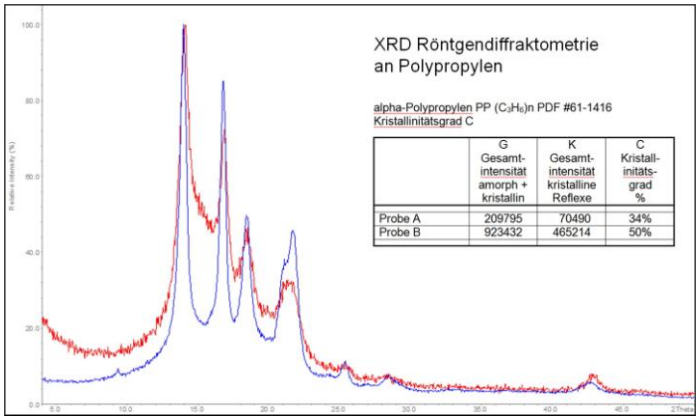
Im Ergebnis werden charakteristische Spektren ausgegeben, welche mit Hilfe eines Datenbankabgleichs einer Phase oder teilweise auch einem Material zugeordnet werden können (vgl. Bild 23).



X:\Organisation\Marketing\Schautafel Labore

Bild 22

Röntgendiffraktometer mit roter Pulverprobe im Probenteller



X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-

Bild 23

XRD-Analyse an Pulverprobe,

Datenbankabgleich ergibt Polypropylen

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

Geeignet ist diese Methode vor allem für Pulverproben. Liegen die Partikel ab einer Korngröße von mindestens > 50 µm vor, ist auch die Analyse mittels Mikro-XRD möglich. Hier ist dem System ein Mikroskop angeschlossen, mit welchem einzelne Partikel anvisiert und untersucht werden können.

Mit dieser Methode lassen sich z.B. Eisenverbindungen unterscheiden (z.B. Fe2O3 oder FeO) oder es kann die Kohlenstoffverbindung identifiziert werden (z.B. Anthrazit oder Graphit). Die Methode findet Anwendung zur Modifikationszuordnung von z.B. Pharmaka, Keramiken, Hartstoffen, Legierungen, Korrosionen, Mineralen, Kunststoffen, der Restaustenitbestimmung in Stählen, der Analyse dünnster Oberflächenschichten bis hin zur Routinebestimmung von z.B. Quarz und Salzen und kann qualitativ wie auch quantitativ durchgeführt werden.

In folgender Tabelle ist beispielhaft die qualitative und quantitative Auswertung von Spektren einer Phasenanalyse dargestellt.

Tabelle 1: Beispielergebnisse einer XRD-Analyse: qualitative und quantitative Phasenanalyse (in % [m/m])

Phasen		Probe 1	Probe 2
Chem. Formel	kristallographische Phase	Rötlich/ braunes Pulver	Rötlich/ braunes Pulver
amorpher Anteil		gering	gering
SiO_2	Quartz	41,5 ± 1,1	24,9 ± 1,0
$CaCO_3$	Calcit	19,6 ± 0,7	41,6 ± 1,1
s. Abb.	Typ Muscovit	9,7 ± 1,5	12,0 ± 1,7
$KAlSi_3O_8$	Microklin	9,2 ± 0,8	5,8 ± 0,8
$NaAlSi_3O_8$	Albit	7,7 ± 0,7	4,4 ± 0,5
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit	4,4 ± 0,3	6,1 ± 0,7
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Typ Kaolinit	3,8 ± 0,4	2,6 ± 0,4
-	Typ Clinochlor	-	(0,6)
$CaSO_4$	Anhydrit	3,0 ± 0,4	-
Ni	Nickel	1,1 ± 0,3	-

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

4.2.4. Weitere Möglichkeiten zur Analyse von Pulverproben oder Belägen

Die vorhergehenden Punkte beschäftigen sich mit den wichtigsten Analysemethoden für Partikel, Pulver, Stäube, Beläge, Späne, etc. Generell existieren noch viele weitere Möglichkeiten, welche je nach Fragestellung spezifisch ausgewählt werden müssen. Gerade für Partikel, die in Pulverform oder als Belag vorliegen, gibt es zahlreiche weitere Untersuchungsmethoden, von denen im Folgenden kurz einige vorgestellt werden.

Das gesamte Pulver kann z.B. nasschemisch aufgeschlossen werden und mittels ICP-OES analysiert werden, eine der derzeit exaktesten Methoden zur quantitativen Elementanalyse.

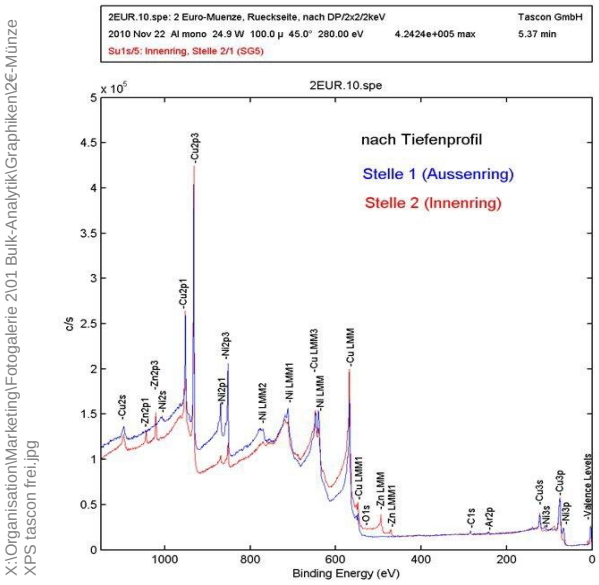
Die RFA ermöglicht eine schnelle und genaue semiquantitative Analyse einer Pulver- oder Belagsprobe. Größter Vorteil dieser Methode ist, dass die Probe vollständig im Originalzustand erhalten bleibt. Stahlproben (z.B. Späne) können qualitativ hochgenau untersucht werden und einem bestimmten Werkstoff zugeordnet werden.

Die Ionenchromatograhie ermöglicht eine Analyse der wichtigsten Anionen (NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CN^-, Fluorid, Phosphat, Chlorid) nach Herstellung eines wässrigen Auszugs.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Untersuchung mittels DSC. Dabei werden die Temperaturen und Enthalpien an Phasenübergängen oder Reaktionen untersucht. Geeignet ist dieses Verfahren zur Charakterisierung von Metalllegierungen, Pharmazeutika, Kunststoffen, Harzen, Klebern, etc. bezüglich Glasübergang, Schmelztemperaturen und -enthalpien, Aushärtegrade, Feuchte, Verdampfungsenthalpien, usw..

Die Thermogravimetrie erlaubt z.B. eine Untersuchung des Glührückstands und des Feuchtegehalts einer Probe. Dieses thermische Analyseverfahren bewertet die Massenänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Dies lässt z.B. Rückschlüsse auf Anteile von Weichmachern und flüchtigen Bestandteilen oder Füllstoffen zu.

Die Elementzusammensetzung an Oberflächen kann mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden. Hierbei können auch die Oxidationsstufen der Elemente bestimmt werden.



X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\Graphiken\2€-Münze XPS tascon frei.jpg

Bild 24

Photoelektronen-spektroskopie ergibt Oxidationsstufen für verschiedene Elemente

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5. Spezielle Anwendungsbereiche

5.1. Technische Sauberkeit gemäß VDA 19

Im Rahmen von ParticleCheck führen wir zusammen mit einem Kooperationslabor Untersuchungen zur technischen Sauberkeit gemäß VDA 19 für funktionsrelevante Automobilteile durch.

Für die Sauberfertigung müssen je nach Spezifikation bestimmte Anforderung an Restschmutz erfüllt werden, um die sauberkeitssensiblen Systeme u.a. vor abrasiven Partikeln zu schützen. Um diese Anforderungen zu gewährleisten, muss der Sauberkeitsbereich der Teile kontrolliert werden. Die VDA 19 in Verbindung mit den relevanten Liefer-Spezifikationen gibt Verfahren und Richtwerte vor, wonach die Partikel in Abhängigkeit vom jeweiligen Bauteil gewonnen, analysiert und in geeigneter Form dokumentiert werden. Wichtige Kennwerte sind hierbei: Anzahl, Größe, Einteilung in Faser und Partikel, nichtmetallische sowie metallische Partikel und weitere abrasive Bestandteile wie z.B. Aluminiumoxide.

Die Ermittlung einer Statistik wird mittels Lichtmikroskopie und einer automatischen Messsoftware durchgeführt. Auffällige und kritische Partikel können zudem mittels REM-EDX identifiziert und eine Materialzuordnung getroffen werden.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Technische Sauberkeit\DSC03491_Bearb..jpg

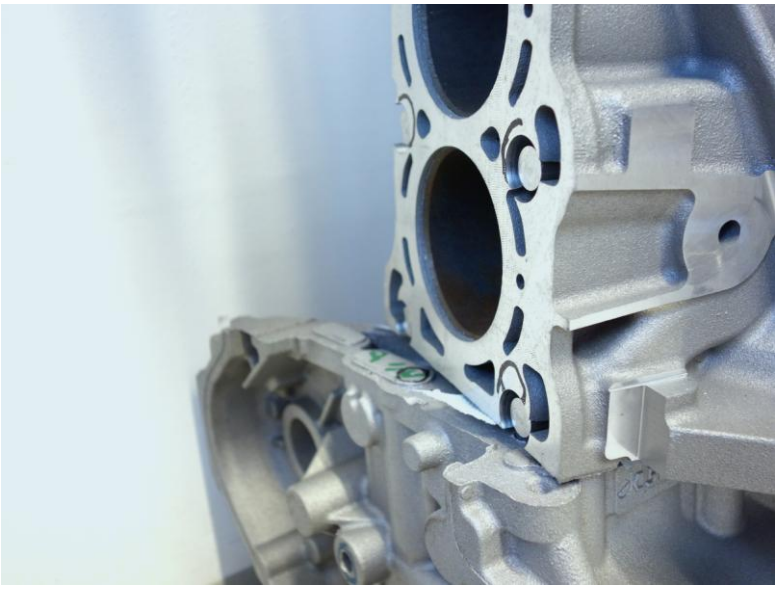


Bild 25

typisches Bauteil
zur Prüfung auf technische Sauberkeit (Motorblock)

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

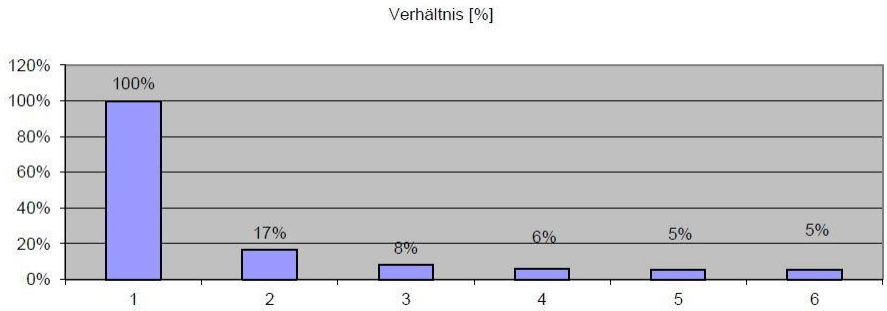
5.1.1. Festlegung der Prüfparameter (Qualifizierungsuntersuchungen)

Um die Sauberkeit eines Bauteils ermitteln zu können, muss die Partikelfracht gewonnen werden. Diese wird mittels Flüssigkeit extrahiert. Die Partikel werden vom Bauteil abgespült und auf einem Filter gewonnen, eine Partikelgrößenverteilung zu ermitteln.

Die Extraktionsbedingungen sind allerdings für jeden Bauteiltypen speziell zu wählen. Daher werden Mehrfachprüfungen durchgeführt, die zur Ermittlung der Extraktionsmethode dienen. Dabei wird eine Abklingkurve erstellt. Das Bauteil wird mit einer vorher definierten Menge Flüssigkeit mindestens sechsmal gereinigt und die Partikelfracht filtriert.

Der Filter wird mikroskopisch mit einer automatischen Software ausgezählt. Dieser Vorgang wird solange am gleichen Bauteil wiederholt, bis das Abklingkriterium erreicht ist. Das Abklingkriterium gibt an, nach welcher Anzahl von Spülvorgängen sich die Partikelanzahl um weniger als 10 % ändert. Die bis dahin benötigte Flüssigkeitsmenge wird dann als Gesamt-Extraktionsmenge für das Los genutzt.

Bild 26



Abklingkurve zur Ermittlung der Prüfparameter

hier: Abklingkriterium nach dreimaligem Spülvorgang erreicht

X:\Organisation\Marketing\Webpage 3.0\Webpage Daten\1_XXX_LabS\1_X37_ParticleCheck\#1-X37-04_Bild_03.JPG

Beispiel:

Ein Bauteil wird zunächst mit zwei Liter Flüssigkeit abgespült und die Partikel filtriert. Der Filter wird automatisch im Lichtmikroskop ausgezählt. Nach diesem Spülvorgang werden 1000 Partikel gefunden. Dasselbe Bauteil wird ein weiteres Mal mit 2 Liter Flüssigkeit abgespült und die Partikel wiederum filtriert. Auch dieser Filter wird ausgezählt. Es finden sich weitere 800 Partikel.

Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis im Mikroskop < 100 Partikel (< 10 %) gezählt werden, mindestens aber sechsmal. Nun kann davon ausgegangen werden, dass es keine signifikante Änderung in der Partikelanzahl mehr geben wird und weitere Spülvorgänge keinen weiteren Nutzen bringen.

Im Beispiel wurde das Bauteil sechs Mal mit jeweils 2 Liter Flüssigkeit abgespült. Das Abklingkriterium wird nach drei Spülungen erreicht. Die benötigte Spülmenge für diese Bauteilcharge beträgt folglich 3 x 2 Liter = 6 Liter Flüssigkeit.

Die Partikelfracht aller baugleichen Teile wird folglich mit 6 Liter Flüssigkeit gespült und filtriert sowie der Filter zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung im Mikroskop ausgezählt.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5.1.2. Partikelbergung und -zählung sowie Ermittlung einer Größenverteilung

Die gesamte Waschflüssigkeit einer Probe wird über Nylonfilter, standardmäßig mit Porendurchmesser 5 µm, filtriert. Nach dem Trocknen können die Filter ohne weitere Bearbeitung unter das Lichtmikroskop gelegt werden.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\01 Bulk-Analytik\01.06 ParticleCheck\Makro\Nylonfilter.jpg

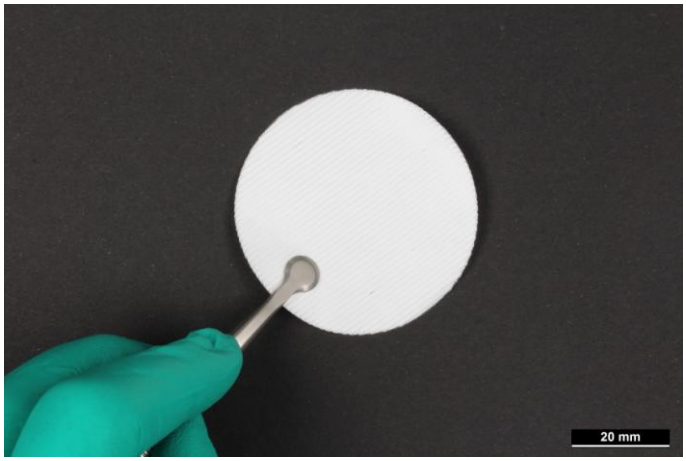


Bild 27

Nylonfilter zur Untersuchung auf technische Sauberkeit mittels Lichtmikroskop

Die automatische Software zählt alle Partikel aus. Zudem werden nun auch die Größen dokumentiert. Die Partikel werden außerdem in drei Klassen eingeteilt: metallisch, nichtmetallisch und Fasern. Das jeweils größte und zweitgrößte Partikel wird zusätzlich mit Foto dokumentiert.

Die Statistik der Partikel wird mit den funktionskritischen Werten verglichen, die von der Liefervorschrift abhängig und vorgegeben sind. So kann festgestellt werden, ob das Bauteil für eine folgende Nutzung den Sauberkeitsanforderungen genügt und damit funktionsunkritisch ist.

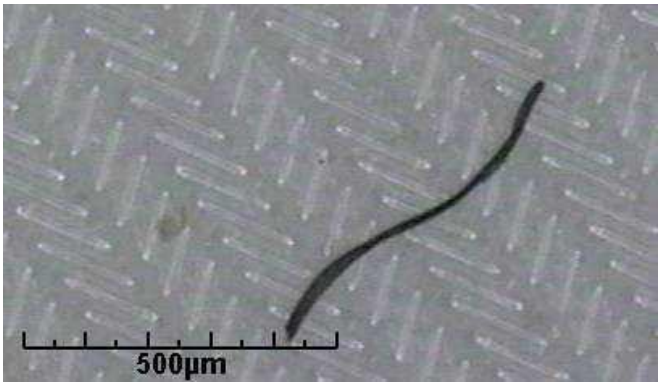


Bild 28:

makroskopische Partikelauszählung

Dokumentation der größten Faser

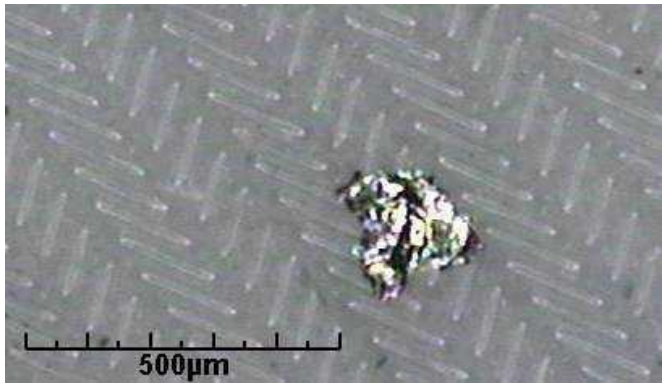


Bild 29:

makroskopische Partikelauszählung

Dokumentation des größten metallischen Partikels

.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5.1.3. Materialzuordnung kritischer oder auffälliger Partikel mittels REM-EDX

Sollten bei der Auszählung auffällige Partikel gefunden werden, kann es vonnöten sein, dass diese näher untersucht werden müssen, um z.B. eine Quelle herauszufinden oder festzustellen, ob sie abrasiv wirken können (wie z.B. Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid). Dies geschieht zweckmäßig mittels REM-EDX.

Die Filter werden mit Gold bedampft, um sie leitfähig zu machen. Da die Filter zur Untersuchung auf Technische Sauberkeit recht groß sind (50 mm Durchmesser), können nur einige Bildfelder ausgewertet oder nach bestimmten Partikeln gesucht werden. Unter der Annahme, dass die Filter gleichmäßig belegt sind, lassen sich die ausgewerteten Felder auf den gesamten Filter hochrechnen und so eine repräsentative Partikelzusammensetzung dargestellt werden.

Da relevante Partikel meist metallisch sind, können sie mit Hilfe des Rückstrahlelektronen Detektors am REM optisch hervorgehoben werden. Schwere Elemente wie Eisen, Nickel oder Chrom werden heller dargestellt als leichte wie Kohlenstoff oder Natrium. Dies hilft bei der Suche nach kritischen Partikeln.

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5.2. Asbest und Künstliche Mineralfasern

Trotz Verbots des Einsatzes von Asbest im Jahre 1993 aufgrund seiner krebserregenden Eigenschaften ist er auch heute noch in vielen langlebigen Baustoffen wie z.B. Dachziegeln und Bodenbelägen enthalten.

Als Asbest werden silikatische Minerale bezeichnet, welche als Fasern mit Durchmessern von bis zu 2 µm in der Natur vorkommen. Im Gegensatz dazu stehen die künstlich erzeugten Mineralfasern (KMF) aus Glas, Stein, Schlacke oder Keramik, welche auch heute noch verwendet werden. Asbest war aufgrund der guten Eigenschaften (chemische Beständigkeit, Hitze-/ Brandunempfindlichkeit sowie leichte Verarbeitung) in der Vergangenheit häufig im Einsatz.

Da lungengängige Fasern schwere gesundheitliche Probleme auslösen können, ist es heute häufig notwendig Produkte auf Asbest und KMF hin zu untersuchen.. Auch der Kanzerogenitätsidex (KI) der künstliche Mineralfasern sollte bestimmt werden. Die analysierten Elemente sowie der Faserdurchmesser geben Rückschlüsse auf die Biolöslichkeit gemäß TRGS 905.

Diese Untersuchungen werden mittels REM-EDX durchgeführt. Dies hat gegenüber optischen Mikroskop-Untersuchungen den Vorteil, dass die Asbestart direkt identifiziert werden bzw. eine Unterscheidung zu künstlichen Mineralfasern stattfinden kann und keine weiteren Untersuchungen vonnöten sind.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\50 Experten\50 Baustoffe\09595DOER-02 Bruchfläche mit Farbeindringung durch.JPG

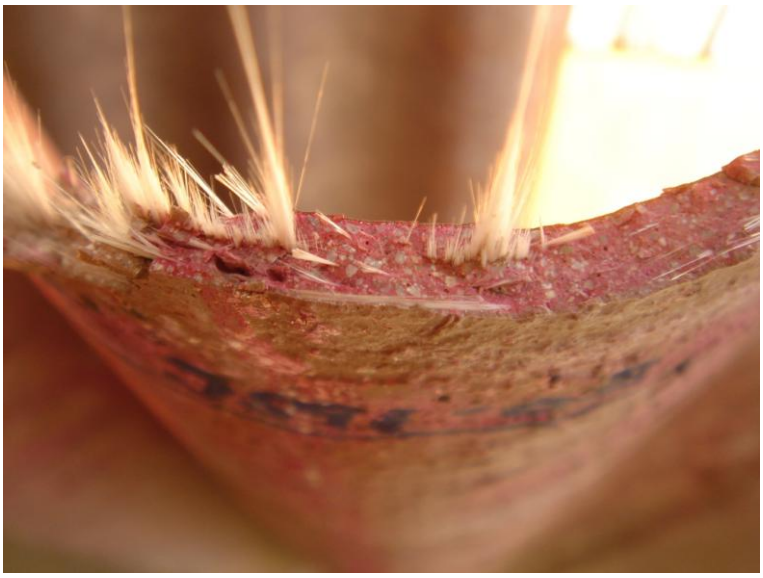


Bild 30

unbekannte Fasern in einem Baustoff, aus Bruchfläche ragend

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5.2.1. Untersuchung auf Asbest-Vorkommen und Zuordnung zu Asbest-Art

Um zu prüfen, ob eine Probe Asbestfasern beinhaltet, nutzen wir das REM-EDX. Anhand der Faser- Morphologie sowie der Elementzusammensetzung können Asbestfasern erkannt, identifiziert und spezifiziert werden (gemäß VDI-Norm 349).

Es existieren sechs verschiedene Asbesttypen, welche alle mittels REM-EDX unterschieden werden können: Chrysotil, Amosit, Krokydolith, Tremolit, Aktinolith und Anthsophyllit.

Jede dieser Arten weist eine andere Morphologie in Kombination mit einem spezifischen EDX-Spektrum auf.

Für die Untersuchung wird ein Stück aus der Probe herausgebrochen. Asbestfasern stehen aus der Bruchfläche hervor. Um die Teilprobe leitfähig zu machen, wird sie mit Gold bedampft.

Im REM wird die Bruchfläche abgefahren und auf Fasern untersucht. Wird eine verdächtige Faser gefunden, wird sie bei höherer Vergrößerung betrachtet und mittels EDX analysiert.

Handelt es sich bei den gefundenen Fasern nicht um Asbest, wird geprüft, ob es sich um die ebenfalls krebserregenden künstlichen Mineralfasern (KMF) oder lediglich um organische Fasern handelt. Desweiteren kann zwischen festgebundenen und ungebundenen Fasern unterschieden werden, was das Gefährdungspotential noch einmal differenziert. Ungebundene Fasern können in die Atemluft und somit in die Lunge gelangen und schwere Krankheiten auslösen. Daher ist hier noch einmal besondere Vorsicht im Umgang geboten.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\07 Umweltanalytik\Fasern\6769are_Chrysotilasbest_Eternit_REM_300x.tif

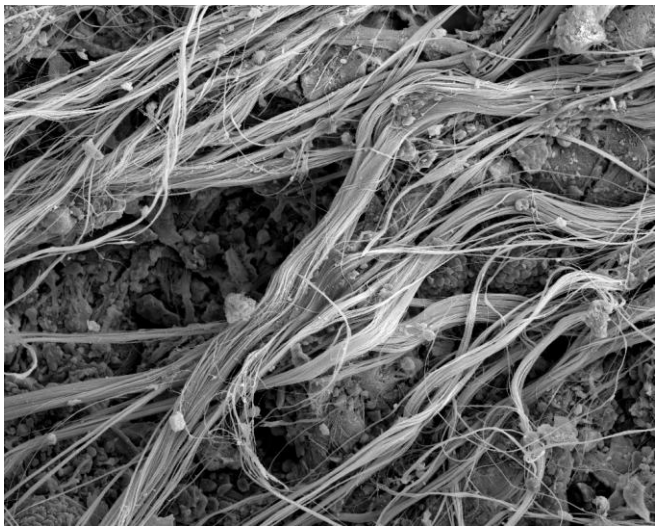


Bild 31

Asbestfasern (Chrysoltil)

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\07 Umweltanalytik\Fasern\6780are_Amositasbest_REM_900x.jpg

Bild 32

Asbestfasern (Amosit)

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

5.2.2. Künstliche Mineralfasern und Kanzerogenitätsindex

Als Ersatz für die krankheitserregenden Asbestfasern wurden häufig Künstliche Mineralfasern eingesetzt. Erst später zeigte sich, dass auch diese bis zu einer gewissen Größe lungengängig und somit ebenfalls krebserregend sein können. Daher werden auch KMF seit Juni 2000 verboten, sofern sie lungengängige Fasern enthalten und einen gewissen Kanzerogenitätsindex aufweisen.

Der Kanzerogenitätsindex (KI) ist eine Einstufung für KMF, um deren Gefährlichkeit festzustellen. Er berechnet sich aus der Differenz zwischen der Summe der Massengehalte (in Gew.-%) der Oxide von Bor, Calcium, Natrium, Kalium, Magnesium, Barium und dem doppelten Massegehalt von Aluminiumoxid und gibt das krebserregende Gefährdungspotential an. Zudem dürfen die Fasern ein gewisses Größenverhältnis nicht aufweisen
(L > 5 µm und D < 3 µm). Er wird gemäß TRGS 905 ermittelt.

KMF besitzen, ebenso wie Asbest, eine charakteristische Morphologie (vgl. Bild 34) sowie Elementzusammensetzung, welche mittels REM-EDX nachgewiesen werden können.

X:\Organisation\Marketing\Fotogalerie 2\50 Experten\50 Baustoffe\7216are_01_KMF_REM_1000x.tif

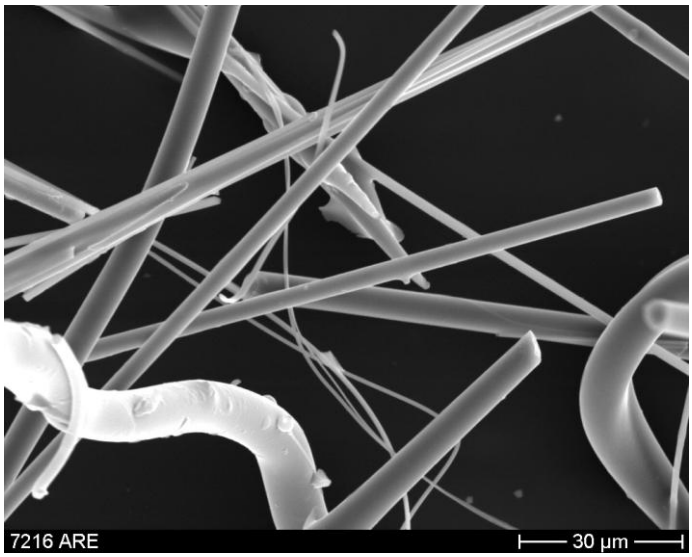


Bild 33

Künstliche Mineralfasern (KMF)

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

6. Literatur

[1] „Infusion therapy equipment: types of infusion therapy equipment“, Douglas JB, Hedrick C. Pharmacology. Perucca R., Philadelphia: Saunders; 2001; 176-208

[2] „The filter effectiveness of common 15-micron filters (DIN 58362). II: Scanning electron microscopy and roentgen analysis.“, Walpot H, Franke RP, Burchard WG, Agternkamp C, Müller FG, Mittermayer C, Kalff G.; Infusionstherapie, 1989; 16(3): 133-9

[3] „Learning's Pharmacy Practice for Technicians“: Durgin JM, Hanan ZI. Thomson Delmar 2004; 227

[4] www.tascon.de (zuletzt aufgerufen am 25.04.2016)

[5] www.roentgenlabor-ermrich.de (entnommen am 25.04.2016)

[6] „Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie 19: Prüfung der Technischen Sauberkeit – Partikelverunreinigung funktionsrelevanter Automobilteile“, VDA Verband der Automobilindustrie

[7] „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“, Technische Regel für Gefahrenstoff 905 (TRGS 905); März 2014, GMBI 2014 S. 510-522 (Nr.24)

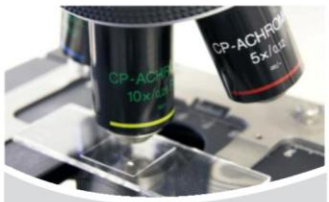
[8] „Messen von Partikeln: Herstellungsverfahren für Prüfaerosole“, Verein deutscher Ingenieure, VDI-Richtlinien (VDI 3491), VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4; September 1999,

© GWP mbH SO technische Mitteilung REV07
X:\Organisation\Marketing\technische Mitteilungen\PartC 20170604 Materialidentifikation von Partikeln in Ölen\20170406_Technische Mitteilung PartC.docx

» Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Analytik

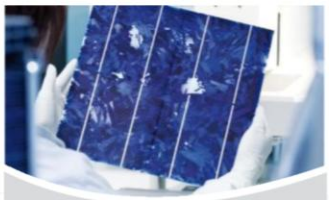
› Werkstoffprüfung



› Materialografie

› Qualitätssicherung

› Schadensanalyse



› Entwicklung

› Laborservices

› Analytikum
› Chemie & Korrosionslabor
› Elektroniklabor
› Gaslabor
› Kunststofflabor
› Materialografie
› Mikroskopie REM/LIM
› Umweltsimulation
› Werkstatt
› Werkstoffprüfung
› Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

› Schadensanalyse

› Airbag
› Batterien
› Baustoffe
› Fraktographie
› Heterogene Katalyse
› Industrielle Prozesse und Produkte
› Korrosion
› Kunststoffe
› Medizintechnik
› Metallische Gefüge
› Oberflächentechnik
› Zerstörungsfreie Prüfung

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München
› Tel. +49 (0) 8106 994 110
› Fax +49 (0) 8106 994 111
› Mail info@gwp.eu
› Web www.gwp.eu

DAkkS
Deutsche Akkreditierungsstelle
D-PL-19907-01-00

GWP