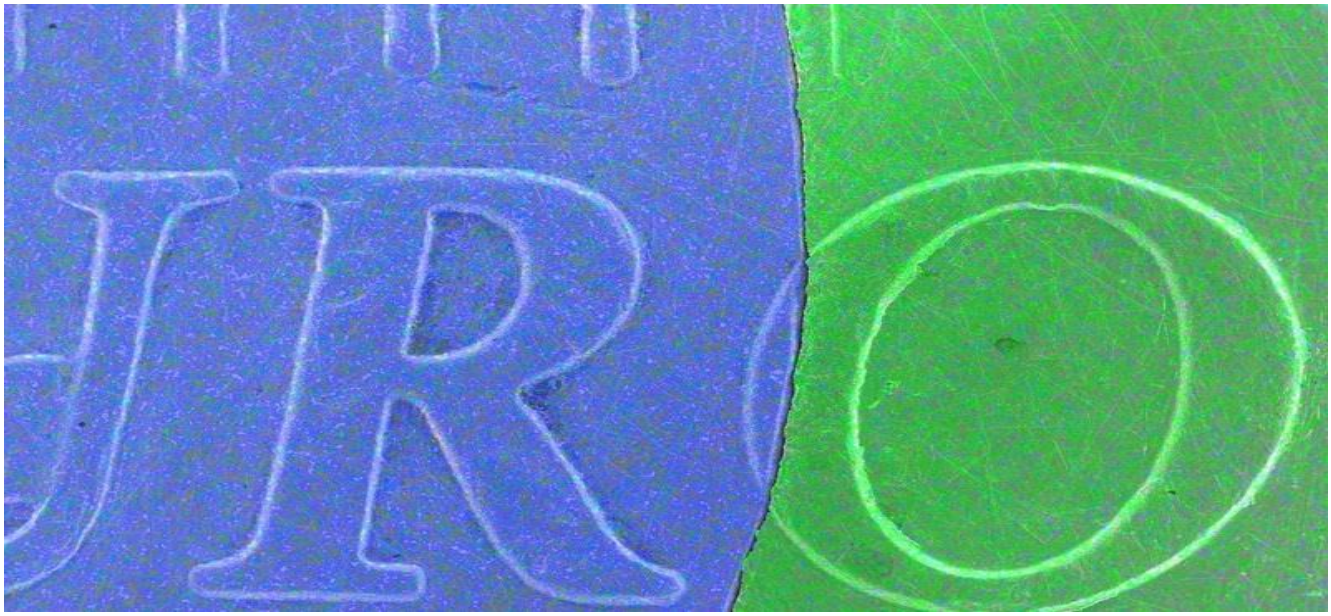
WERKSTOFFTECHNISCHE UNTERSUCHUNG AN EINER 2 € MÜNZE: INSTRUMENTELLE ANALYTIK



WISSEN SCHAFFT FORTSCHRITT®

GWP WHITE PAPER ANALYTIKUM 001

AUTOREN

Dr. Julius Nickl

Dipl. Chemiker
Geschäftsführer
Senior-Experte für industrielle Prozesse und Produkte
julius.nickl@gwp.eu

1 ZUSAMMENFASSUNG

Zur Illustration einer Auswahl von GWP-Analysemethoden wird eine Zwei-€-Münze metallographisch, mikroskopisch und analytisch untersucht.

Zu den Ergebnissen zählen die Analyse des Vollnickel-Kerns im Inneren der Münze, Diffusionszonen in dessen Randbereich, Oxidschichten und Korrosion im Fügespalt, Rückschlüsse auf Stanz- und Prägeverfahren sowie deren Einflüsse auf das metallographische Gefüge. Weiterhin wurden an der Oberfläche Überreste von Handcremes gefunden, die sich in den rauen Bereichen der Oberfläche festsetzten.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 005 2-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

INHALTSVERZEICHNIS

1 Zusammenfassung 1
2 Aufgabenstellung 2
3 Theorie 3
4 Erhaltene Proben 3
5 Untersuchung 3
5.1. Makroskopische Dokumentation 3
5.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 3
5.2.1. REM-Aufnahmen 3
5.2.2. Energiedispersive Röntgen-Analyse (EDX) 4
5.3. Metallographische Untersuchungen 4
5.4. Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung 5
5.5. Eigenspannungsmessung 5
5.6. ToF-SIMS 5
5.7. Optische Profilometrie 6
5.8. Niederenergetische Ionenstreuung – LEIS 7
5.9. XPS (Photoelektronenspektroskopie) 8
6 Bewertung 11
7 Bildanhang 12
Abbildungen 28
Versionskontrolle 29

2 AUFGABENSTELLUNG

Am anschaulichen Beispiel einer Zwei-Euro-Münze sollen im Rahmen eines „GWP white paper" unterschiedliche GWP-Methoden dargestellt werden, die üblicherweise für Laborservices oder Schadensanalysen Anwendung finden.

Die Untersuchung gliedert sich in folgende Bereiche:

- Makroskopische Dokumentation
- Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen
- Elementanalyse mittels EDX und RFA
- Anfertigung eines metallographischen Schliffes
- Gefügeanalyse und Härtemessung mit Mapping
- Eigenspannungsmessung
- ToF-SIMS
- Optische Profilometrie
- Niederenergetische Ionenstreuung (LEIS)
- XPS

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

3 THEORIE

Laut Angaben der Bundesbank[1] ist eine 2-Euro-Münze folgender maßen aufgebaut:

- Außen: Kupfer-Nickel (metallisch weiß)
- Innen: dreischichtig: Nickel-Messing (goldfarben), Nickel, Nickel-Messing (schwach magnetisierbar zwecks Automatensortierung)

Bei Messing handelt es sich um eine Legierung aus Kupfer und Zink. Die erwartete Gesamtzusammensetzung in Innenbereich ist: Cu75Zn20Ni5[2] , die Zusammensetzung des Außenrings wird zu Cu75Ni25 erwartet[3].
Die innere Scheibe ist durch eine Feder/Nut-Verbindung eingeklinkt.

4 ERHALTENE PROBEN

Der GWP wurden folgende Proben zur Verfügung gestellt:

Tabelle 1: erhaltene Proben

Eingang	GWP #	Bezeichnung	Bemerkung
2010-12-24	12797-01	Zwei-Euro-Münze	Prägung 2002, Bundesadler, GWP-Spende

5 UNTERSUCHUNG

Die Untersuchungen wurden von 2010-12-28 bis 2010-12-31 in unseren Laboratorien durchgeführt.

5.1. Makroskopische Dokumentation

Zur makroskopischen Dokumentation wird die Aufnahme in Bild 1 gezeigt.

5.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

5.2.1. REM-Aufnahmen

Bereits in der Übersichtsaufnahme (Bild 2) ist anhand von Kratzern und Druckstellen der starke Verschleißgrad der Münze erkennbar.

In Bild 3 ermöglichen Detailaufnahmen des „italienischen Stiefels“ sowie dessen Hacke einen noch besseren Eindruck der Oberflächenschädigung zu gewinnen.

Mit Hilfe des Topographiekontrasts durch Rückstreuelektronen in Bild 4 lässt sich gut erkennen, wie beim Prägen der Münze die oberste Metallschicht in Form einer Lippe verdrückt wurde.

Weiterhin wird der Übergang zwischen Außenring und Mittelstück im Bereich der Buchstaben R und O des Wortes „Euro“ untersucht. Im Vordergrund steht dabei die Elementverteilung aus Kapitel 3.2.2., jedoch lässt sich ebenfalls ein knapp 50 µm breiter Spalt an der Fügestelle ausmachen. Da dieser im Elementkontrast (Bild 5) deutlich heller erscheint, wird dort eine im Vergleich zum Grundwerkstoff dichtere Oxidschicht angenommen, die aufgrund ihrer abgeschatteten Lage bei der Reinigung der Probe im Vorfeld der Untersuchungen nicht entfernt wurde. Die vergleichenden Element-Punktanalysen in Bild 7 bestätigen diese Annahme, da das Spektrum im Spalt zusätzlich Reflexe von Sauerstoff aufweist.

Ferner deuten die Präsenz von Chlor sowie wabenartige Aufwerfungen im Spalt auf Korrosionsprozesse hin, die dort über einen langen Zeitraum stattgefunden haben können.

[1] http://www.bundesbank.de/bargeld/bargeld_faq_euromuenzen.php
[2] https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/M__nz-_und_Edelmetalle.pdf
[3] http://www.code-knacker.de/metalle.html

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

5.2.2. Energiedispersive Röntgen-Analyse (EDX)

In den Bildern 8 und 9 sind anhand der EDX-Element-Mappings die Verteilungen von Nickel und Zink dargestellt. Diese oberflächennahen Messungen zeigen, dass das Mittelstück der Münze weniger Nickel enthält als der Außenring. Weiterhin ist Zink ausschließlich im Mittelstück enthalten. Zur besseren Visualisierung sind beide Mappings mit dem Sekundärelektronenbild der Münze hinterlegt.

Die Elementmappings in den Bildern 13 bis 15 beschäftigen sich mit dem Übergangsbereich zwischen Außenring und Mittelstück, wobei an letzterem auch die durch das Ausstanzen entstandene Verformung erkennbar ist. Bild 14 zeigt, dass Kupfer in gleichen Anteilen sowohl im Ring als auch im Mittelstück enthalten ist. Bild 13 verdeutlicht zum einen den Vollnickel-Kern des Mittelstücks, sowie Nickelanteil im Außenring. Zink wiederum ist nur im Mittelstück der Münze enthalten, was aus Bild 15 erkennbar ist.

Letztendliche Gewissheit über die absolute Elementverteilung der Metalle liefert der sog. Line-Scan, der – wie in Bild 16 unten visualisiert – alle oben genannten Bereiche abdeckt. Der Analyse zufolge liegt abgesehen vom Vollnickelkern überall 75 % Kupfer vor. Nickel ist im Außenring zu 25 % enthalten, im Mittelstück zu 5 %. Darüber hinaus werden die übrigen 20 % hier durch Zink abgedeckt. Tabelle 2 fasst diese Werte in gerundeter Form zusammen, die exakte Ermittlung der Zusammensetzung erfolgt durch Röntgen-Fluoreszenz-Analyse in Kapitel 3.4.

Tabelle 2: Elementverteilung basierend auf EDX/Line-Scan

Messstelle	Nickel [%]	Kupfer [%]	Zink [%]
Legierung des Außenrings	25	75	0
Legierung des Mittelstücks	5	75	20
Kern des Mittelstücks	100	0	0

Außerdem ist aus dem Line-Scan erkennbar, dass sich zwischen den jeweiligen Bereichen deutliche Diffusionszonen ausgebildet haben: hier weist die Elementverteilung eine verwischte Konzentration auf.

5.3. Metallographische Untersuchungen

Der angefertigte Querschliff der Münze verdeutlicht in Bild 10 zum einen den Fügespalt zwischen Mittelstück und Außenring, zum andern deckt er den 3-schichtigen Aufbau des Mittelstücks auf.

5.3.1. Gefügeanalyse

Nach Ätzung mit einer für Messing selektiven Ammoniumpersulfat-Lösung wird das Gefüge des Mittelstücks mikroskopisch untersucht.

Bilder 11 und 12: Die charakteristischen Mischkristalle des Messings sind deutlich in diesem 1-phasigen Gefüge erkennbar. Weiterhin liegen Glühzwillinge sowie Primärseigerungen in den äquiaxialen Körnern vor. Die Korngrößenkennzahl beträgt 6. Im Randbereich sind außerdem eindeutige Gleitlinien zu sehen, die aus Verformungsvorgängen beim Stanzen resultieren.

5.3.2. Härtebestimmung

Anhand von mehr als 2000 Einzelmessungen wird der Härteverlauf über den gesamten Querschnitt der Münze vollautomatisch aufgezeichnet und mit einer Farbskala als Mapping visualisiert (Bild 17).

Die Randbereiche des Mittelstücks sind dabei mit ca. 100 HV am weichsten, der Außenring ist mit durchschnittlich 130 HV nur wenig härter. Der Vollnickelkern liefert Werte im Bereich von 165 HV. Aufgrund der Kaltverformung beim Stanzen des Mittelstücks wächst an dessen Randbereichen die Härte auf 200 bis 230 HV an.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

5.4. Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse an präparierten Proben aus dem Mittelstück und dem Außenring ergibt die in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Werte.

Tabelle 3: Element-Zusammensetzung des Mittelstücks

Element	Gehalt [%]
Cu	75,66
Zn	19,59
Ni	4,536
Si	< 0,5
Mn	< 0,1
Fe	< 0,1

Tabelle 4: Element-Zusammensetzung des Außenrings

Element	Gehalt [%]
Cu	75,88
Zn	0,238
Ni	22,53
Si	< 0,5
Mn	< 0,5
Fe	< 0,5

Aufgrund der Tatsache, dass die Röntgenstrahlung nur wenige Mikrometer tief in die Proben eindringt, ergibt sich in Tabelle 3 auch nur der Nickelgehalt der äußeren Schicht, der 100 %-ige Nickelkern hat keinen Einfluss.

5.5. Eigenspannungsmessung

Die Eigenspannungsmessungen am „XSTRESS 3000" ergeben die in Tabelle 5 aufgeführten Werte. Als Prüfparameter wurden an der CrKa-Röntgenröhre 30 kV und 6,7 mA Leistung verwendet. Gemessen wird nach Cu-Standard mit Detektorpositionen 45/45°.

Tabelle 5: Werte für Eigenspannungen an der 2-Euro-Münze

Position	0°	+/ –	90°	+/ –	Mittel	+/ –
Innen	- 271,8	24,6	- 381,8	30,9	- 326,8	27,7
Außen	- 212,1	17,6	- 223,8	27,7	- 217,9	22,6

5.6. ToF-SIMS

Durch ToF-SIMS Analysen (Bild 19 - 22) kann die atomare und molekulare Zusammensetzung in den obersten 1-3 Monolagen eines Festkörpers empfindlich erfasst werden. Die durch ToF-SIMS Untersuchungen gewonnenen Daten sind nicht inhärent quantitativ, da die Intensität der nachgewiesenen Sekundärionen von der Art der chemischen Zusammensetzung in der obersten Monolage abhängt (SIMS-Matrixeffekt). Semiquantitative Daten können jedoch dann gewonnen werden, wenn die chemische Umgebung der zu vergleichenden Proben nur wenig variiert.

Zunächst wurden Spektren an der Münzoberfläche in den Bereichen Innebereich, Außenring und Oberfläche der „2" erstellt. Eine Reinigung der Münze vor den Messungen erfolgte nicht. Für die Messungen wurde ein „TOF-SIMS IV" Gerät der Firma ION-TOF verwendet (Primärion: Bi1+, 25

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

keV; 0,4 pA Primärionenstrom auf der Probenoberfläche, Messfläche: variierend)[4]. Es wurden Spektren positiv und negativ geladener Sekundärionen der jeweiligen Proben aufgenommen.

Die Spektren positiv geladener Sekundärionen werden durch Salze (Na und K Oxysalze sowie Na und K Chloride und Phosphate) dominiert. Darüber hinaus wird die organische Verbindung Dimethyl-Dialkyl-Ammonium (DMDA) mit hohen Intensitäten nachgewiesen. DMDA wir u.a. als Entschäumungsmittel u.a. in Reinigungsmitteln aber auch Handcremes verwendet. Münzmetalle werden ebenfalls nachgewiesen, allerdings mit vergleichsweise niedrigen Intensitäten.

Die Informationstiefe der ToF-SIMS beträgt 1-3 Monolagen. Bei der ungereinigten Münze bestehen diese Monolagen im Wesentlichen aus Salzen, Fettsäureresten und Reinigungsmittelbestandteilen. Diese Komponenten sind auf den Kontakt der Münze mit Fingern zurückzuführen. Münzmetalle werden ebenfalls nachgewiesen, allerdings mit vergleichsweise geringen Intensitäten, das dass das Metall der Münze durch die Kontaminationen der Fingerabdrücke weitestgehend abgedeckt ist.

An der Münzoberfläche wird auch im Außenring Zn nachgewiesen, obwohl es in der dortigen Legierung nicht vorkommen sollte. Darüber hinaus sind auch weitere Metalle nachweisbar (z.B. Mg, Al, Se), was die hohe Nachweisempfindlichkeit der SIMS demonstriert.

DMDA sammelt sich bevorzugt in Nischen und an Kanten. Im Außenring der Münze erscheint Ni, wie zu erwarten, angereichert. Überraschend ist die Anwesenheit von Al ausschließlich am äußeren Rand der Münze.

Durch das Ansputtern mit Sauerstoff wird neben den organischen Verunreinigungen auch Zn von der Oberfläche des Außenrings entfernt. Im Fügespalt verbleiben noch organische Verbindungen, da hier der reinigende Ionenstrahl nicht eindringen konnte. Mg und Al zeigen eine punktweise Verteilung mit jeweils unterschiedlichen Positionen (siehe Bild 22).

5.7. Optische Profilometrie

Mittels optischer Profilometrie kann die Topographie einer Oberfläche berührungslos mit einer vertikalen Auflösung bis zu wenigen nm untersucht werden. Das eingesetzte Messgerät erlaubt sowohl konfokale als auch interferometrische Analysen. Bei der konfokalen Mikroskopie einer Oberfläche lässt man mittels einer Blende Licht aus der Fokusebene auf einen CCD-Sensor fallen. Licht, das von der Proben-oberfläche außerhalb dieser Ebene stammt, wird vom Detektor nicht erfasst. Zur Belichtung der Probe wird in der Regel monochromatisches Licht verwendet. Durch die kontinuierliche Variation des Abstands zwischen Probenoberfläche und optischem System fährt die gesamte Probenoberfläche durch die Schärfenebene. Die gewonnenen Bilddaten aus den verschiedenen Ebenen lassen sich zu einem dreidimensionalen Modell der Proben-oberfläche zusammensetzen (Bild 23 bis 25). Dieser Messmodus wurde für die Analyse der 2 Euro Münze gewählt.

Das Bild der gesamten Münze entstand durch ein sogenanntes „Stitching“. Dabei wird die Höhenverteilung zunächst in kleinen Flächen erfasst und dann die Probenbühne um das jeweilige Bildfeld versetzt. Die Ansatzstellen im Stitchung sind im Bild teilweise noch zu erkennen. Der äußere Rand der Münze wurde von der Darstellung ausgenommen, da sonst die Details im Innenbereich nicht so gut erkennbar gewesen wären.

Die Bilder 23 und 24 zeigen deutlich, dass dort, wo der Schriftzug EURO die Darstellung Europas schneidet, die Rauigkeit vergleichsweise hoch ist. An diesen Stellen sammeln sich bevorzugt Rückstände von Fingerabdrücken, wie die ToF-SIMS-Daten gezeigt haben. Aus Bild 25, die

[4] Die Durchführung der Analysen erfolgt entsprechend den im Dokument FB-P03-070-VAMessen gelisteten Verfahren.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

Profilometriedaten der Messposition „Großbritannien“ zeigt, ist zu erkennen, dass die Inseln ca. 120 µm oberhalb der Münzen-Grundfläche positioniert wurden.

5.8. Niederenergetische Ionenstreuung – LEIS

Die niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) liefert quantitative Informationen über die Elementzusammensetzung der obersten Atomlage eines Festkörpers. Sie zählt damit zu den oberflächenempfindlichsten Verfahren überhaupt. Für die Analyse wird die Oberfläche mit Edelgasionen von wenigen keV Energie beschossen. Die Energie der von der Oberfläche gestreuten Ionen ist ein Maß für die vorhandenen Elemente (ab Li). Durch den Einsatz moderner Doppeltoroidanalysatoren lassen sich Nachweisgrenzen im ppm-Bereich für schwere und im Prozentbereich für leichte Elemente erreichen.

Für die LEIS Analyse wurde statt einer 2 Euro Münze eine 1 Euro Münze verwendet (umgekehrte Zusammensetzung zwischen Rand und Mitte). Die Münze wie folgt präpariert:

- Zersägen der Münze
- Reinigung mittels n-Hexan
- Reinigung mittels atomaren Sauerstoffs (15 Minuten)
- Sputter-Abtrag mittels Argon Ionen bis Signalkonstanz erreicht war
- fgfs. Heizen der Probe (vergleiche Angaben in den Abbildungen)

Für die Analysen wurde ein IONTOF qtac100 Gerät verwendet (He+, 3 keV. 5 nA auf 1000 x 1000 µm^2. Primärionendosisdichte 2,8 x 1014 Atome/cm2 bzw. Ne+, 5 keV. 2 nA auf 1000 x 1000 µm^2. Primärionendosisdichte 1,1 x 1014 Atome/cm2)

Die LEIS-Ergebnisse mit He+ als Pimärion führen zu folgenden Ergebnissen:

- Bei 25° C zeigt sich auf beiden Proben ein Signal, das auf die Elemente Cu, Ni oder Zn hinweisen könnte. Weitere Signale werden nicht detektiert. Das ausgeprägte Tailing in Richtung niedriger Scatterenergien bei der Kern-Probe weist auf das Vorhandensein eines leichteren Elementes hin. Die alternative Erklärung einer höheren Konzentration der genannten Elemente in der Tiefe erscheint demgegenüber nicht sinnvoll.
- Bei 580°C kommt es zu einer Anreicherung von C und K an der Oberfläche. Bei der Rand-Probe ist zudem ein Element relativ hoher Masse (Sn ?) zu detektieren.
- Bei 800°C zeigt sich eine ausgeprägte Entmischung der Probe: P, Se und Sn (?) segregieren zur Probenoberfläche, demgegenüber sinkt die Signalintensität des Cu/Ni/Zn Signals.

Die Analyse mittels Neons ermöglicht die teilweise Trennung und Identifizierung der Signale von Ni, Cu und Zn.

- Es zeigt sich auf allen Proben eine Kontamination durch K, welche in den Messungen mittels He Beschuss unterhalb der Nachweisgrenze lag.

In Bezug auf die Messung bei 25°C führt dies zu folgenden Ergebnissen: Zn ist wie zu erwarten, lediglich im Rand der Münze zu finden.

- Zudem zeigt sich qualitativ, dass das Verhältnis von Ni zu Cu im Kern größer ist als im Randbereich.
- Wegen der Probenbedeckung mit C wurde auf eine Analyse der Proben bei 580°C verzichtet.
- Bei 800°C zeigt sich die zuvor beschriebene Entmischung.

Mit Hilfe von Referenzproben wurde die Zusammensetzung der Probe in Bezug auf die Komponenten Cu und Ni analysiert (vergl. Tab. 6). Grundsätzlich stimmen die Werte gut mit den Erwartungen überein. Allerding sind die absoluten Werte für Ni und Cu unterbestimmt. Dies ist auf die vorhandenen Kontaminationen (Na, K, P) zurückzuführen.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

Tabelle 6: Quantitative Auswertung der LEIS-Daten aus Bild 26, 27.

Position	Ni (%)	Cu (%)	Cu/Ni (gemessen)	Cu/Ni (erwartet)
Kern (25°C)	22	67	3,0	3,0
Rand(25°C)	5	73	15,2	15,0
Kern(800°C)	10	29	2,9	3,0

5.9. XPS (Photoelektronenspektroskopie)

Die Photoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA) ist ein analytisches Verfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Elementen im oberflächennahen Bereich eines Festkörpers. Für die Analyse wird eine Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Al K α) bestrahlt, so dass aus den angeregten Atomen Photoelektronen ausgelöst werden ("äußerer Photoeffekt"). Nur Photoelektronen aus den obersten ca. 5 – 10 nm einer Oberfläche können die Probe ohne Energieverluste verlassen. Mit einem hemisphärischen Analysator wird die kinetische Energie dieser Elektronen ermittelt und in elementspezifische Bindungsenergien umgerechnet. Mit der XPS können alle Elemente (außer H und He) identifiziert und quantifiziert werden. In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung eines Elements kann es zu Verschiebungen der Bindungsenergien kommen ("chemical shift") anhand derer Aussagen über den jeweiligen Bindungs- oder Oxidationszustand möglich sind. Die erreichbaren Empfindlichkeiten sind elementabhängig und liegen typischerweise zwischen 0.1 und 1 Atom%.

Mittels XPS wurden auf einer 2 Euro Münze Übersichts- und Detailspektren an unterschiedlichen Stellen der Münzenoberfläche aufgenommen, sowie Tiefenprofile auf dem äußeren (silbrige Farbe) und dem inneren Ring (messingfarben). Es handelte sich um eine andere 2 Euro-Münze als bei den ToF-SIMS Untersuchungen

Eine 2 € Münze wurde ohne Vorbehandlung so auf dem Probenhalter befestigt und in das XPS-Gerät eingeschleust, dass die Messungen auf der Motivseite „Mecklenburg Vorpommern“ durchgeführt werden konnten. Leider konnten in den zuerst aufgenommenen SXI's (Scanning X-ray Image) an verschiedenen Stellen des diffizilen Motivs keine verwertbaren Material- oder Strukturkontraste erkannt werden, so dass die weiteren Analysen auf dem glatten Grenzbereich der beiden farblich unterschiedlichen Materialien durchgeführt wurden (Bild 1).

Es wurden Übersichtsspektren, sowie Detailspektren der nachgewiesenen Elemente aufgenommen und ausgewertet. Im Übergangsbereich der beiden Legierungen wurde auf jeder Legierung ein Tiefenprofil aufgenommen. Nach verschiedenen Sputterabträgen wurden zusätzlich Übersichtsspektren aufgenommen, um sicher zu stellen, dass kein Element übersehen wurde.

Die Messungen wurden mit einem PHI Quantera SXM und den folgenden Messparametern durchgeführt:

Anregung: monochromatische Al-kαStrahlung (1486,6 eV / 15 kV)
Abnahmewinkel: 45 °
Pass Energie: 280 eV (Übersichtsspektren) / 140 eV (Tiefenprofile) / 55 eV (Detailspektren)
Messkammerdruck: ca. 1*10-8 Torr
Messflächen: ∅ 100 µm
Informationstiefe: ca. 5 - 10 nm
Nachweisgrenze: ca. 0,1 - 0,5 Atom-%
Elementnachweis: alle Elemente außer H und He

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

Die elementaren Zusammensetzungen der Münzenoberfläche nach unterschiedlichen Sputterabträgen (ermittelt aus den Übersichtsspektren) sind in Tabelle 7 und 8 zu sehen.

Tabelle 7: Elementare Oberflächenzusammensetzung Stelle 1 (Außenring) in Atom-%.

Element	ungesputtert	1 Min. gesputtert	2 Min. gesputtert	Nach Tiefenprofil 24 Min. gesputtert
C	78,8	40,2	32,9	21,7
O	16,2	4,9	2,5	1,8
Cu	0,55	33,3	39,7	48,5
Ni	-	21,6	24,9	28,0
Zn	-	-	-	-
Si	3,45	-	-	-
Ca	0,2	-	-	-
N	0,8	-	--	

Tabelle 8: Elementare Oberflächenzusammensetzung Stelle 2 (Innenring) in Atom-%.

Element	ungesputtert	1 Min. gesputtert	2 Min. gesputtert	Nach Tiefenprofil 24 Min. gesputtert
C	81,6	90,7	87,4	14,0
O	12,9	4,2	4,6	1,9
Cu	1,0	4,2	6,4	69,1
Ni	-	0,4	0,7	8,8
Zn	0,2	0,5	0,9	6,2
Si	3,9	-	-	-
Ca	-	-	-	-
N	0,4	-	-	-

Die Tiefenprofilmessungen sind in Tabelle 9 und 10 dargestellt.

Tabelle 9: Stelle 1, Außenring. Konzentrationen in Atom-%.

Sputterzeit Min.	Sputter-abtrag Nm	C1s	O1s	Ni2p3	Cu2p3	Zn2p3
0,0	0	45,78	3,00	21,10	30,11	0,01
0,5	5	23,08	2,57	28,63	45,73	0,00
1,0	10	19,45	1,88	29,55	49,12	0,00
2,0	20	17,00	1,31	30,72	50,97	0,00
3,0	30	14,82	1,07	30,93	53,17	0,01
4,0	40	14,03	1,20	31,19	53,58	0,00
5,0	50	11,97	0,76	31,45	55,82	0,00
6,0	60	10,99	0,78	31,90	56,33	0,00
7,0	70	10,26	0,23	32,26	57,25	0,00

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Papers\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münzen\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

8,0	80	10,27	0,60	33,05	56,07	0,00
9,0	90	7,91	0,52	33,74	57,83	0,00
10,0	100	7,69	0,42	33,90	57,99	0,00
11,0	110	7,38	0,54	32,75	59,33	0,00
12,0	120	7,77	0,56	32,56	59,11	0,00
14,0	140	7,09	0,41	32,85	59,65	0,00
16,0	160	6,41	0,45	32,99	60,14	0,00
18,0	180	6,23	0,19	33,83	59,76	0,00
20,0	200	5,29	0,15	34,37	60,19	0,00
22,0	220	5,78	0,06	34,43	59,72	0,00

Tabelle 10: Stelle 2 Innenring. Konzentrationen in Atom-%.

Sputterzeit Min.	Sputter-abtrag Nm	C1s	O1s	Ni2p3	Cu2p3	Zn2p3
0,0	0	91,51	3,37	0,46	4,12	0,53
0,5	5	84,66	3,90	0,80	9,27	1,37
1,0	10	81,61	3,70	1,31	11,59	1,78
1,5	15	78,63	4,13	1,48	13,68	2,08
2,0	20	75,93	4,03	1,88	16,04	2,11
3,0	30	70,80	3,27	2,19	21,08	2,65
4,0	40	64,72	3,77	3,11	25,29	3,11
5,0	50	57,53	3,71	3,70	31,35	3,71
6,0	60	51,97	3,87	3,83	36,19	4,13
7,0	70	46,46	4,20	4,67	40,19	4,48
8,0	80	40,66	4,45	5,35	44,79	4,75
9,0	90	36,44	4,34	5,94	48,26	5,02
10,0	100	33,55	3,59	5,75	52,05	5,06
11,0	110	31,10	2,76	6,68	53,92	5,54
12,0	120	27,02	2,57	8,27	56,74	5,41
14,0	140	21,29	3,12	8,60	61,32	5,67
16,0	160	17,38	2,41	9,20	64,69	6,32
18,0	180	17,09	1,54	9,15	65,89	6,33
20,0	200	14,88	1,35	9,56	67,38	6,82

- Die Oberfläche der Münze weist deutliche Kontaminationen mit C, O, Si, sowie in geringeren Konzentrationen mit N und Ca auf. Da die Münze vor der Analyse nicht gereinigt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Oberflächenverunreinigungen durch den Gebrauch handelt.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

- Das oberflächlich vorliegende Silizium kann mit einer Bindungsenergie von ca. 102,4 eV einer Si-O –Bindung zugeordnet werden. Es kann nicht eindeutig unterschieden werden, ob es sich dabei um Siloxan (→ PDMS) oder anorganisch gebundenes Silizium handelt.
- Nach kurzem Sputtern der Messstellen kann man erkennen, dass die messingfarbene Oberfläche (Innenring) eine intensivere C-Bedeckung aufweist als der silbrige Außenring (Tab. 4 und 5).
- Der Außenring soll aus einer $Cu_{75}Ni_{25}$-Legierung und der Innenring (Kern) aus einer dreischichtigen $Cu_{75}Ni_5Zn_{20}$ / Ni / $Cu_{75}Ni_5Zn_{20}$ -Legierung bestehen. Dies entspricht einer erwarteten Zusammensetzung von 73,5 Atom-% Cu und 26,5 Atom-% Ni (Außenring) bzw. 75,1 Atom-% Cu, 19,5 Atom-% Zn und 5,4 Atom-% Ni im Kern.
- Die Tiefenprofilmessungen wurden zunächst nur im oberflächennahen Bereich aufgenommen, bis sich eine einigermaßen gleichbleibende Metallkonzentration eingestellt hatte. Die Ni-Schicht des dreischichtigen Kerns wurde dabei nicht erreicht.
- Auffallend bei den Tiefenprofilen sind die Abweichungen der Metallkonzentrationen von den erwarteten Werten (Tab. 11).

Tabelle 11: Erwartete und gemessene Metallkonzentratioen am Ende der Tiefenprofilmessungen*)

Außenring	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Cu/Ni**	**Cu/Zn**
	[Atom-%]	**[Atom-%]**	**[Atom-%]**		
erwartet	73,5	26,5	---	2,77	---
gemessen	59,7	34,4	---	1,74	---
Außenring	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Cu/Ni**	**Cu/Zn**
	[Atom-%]	**[Atom-%]**	**[Atom-%]**		
erwartet	75,1	5,4	19,5	13,9	3,85
gemessen	69,7	9,7	6,65	7,2	10,5

*) Die gemessenen Metall-Konzentrationen können nicht direkt mit den erwarteten Metall-Konzentrationen verglichen werden, da bei den gemessenen Proben auch noch C und O enthalten sind (siehe auch Tab. 3 und 4, 22 min Sputterzeit). Die angegebenen Konzentrationsverhältnisse sind dagegen direkt vergleichbar.

6 BEWERTUNG

Im vorliegenden Bericht wurden umfangreiche Analysenmethoden an einem Alltagsgegenstand - einer 2 €-Münze - vorgenommen. Die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen den starken Verschleiß der 2 Euro Münze. Aus den Schliffen sowie den Gefüge- und Härteuntersuchungen lassen sich Rückschlüsse auf das Fertigungsverfahren ziehen, während mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse die chemische Zusammensetzung der Oberfläche festgestellt werden kann. Mit ToF-SIMS wurde DMDA in den ersten drei Monolagen der Oberfläche nachgewiesen und gezeigt, dass Rückstände von Handcremes auf den Münzen zu finden sind. Mit optischer Profilometrie wurde die Rauigkeit der Münzoberfläche untersucht. An solchen rauen Stellen lagern sich bevorzugt Rückstände von Fingern ab. Während der LEIS Untersuchungen konnte eine Segregation von P und Se zur Probenoberfläche gefunden werden. XPS wiederum stellt eine Methode dar, bei der oberflächennah fast alle Elemente, d.h. insbesondere die leichten Elemente, gemessen werden können. Die Vielfalt an Methoden mit denen die 2 Euro Münze gemessen wurde verdeutlicht, dass Sie bei der GWP für nahezu alle Fragestellungen im Bereich der Werkstofftechnik eine Lösung erhalten können. Wir freuen uns auf Ihre Anfragen.

- Dr. Julius Nickl
  Berichterstatter und
  Interne Prüfung

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

7 BILDANHANG

Abbildung 1: Makroaufnahme

Abbildung 4: REM-Aufnahme

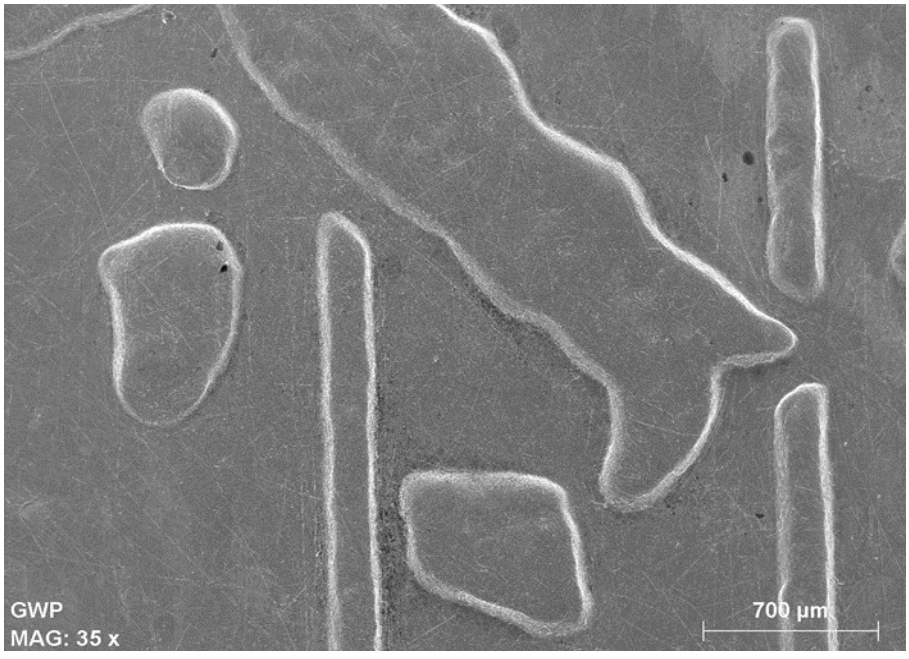


Abbildung 7: REM-Aufnahme

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 005 2-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

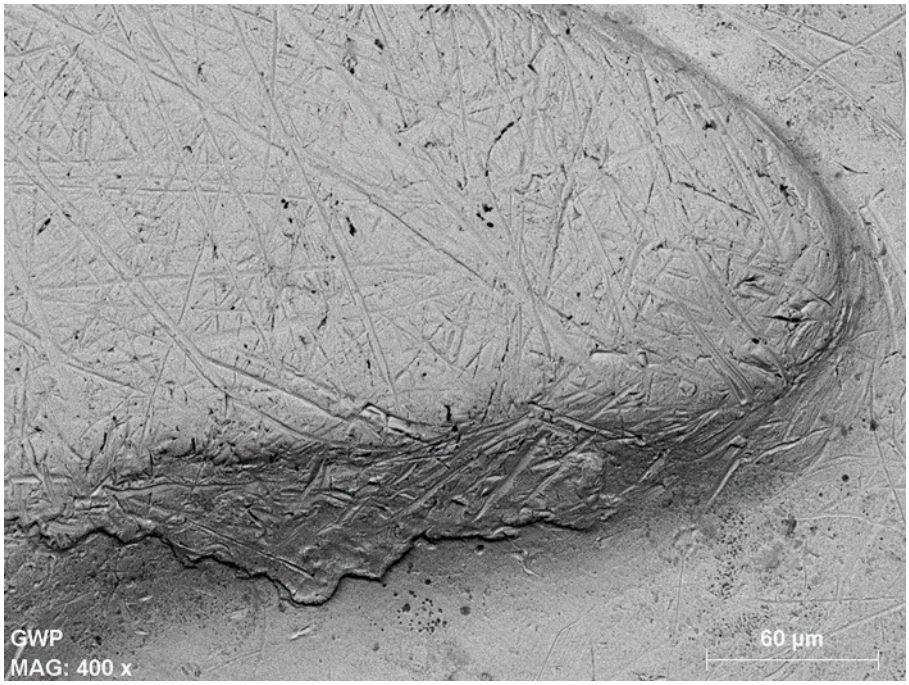


Abbildung 8: REM-Aufnahme

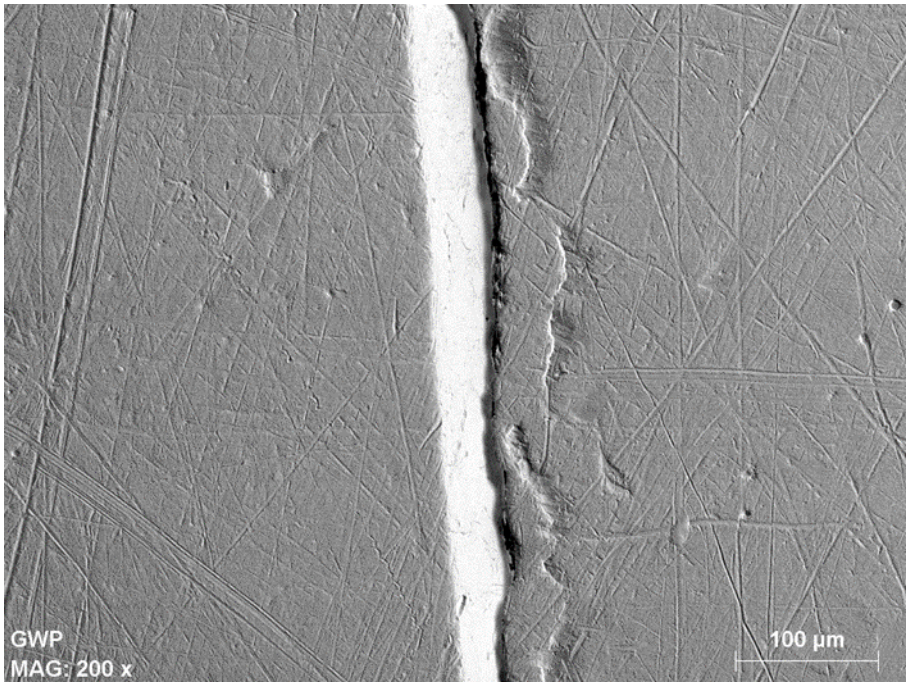


Abbildung 11: REM-Aufnahme,Detail: Fügespalt zwischen den Buchstaben R und O der Prägung „Euro"

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

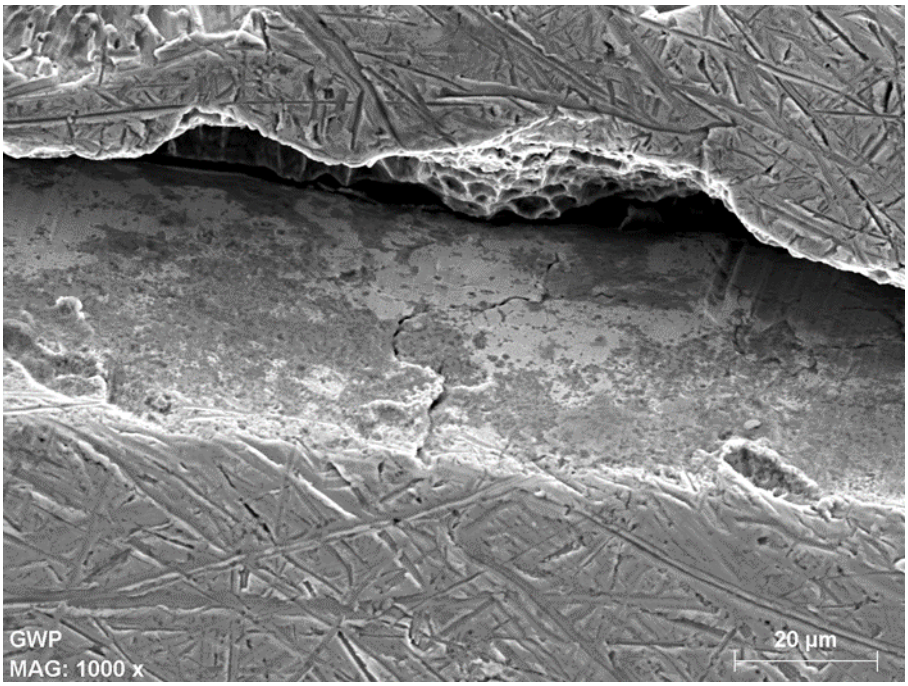


Abbildung 12: REM-Aufnahme, Detail: Fügespalt zwischen den Buchstaben R und O der Prägung „EURO" Oxidschicht und wabenartige Struktur

A
S
z\
w

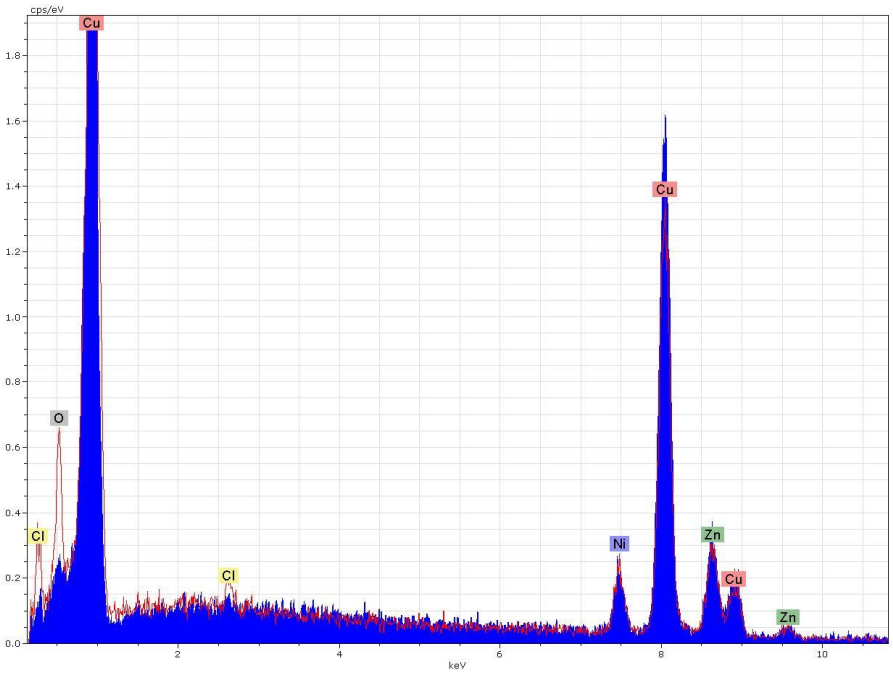


Abbildung 15: EDX-Spektren, blau, voll: Messung an Münzoberfläche, rot, Strich: Messung in Fügespalt

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

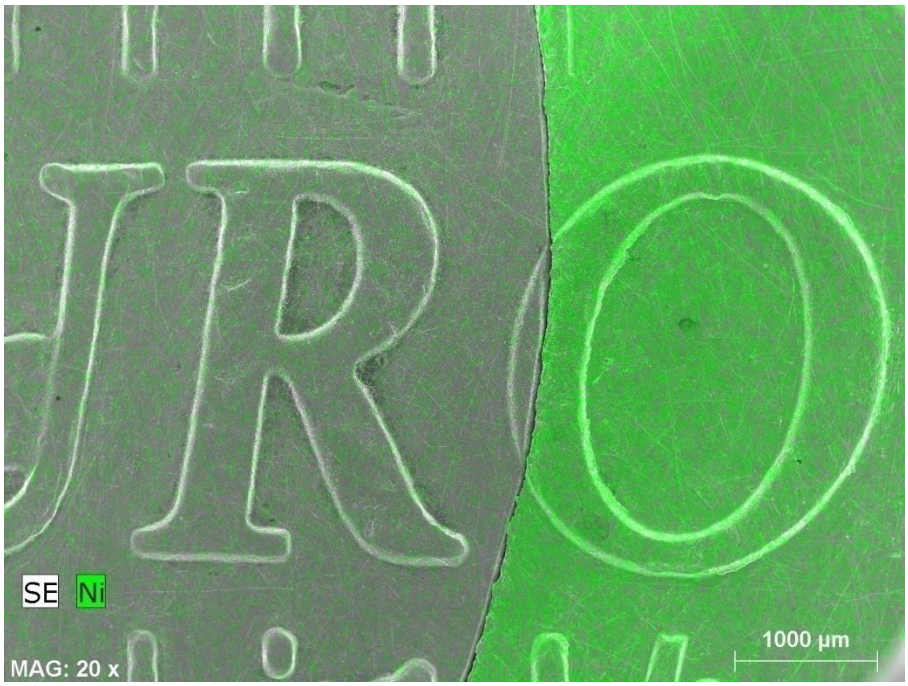


Abbildung 18: EDX-Mapping, Nickel grün visualisiert

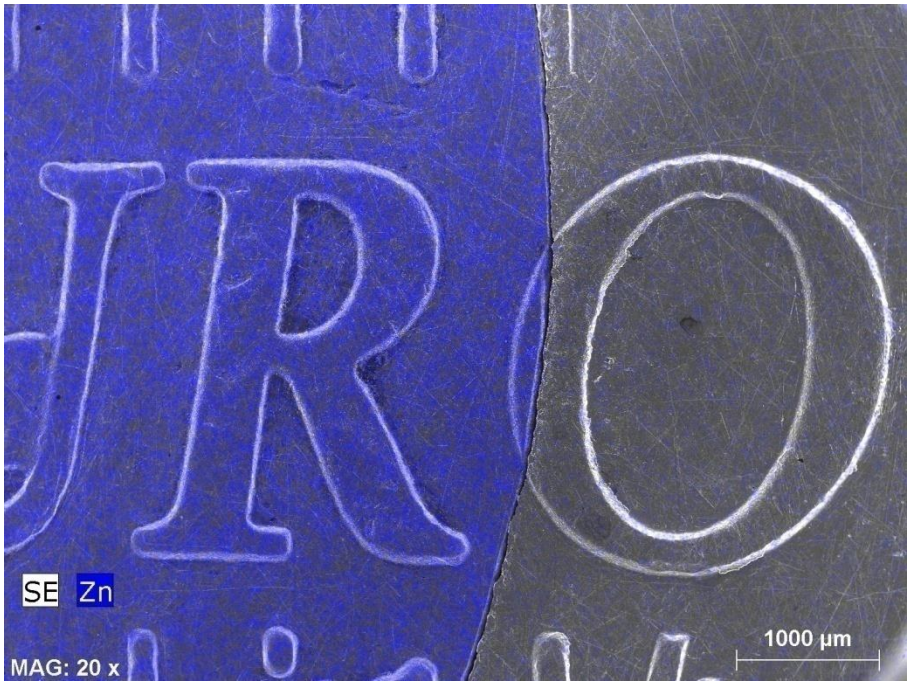


Abbildung 21: EDX-Mapping, Zink blau visualisiert

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

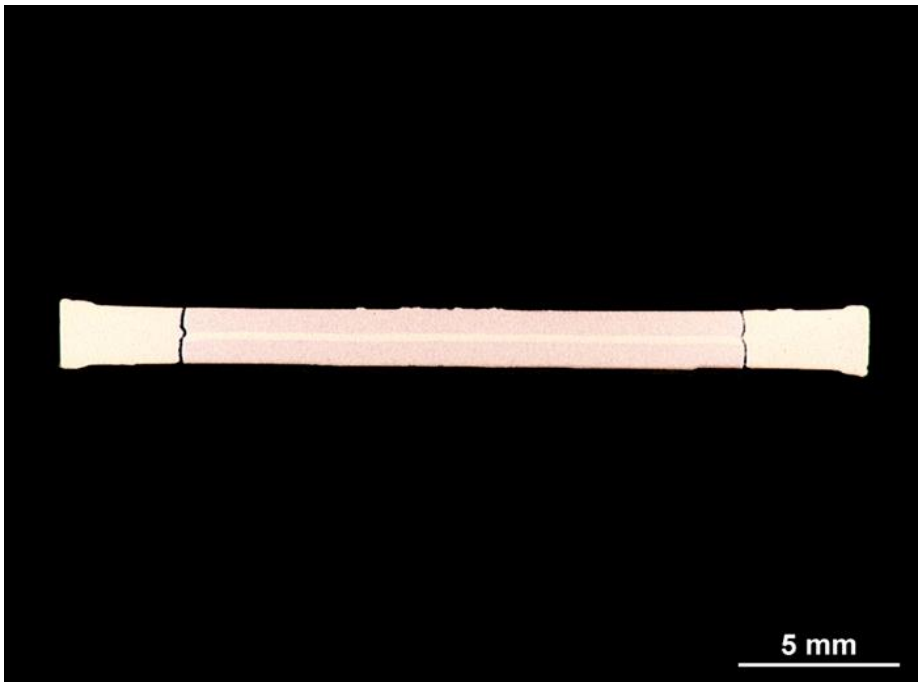


Abbildung 22: Makroaufnahme, Querschliff der Münze

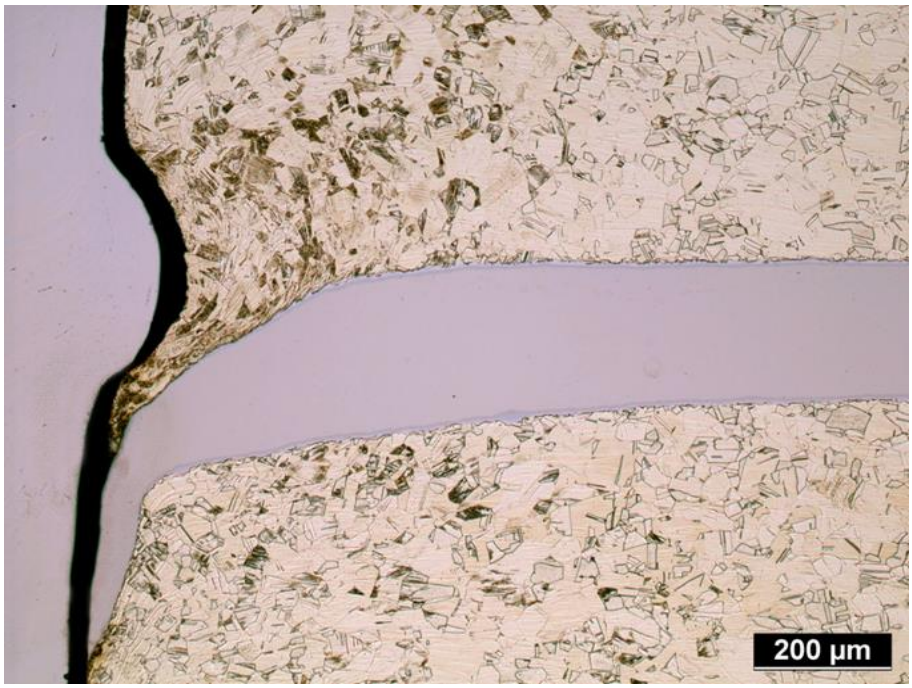


Abbildung 25: Querschliff der Münze, Mikroskop-Aufnahme, geätzter Schliff im Bereich des Fügespalts

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

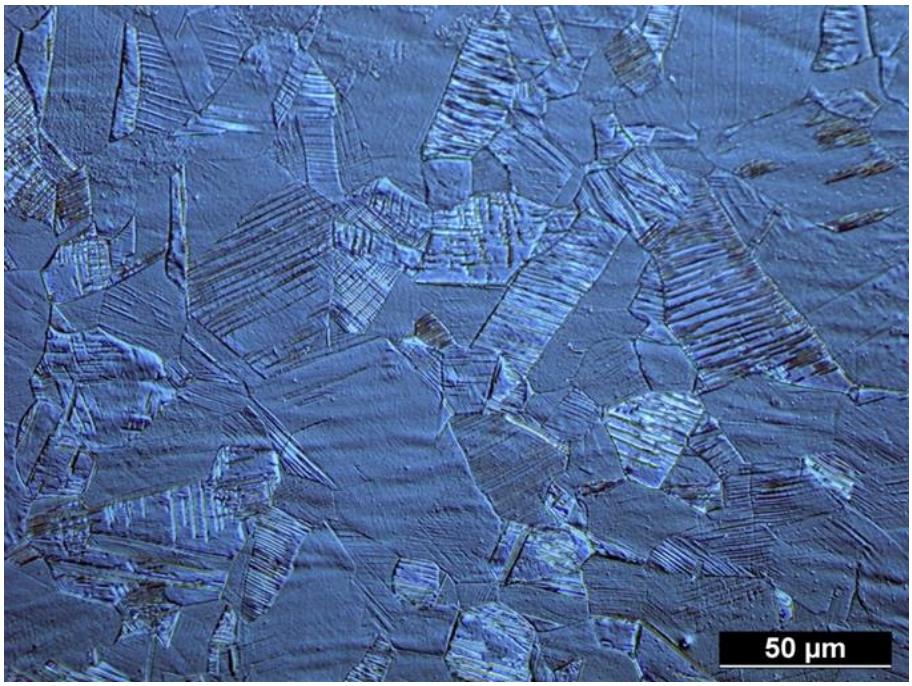


Abbildung 28: Querschliff der Münze, Mikroskop-Aufnahme, geätzter Schliff mit DiC-Kontrast

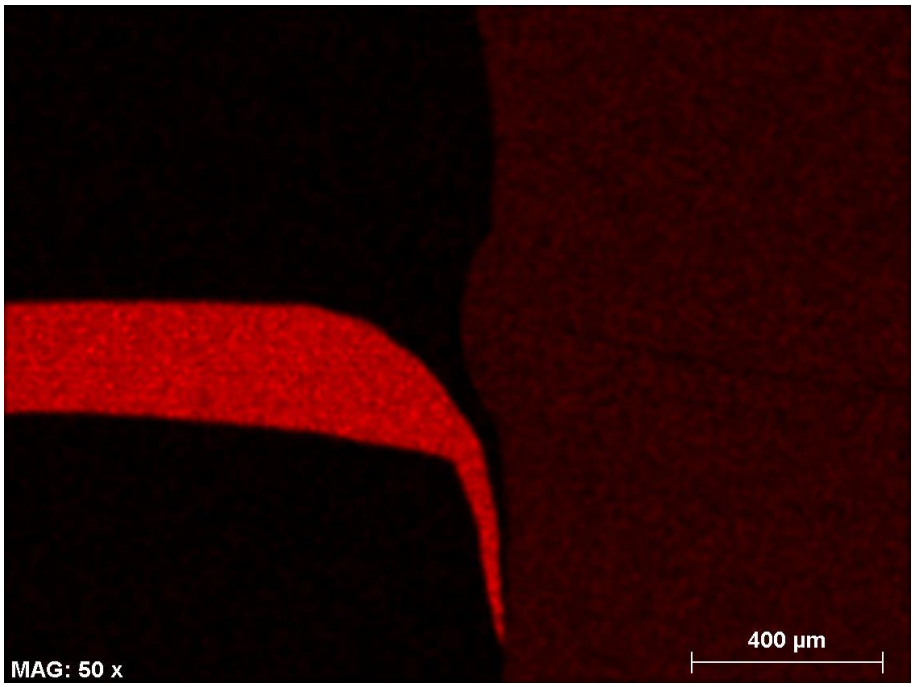


Abbildung 31: Querschliff der Münze, EDX-Mapping, Nickel rot visualisiert

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

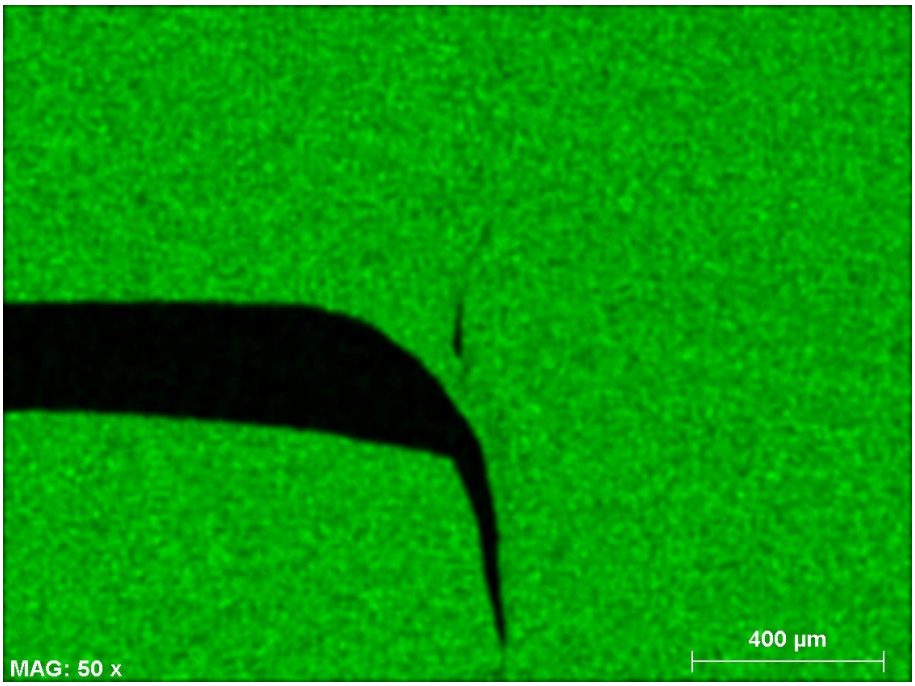


Abbildung 34: Querschliff der Münze, EDX-Mapping, Kupfer grün visualisiert

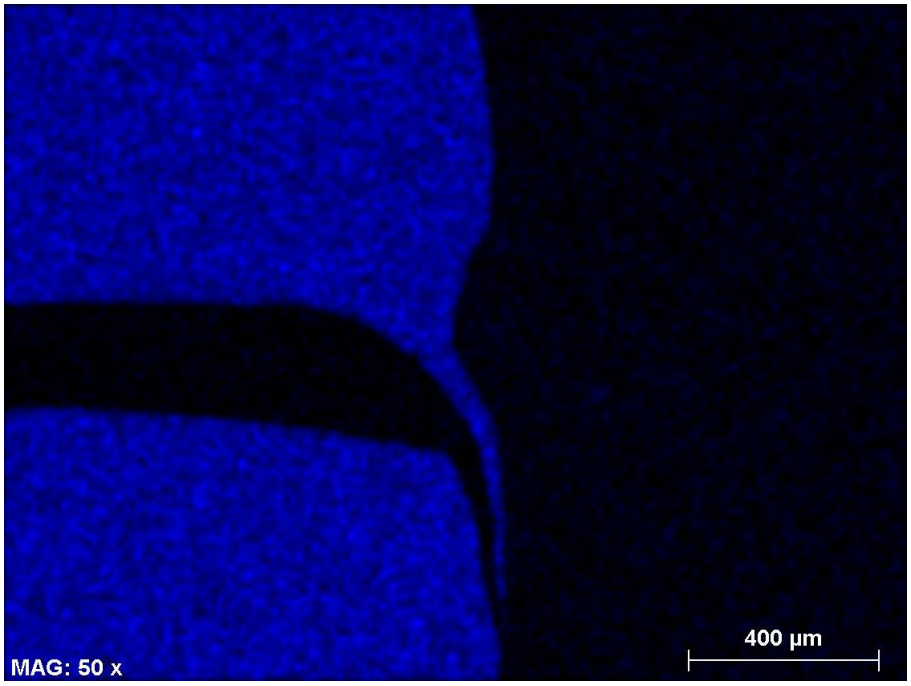


Abbildung 37: Querschliff der Münze, EDX-Mapping, Zink blau visualisiert

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

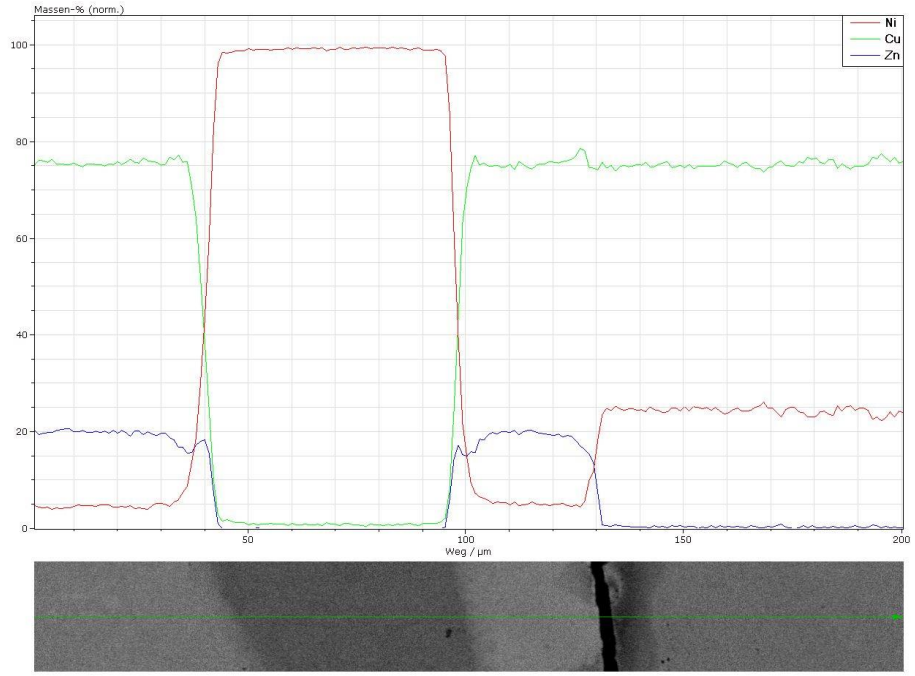


Abbildung 40: Querschliff der Münze, EDX-Line-Scan, aufgenommen über Mittelstück, Fügespalt und Außenring (siehe Bild 18)

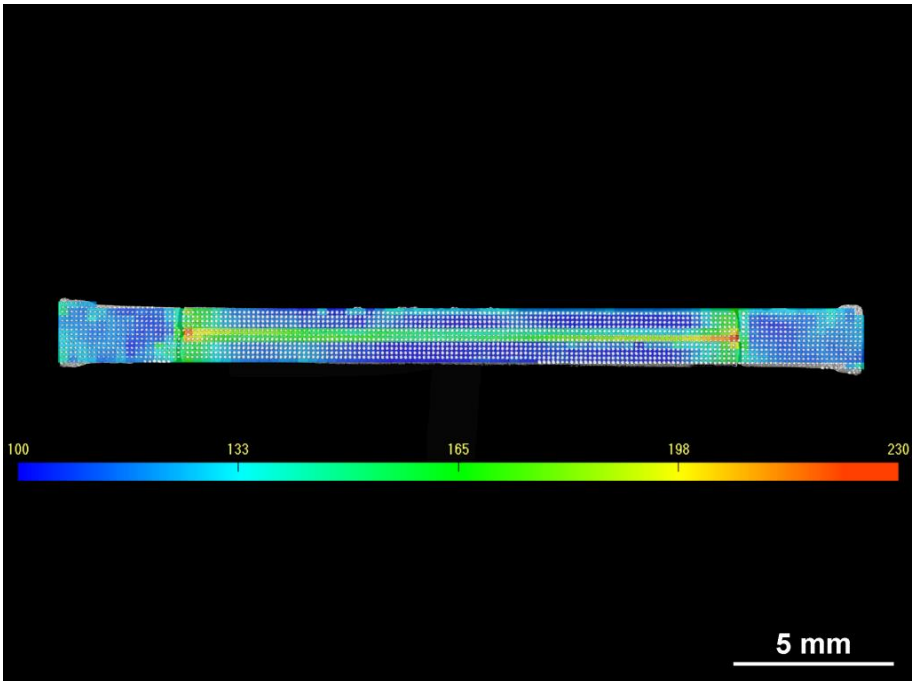


Abbildung 43: Querschliff der Münze, Härte-Mapping, blau = 100HV1, rot = 230 HV1

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

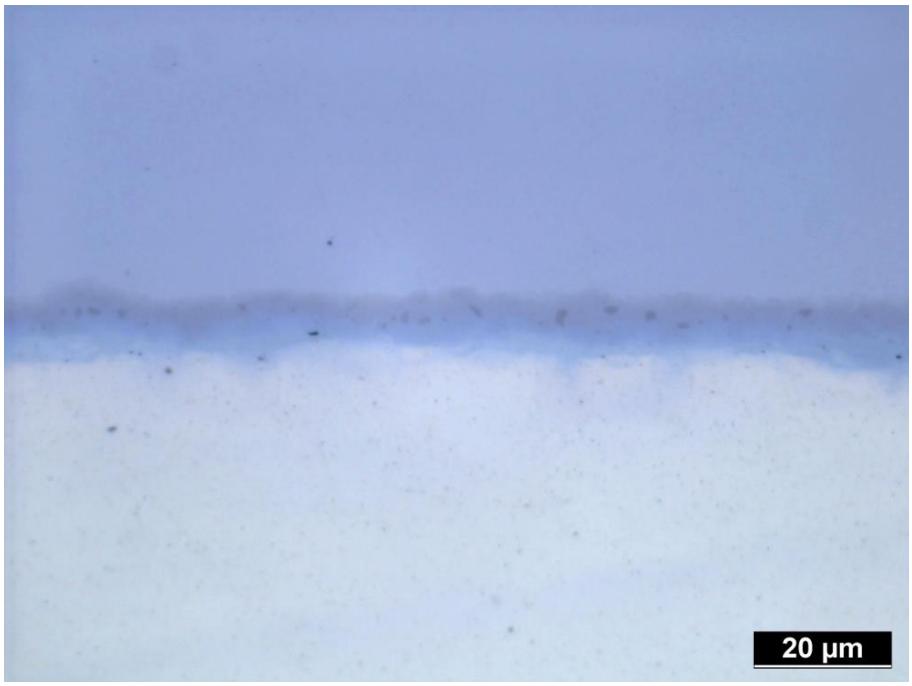


Abbildung 46: Querschliff der Münze, Übergang Nickel / Nickel-Messing, Lichtmikroskopische Aufnahme, ungeätzt

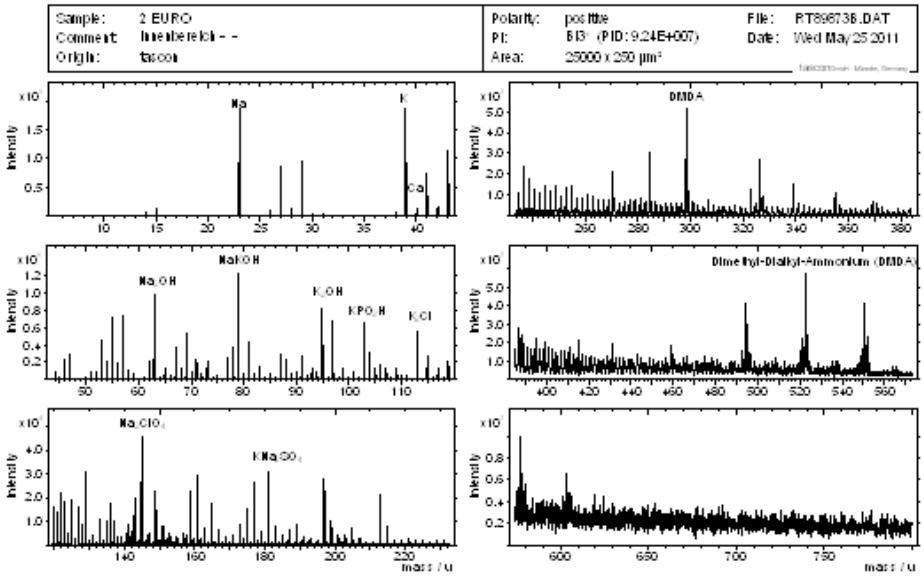


Abbildung 49: Spektrum positiv geladener Sekundärionen im Innenbereich einer 2 Euro Münze. Die Spektren im Außenbereich und auf der „2“ im innenbereich sind dem hier dargestellten Spektrum sehr ähnlich.

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-6-Münze\GWP white paper Anly 0012-6-Münze REV12.docx

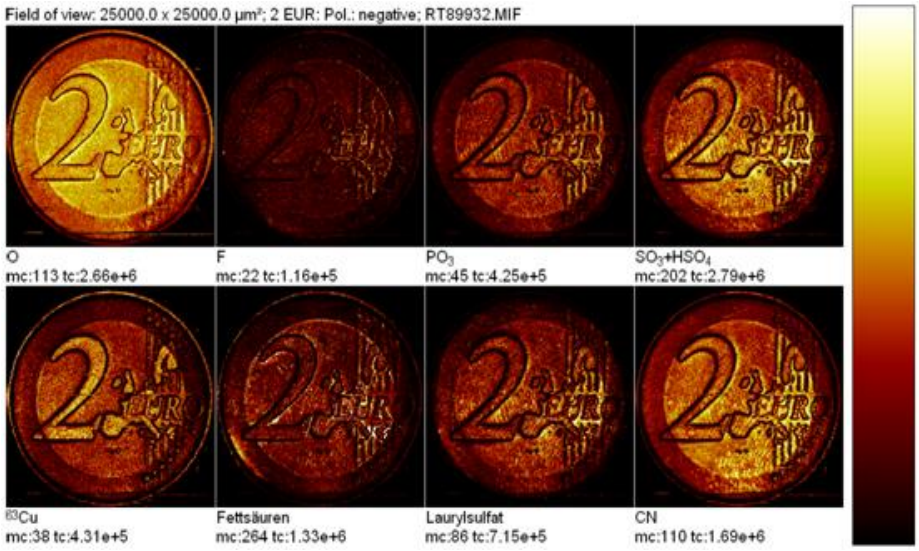


Abbildung 50: Lateralverteilungsbilder in der negativen Sekundärionenpolarität

Abbildung 53: Korrelationsanalysen der Daten aus Bild 20.
Cu (rot), Fettsäure (grün), CN (blau)

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

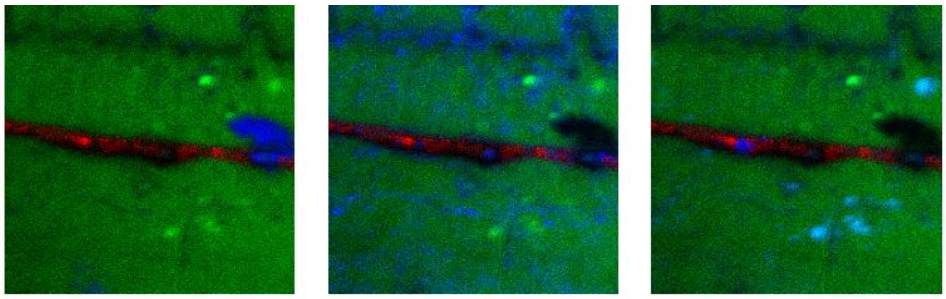


Abbildung 54: Korrelationsanalysen. Links: Kohlenwasserstoffe (rot), Cu (grün), K2Cl (blau). Mitte: Kohlenwasserstoffe (rot), Cu (grün), Mg (blau). Rechts: Kohlenwasserstoffe (rot), Cu (grün), Al (blau)

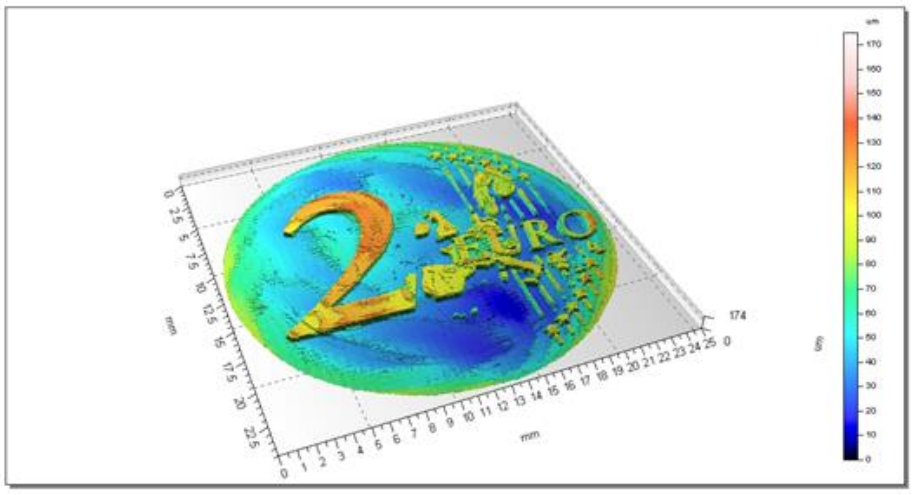


Abbildung 57: Höhenverteilung der 2 Euro Münze (optische Profilometrie). Die Farbskala erstreckt sich über insgesamt 170 µm.

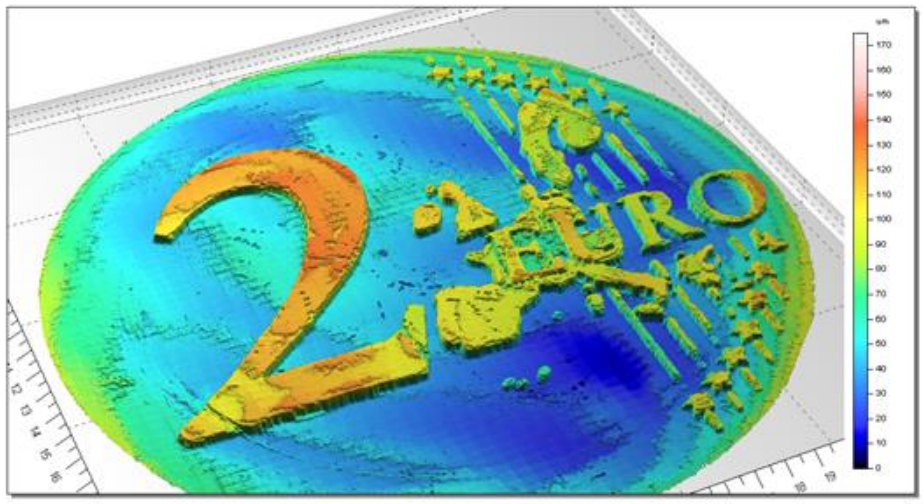


Abbildung 60: Ausschnitt aus Bild 21

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

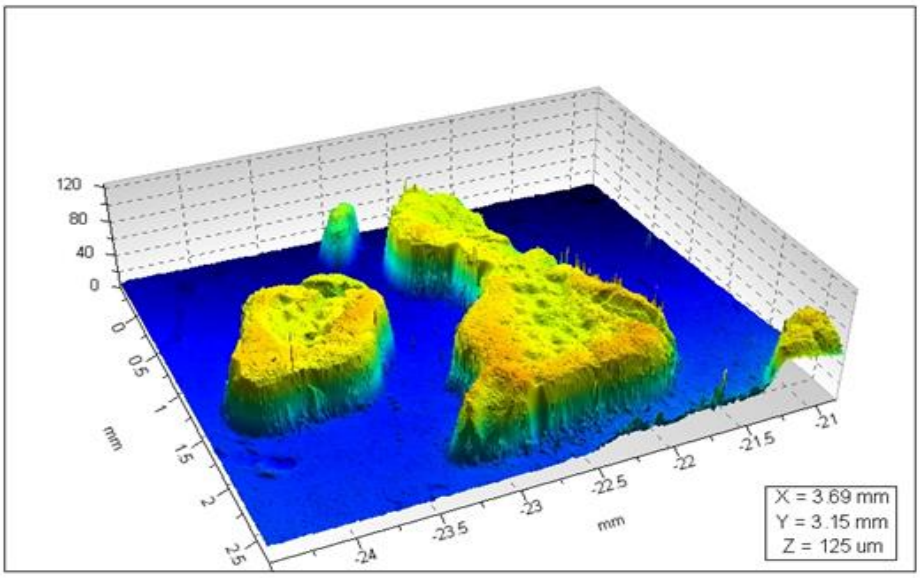


Abbildung 63: Optische Profilometrie der Position. „Großbritannien“ auf der 2 Euro Münze.

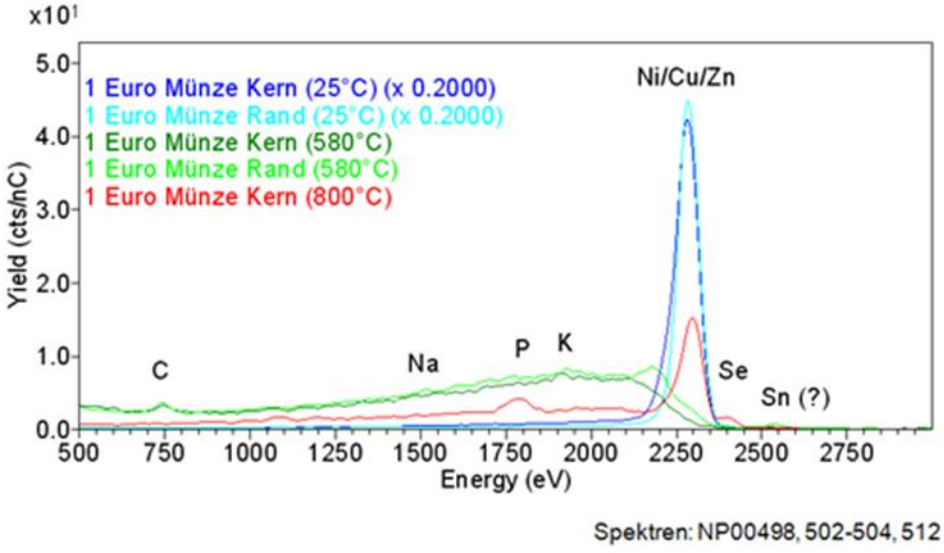


Abbildung 66: LEIS-Spektren der Münze mit He+ als Primärion

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

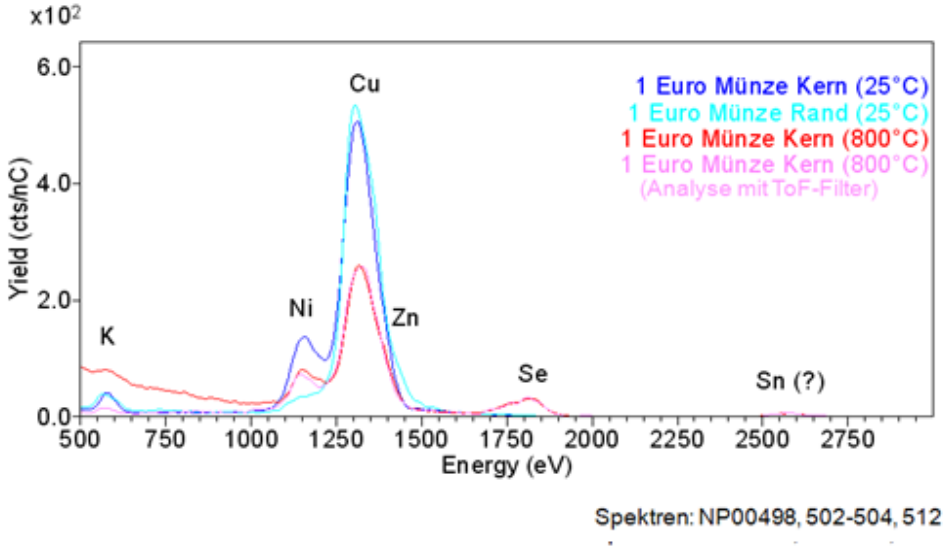


Abbildung 67: LEIS-Spektren der Münze mit Me* als Primärion

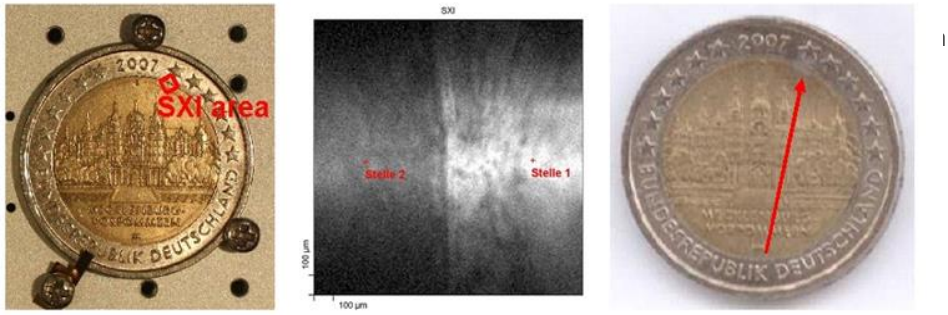


Abbildung 70: 2 Euro Münze mit SXI area / Lage der beiden Messpositionen der Tiefenprofile im SXI. Der rote Pfeil im rechten Bild zeigt auf den Sputterfleck nach den Tiefenprofilen (in diesem Bereich ist der Innenring nun silbrig).

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

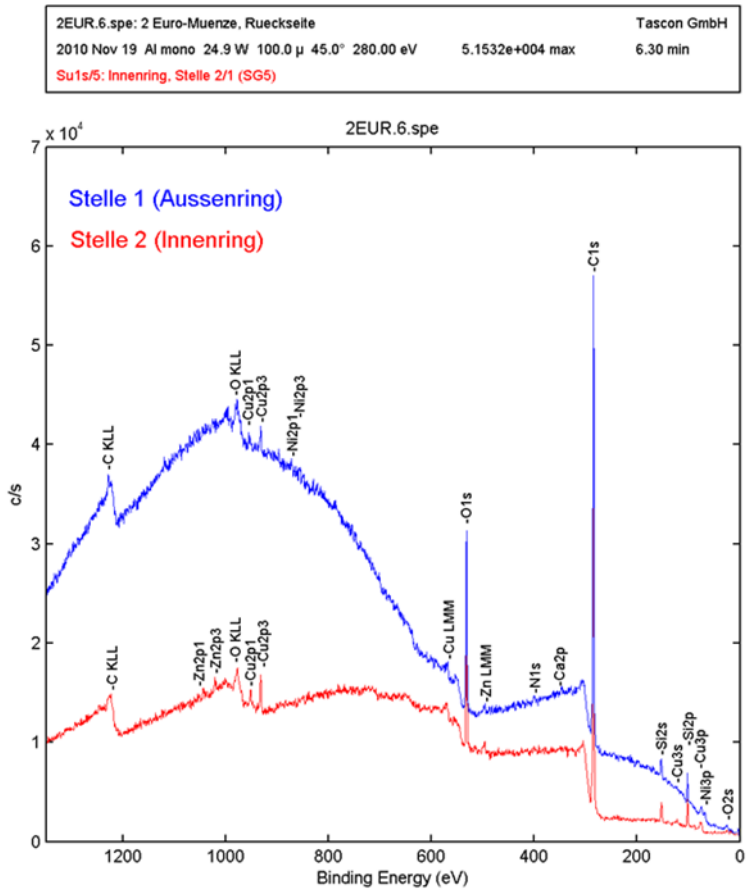


Abbildung 73: Übersichtsspektrum ungesputtert

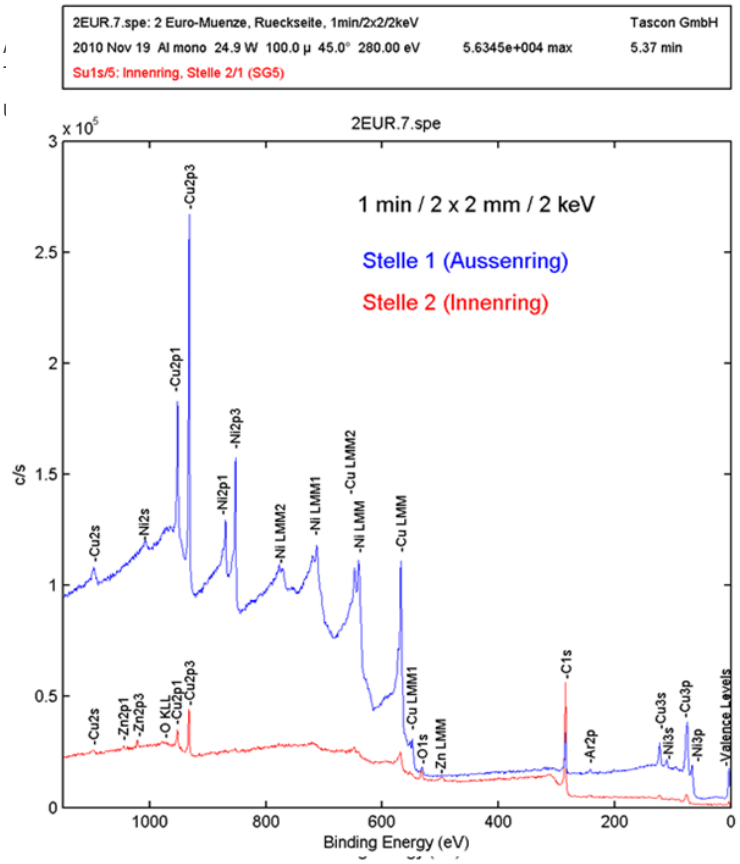


Abbildung 76: Übersichtsspektrum 1 min gesputtert (vor Tiefenprofilmessung).

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

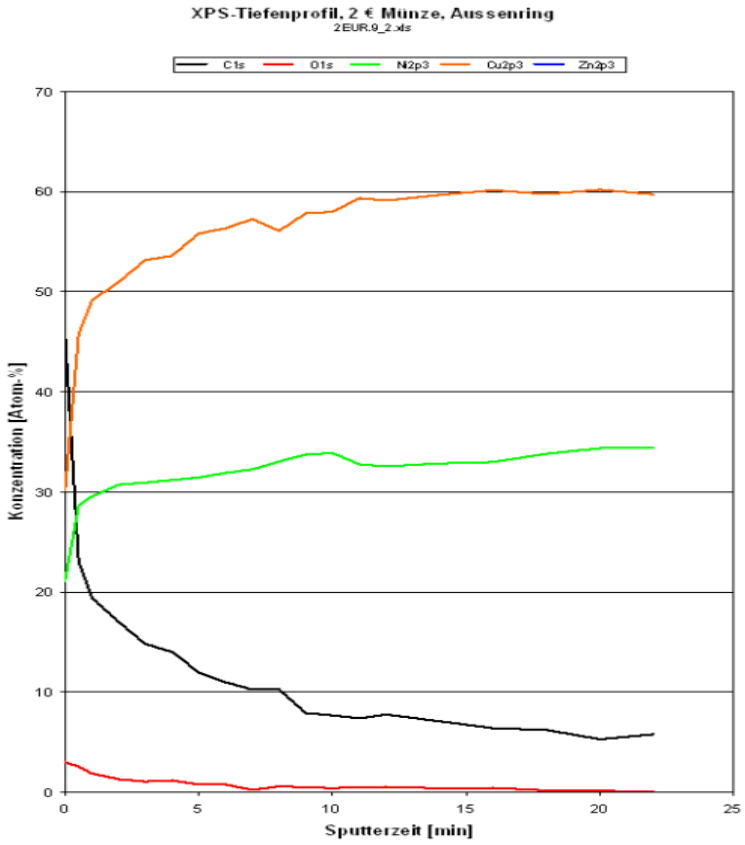


Abbildung 79: Übersichtsmessung 2 min gesputtert (vor Tiefenprofilmessung).

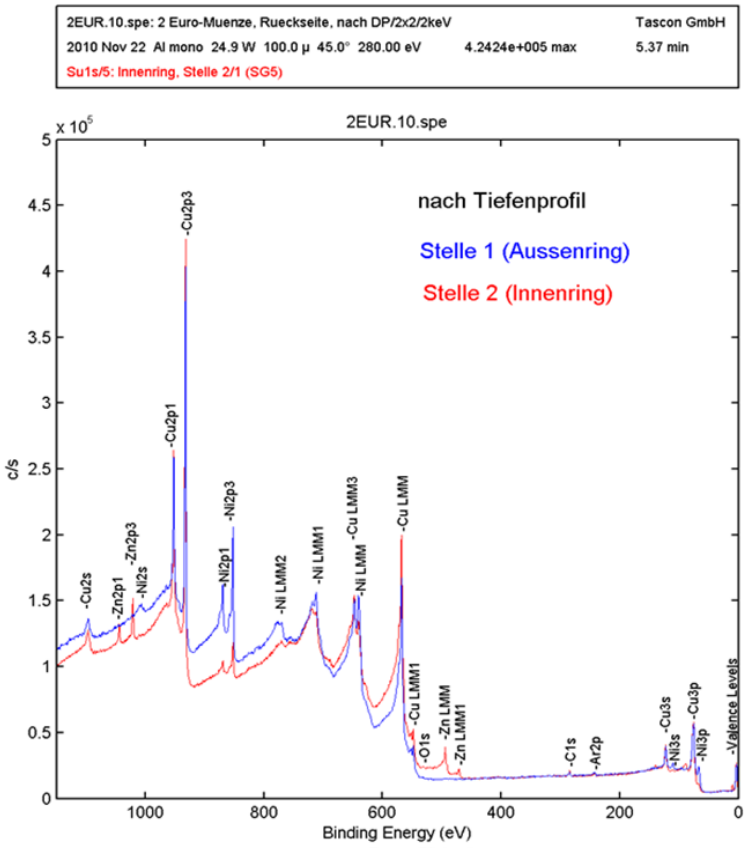


Abbildung 82: Übersichtsspektrum 24 min gesputtert (nach Tiefenprofilmessung).

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

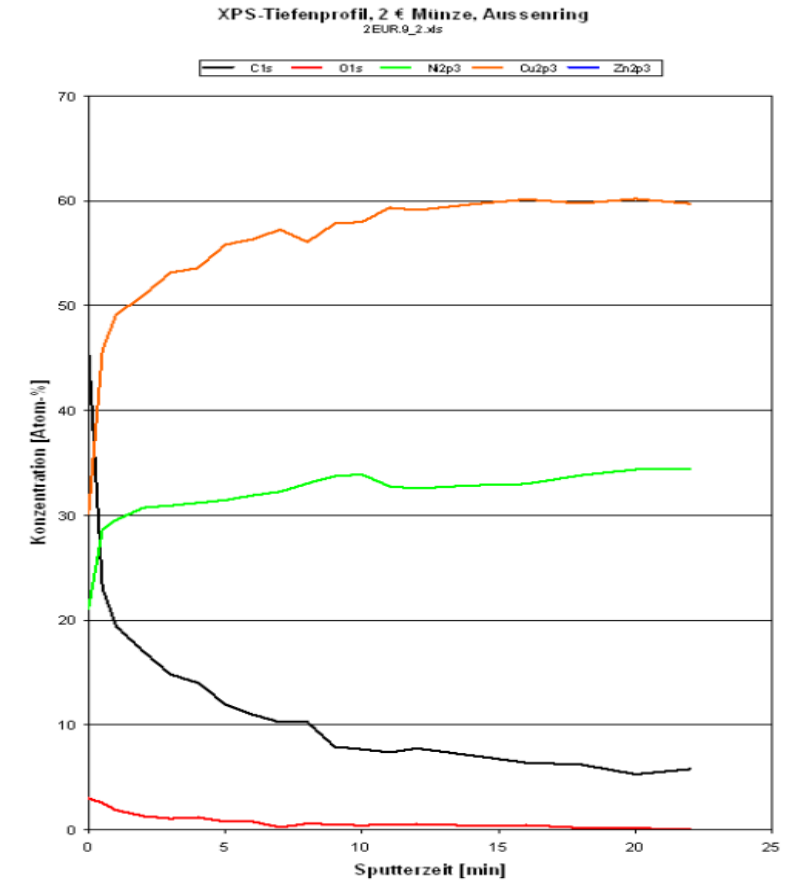


Abbildung 85: XPS-Tiefenprofil, 2 Euro Münze, Außenring

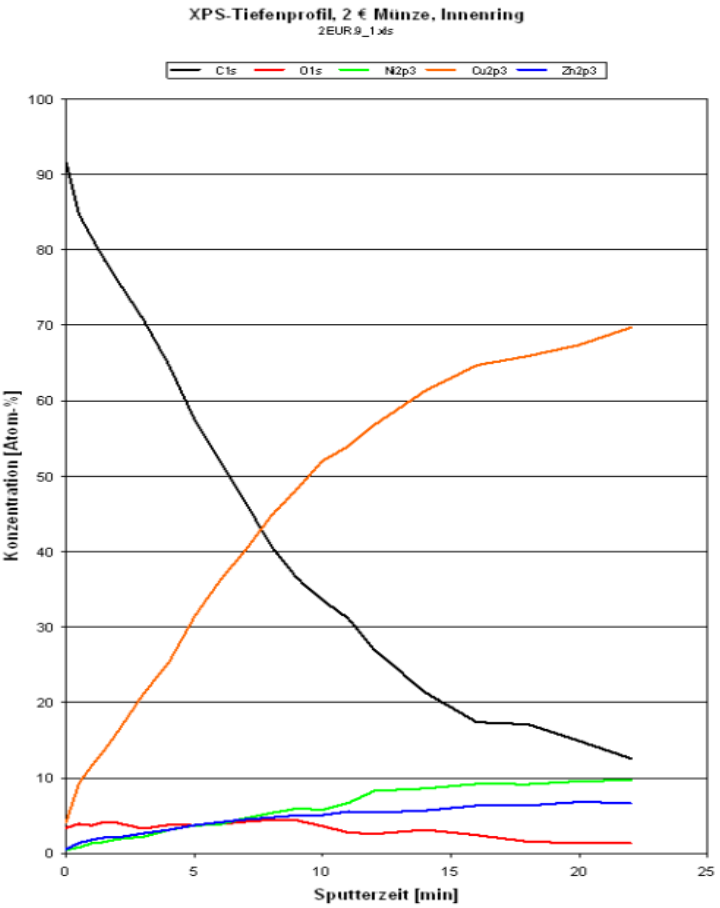


Abbildung 88: XPS-Tiefenprofil, 2 Euro Münze, Innenring

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

Abbildungen

Abbildung 1: Makroaufnahme 12
Abbildung 2: REM-Aufnahme 12
Abbildung 3: REM-Aufnahme 12
Abbildung 4: REM-Aufnahme 13
Abbildung 5: REM-Aufnahme 13
Abbildung 6: REM-Aufnahme, Detail: Fügespalt zwischen den Buchstaben R und O der Prägung „EURO“ 14
Abbildung 7: EDX-Spektren 14
Abbildung 8: EDX-Mapping 15
Abbildung 9: EDX-Mapping 15
Abbildung 10: Makroaufnahme, Querschliff der Münze 16
Abbildung 11: Querschliff der Münze, Mikroskop-Aufnahme 16
Abbildung 12: Querschliff der Münze, Mikroskop-Aufnahme 17
Abbildung 13: Querschliff der Münze, EDX-Mapping 17
Abbildung 14: Querschliff der Münze, EDX-Mapping 18
Abbildung 15: Querschliff der Münze, EDX-Mapping 18
Abbildung 16: Querschliff der Münze, EDX-Line-Scan 19
Abbildung 17: Querschliff der Münze, Härte-Mapping 19
Abbildung 18: Querschliff der Münze, Übergang Nickel / Nickel-Messing 20
Abbildung 19: Spektrum positiv geladener Sekundärionen im Innenbereich 20
Abbildung 20: Lateralverteilungsbilder in der negativen Sekundärionenpolarität 21
Abbildung 21: Korrelationsanalysen der Daten aus Bild 20 21
Abbildung 22: Korrelationsanalysen 22
Abbildung 23: Höhenverteilung der 2 Euro Münze (optische Profilometrie). 22
Abbildung 24: Ausschnitt aus Bild 21 22
Abbildung 25: Optische Profilometrie der Position. „Großbritannien“ auf der 2 Euro Münze. 23
Abbildung 26: LEIS-Spektren der Münze mit He+ als Primärion 23
Abbildung 27: LEIS-Spektren der Münze mit Me* als Primärion 24
Abbildung 28: 2 Euro Münze mit SXI area / Lage der beiden Messpositionen der Tiefenprofile im SXI. 24
Abbildung 29: Übersichtsspektrum ungesputtert 25
Abbildung 30: Übersichtsspektrum 1 min gesputtert (vor Tiefenprofilmessung). 25
Abbildung 31: Übersichtsmessung 2 min gesputtert (vor Tiefenprofilmessung). 26
Abbildung 32: Übersichtsspektrum 24 min gesputtert (nach Tiefenprofilmessung). 26
Abbildung 33: XPS-Tiefenprofil, 2 Euro Münze, Außenring 27
Abbildung 34: XPS-Tiefenprofil, 2 Euro Münze, Innenring 27

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münze\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

VERSIONSKONTROLLE

Revision Datum	Autor	REV	Bemerkung
2019-04-11	JAN	11	Erstellung
2022-02-10	BeO	12	Überarbeitung neues Format

© GWP 2022 white paper REV12.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 0052-€-Münzen\GWP white paper Anly 0012-€-Münze REV12.docx

WISSEN SCHAFFT FORTSCHRITT®

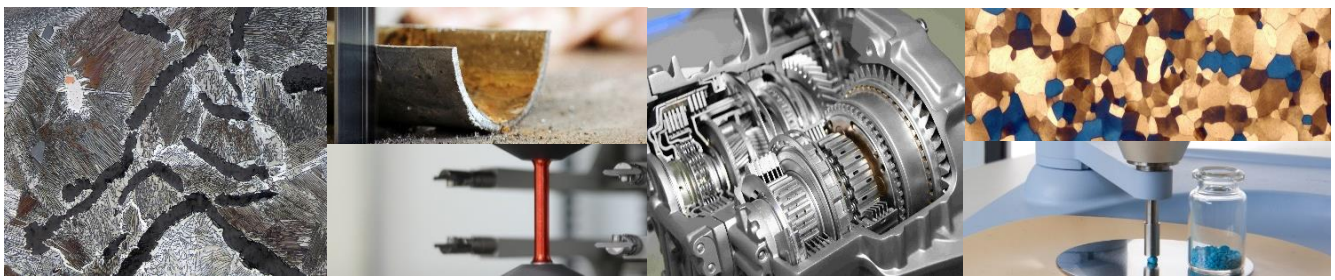
- Qualität sichern
- Entwicklungen begleiten
- Schäden analysieren
- Wissen weitergeben

LABOR-SERVICES

- Analytik
- Werkstoffprüfung
- Metallografie
- Mikroskopie
- Airbag-Labor
- Zerstörungsfreie Prüfung
- Physikalische Prüfung
- Brandprüfungen
- Werkstatt
- ParticleCheck
- Kunststoff-Labor
- Umweltsimulation
- Sprengstofflabor

SCHADENSANALYSE & ENTWICKLUNGSBEGLEITUNG

- Airbag
- Automotive
- Kunststoffe
- Katalyse
- Batterien
- Bauwirtschaft
- Chemie
- Elektrotechnik
- Maschinenbau
- Luftfahrt
- Medizintechnik



GWP - **Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH**
Schadensanalyse | Entwicklungsbegleitung | Labor-Services
München | Leipzig | Saarland
+49 (0) 8106 994 110 info@gwp.eu **www.gwp.eu**

© GWP 2021 GWP white paper Airb001 Pyrotechnic Performance REV05.docx
X:\Organisation\Marketing DM\03 GWP White Paper\1101 Werkstofftechnik\GWP white paper WsT 005 2-€-Münze\GWP white paper Anly 001 2-€-Münze REV12.docx