

**Charakterisierung und Bilanzierung
korrosiver Ablagerungen auf Metallelektroden
nach elektrischen Entladungen unter
SF₆-Atmosphäre**

**Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation**

**vorgelegt von
Dipl.-Chem. Claus BEYER
aus Unna**

**Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie e.V.
Dortmund 2002**

Referent : Prof. Dr. D. Klockow
Korreferent: Prof. Dr. J. P. Pohl
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am *Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie* (ISAS) in der Arbeitsgruppe *Physikalische Analyse* (AG 312) angefertigt.

Aus dieser Arbeit gingen folgende **Publikationen** und **Konferenzbeiträge** hervor:

a) C. Beyer, H. Jenett, H. Bubert und D. Klockow,
Oberflächen- und tiefenprofilanalytische Untersuchungen von Elektroden nach elektrischen Entladungen unter SF₆-Atmosphäre.

Posterbeitrag auf der 9. Tagung Festkörperanalytik (9. KFA), 23.-26. Juni 1997, Chemnitz.

b) C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow,
Einfluß reaktiver SF_x-Gase auf Elektrodenoberflächen nach elektrischen Entladungen unter SF₆-Atmosphäre.

Posterbeitrag auf der 10. Tagung Angewandte Oberflächenanalytik (10. AOFA),
6.-10. September 1998, Kaiserslautern.

c) C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow,
Influence of reactive SF_x-gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF₆-atmosphere.

Posterbeitrag auf der SIMS Europe 1998, 5.-6. Oktober 1998, Münster.

d) C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow,
Charakterisierung und Bilanzierung korrosiver S-, O-, und F-Ablagerungen auf Metallelektroden nach elektrischen Entladungen unter SF₆-Atmosphäre mittels REM-EDX, XPS, und quantifizierten SNMS-Tiefenprofilen.

Posterbeitrag auf der 10. Tagung Festkörperanalytik (10. KFA), 5.-7. Juli 1999, Wien.

e) C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow,
S-, O- und F-Ablagerungen auf Metallelektroden nach elektrischen Entladungen unter SF₆-Atmosphäre mittels REM-EDX, XPS, AES und quantifizierten SNMS-Tiefenprofilen.

Vortrag beim Workshop „Gasanalytik und Teilentladungsdiagnostik an SF₆-Schaltanlagen“,
26. und 27. März 2001, Universität Dortmund.

f) C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow,
„Influence of reactive SF_x gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF₆ Atmosphere“, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 7, No. 2, 2000, 234-240.

g) R. Kurte, C. Beyer, H.M. Heise und D. Klockow,
„Application of infrared spectroscopy to monitoring gas insulated high-voltage equipment: Electrode material-dependent SF₆ decomposition“, Anal. Bioanal. Chem. 373, 2002, 639-646.

Die Arbeit wurde im Rahmen des ISAS internen SF₆ Projektes „*SF₆-Hochspannungstechnik und entladungsgeschädigte Isolatoren: Gas- und Materialanalytik*“ durchgeführt und vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* sowie vom *Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* gefördert.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. D. Klockow danke ich sehr herzlich für die Betreuung dieser Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferates und *Herrn Prof. Dr. J. P. Pohl* für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Dr. H. Jenett* für die vielen wertvollen Diskussionen, seine umfangreiche Betreuung, insbesondere bei der Bearbeitung von Konferenzbeiträgen, Publikationen und für seine wohlwollende und gerechte Kritik bei der Fertigstellung dieser Arbeit. Durch seinen ständig aufmunternden Optimismus, insbesondere nach dem tragischen Verlust meines Bruders kurz vor Abschluß der praktischen Arbeiten, hat er es immer wieder verstanden, die Begeisterung zu wecken.

Allen *Mitarbeitern und Gästen der „AG 312“* danke ich für die hervorragende und angenehme Arbeitsatmosphäre, aber auch für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft sowie für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge. Hervorheben möchte ich dabei *Herrn Jan Kudla* und *Herrn Michael Mohr* für die Vermessung der SNMS-Kraterprofile, *Herrn R. Giese* für die oftmalige Instandsetzung der INA-3, *Frau Silke Kittel* für die intensive Betreuung bei XPS- und Augermessungen sowie *Frau Maria Becker* und *Herrn Dipl.-Ing. Alex v. Bohlen* für die hilfreiche Erstellung von REM-Bildern.

Herrn Dr. J. I. Baumbach und *Herrn Dipl.-Phys. P. Pilzecker* danke ich für die Unterstützung bei der Handhabung der Hochspannungskammer sowie für die hilfreiche Beantwortung zahlreicher elektrotechnischer Fragestellungen. *Herrn Dr. R. Kurte* gilt mein Dank für die Messung der IR-Spektren und die Bereitstellung der quantitativen IR-Ergebnisse. *Allen*, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die hier nicht namentlich genannt wurden, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Widmung

Diese Arbeit widme ich meinem Bruder *Jörg*, der während meiner Promotionszeit tragisch verunglückte und dem die Vollendung meiner Dissertation immer sehr am Herzen lag.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Eigenschaften und Verhalten von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen (GIS).....	4
2.1. Schwefelhexafluorid (SF ₆).....	4
2.1.1. Darstellung und Verwendung.....	4
2.1.2. Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften von SF ₆	7
2.1.3. Chemische Reaktionen von SF ₆ mit Metallen.....	10
2.1.4. Verhalten von SF ₆ gegenüber Elektronen.....	11
2.2. Gasisolierte Schaltanlagen (GIS) und Leistungsschalter.....	14
2.2.1. Grundlagen.....	14
2.2.2. Betriebsparameter, Aufbau und Kontrolle einer GIS.....	16
2.2.3. Entladungsvorgänge in einer GIS.....	18
2.2.4. Entstehung korrosiver SF ₆ -Zersetzungs- und Reaktionsprodukte.....	23
2.2.5. Schädigungen und Auswirkungen auf den GIS-Betrieb.....	25
3. Entladungskammer.....	27
3.1. Aufbau	27
3.2. Entwicklung spezieller Elektroden aus verschiedenen Materialien.....	30
3.3. Durchführung der Entladungsexperimente.....	33
4. Analysenmethoden.....	36
4.1. Auswahl der eingesetzten Analysenmethoden.....	36
4.2. Rasterelektronenmikroskopie-Röntgenemissionsanalyse (REM-EDX).....	37
4.3. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS).....	43
4.4. Auger-Elektronenspektrometrie (AES).....	48
4.5. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS).....	49
4.5.1. Methodenbeschreibung	49
4.5.2. Standards und Tiefenkalibrierung	57
4.6. Die Anwendung des Multimethodenkonzeptes.....	60
4.7. Blindwertmessungen.....	63
5. Teilentladungen.....	65
5.1. REM-EDX-Ergebnisse.....	65

5.2. XPS-Ergebnisse.....	69
5.3. SNMS-Ergebnisse.....	85
5.4. Zusammenfassende Diskussion Teilentladungen.....	97
6. Funkenentladungen.....	100
6.1. Übersicht.....	100
6.2. Abfunkverhalten.....	101
6.3. Morphologische Veränderungen.....	103
6.4. Kombinierte Mikrobereichsanalysen (REM-EDX und AES) an einzelnen Kratern.....	105
6.5. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 0,15 J/Funke und 250 kPa SF ₆	112
6.5.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen.....	112
6.5.2. Diskussion.....	128
6.6. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 0,15 J/Funke und 300 kPa SF ₆	131
6.6.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen.....	131
6.6.2. Diskussion.....	140
6.7. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 1 J/Funke und 250 kPa SF ₆	142
6.7.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen.....	142
6.7.2. Diskussion.....	151
6.8. Zusammenfassung Funkenentladungen.....	153
7. Bilanzierung.....	156
7.1. Stoffmengenbilanzierung und Vergleich mit IR-Messungen.....	156
7.2. Energiebilanzierung.....	170
8. Abschließende Diskussion.....	177
8.1. Mögliche Mechanismus der Elektrodenschädigung.....	177
8.2. Vergleich und Bewertung der verschiedenen Elektrodenmaterialien.....	180
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	185
10. Literaturverzeichnis.....	187
11. Anhang.....	199
12. Lebenslauf.....	208

Akronymverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektrometrie
CIGRÉ	Conférence Internationale des Grands Réseaux Electrique à Haute Tension
GIS	Gasisolierte Schaltanlage
EN	Elektronegativität
FE	Flächeneinheit
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
IMS	Ionenmobilitäts-Spektrometrie
IR	Infrarot
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie-Röntgenemissionsanalyse
PC	Personal Computer
PE	Primärelektron
RE	Rückstreuelektronen
SE	Sekundärelektron
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SI	Sekundärion
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SN	Sekundärneutralteilchen
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
TP	Tiefenprofil
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektrometrie

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Für die wirtschaftlich-technische Entwicklung im 20. Jahrhundert war u.a. eine leistungsstarke und zunehmend verlässliche Versorgung mit elektrischer Energie verantwortlich. Diese Leistung, verbunden mit der wachsenden Forderung nach ökologisch vertretbaren Konzeptionen, konnte nur aufgrund innovativer Stromerzeugungs- und Verteilungssysteme erbracht werden. In der Hochspannungstechnik zählen hierzu seit Anfang der 70er Jahre des vorangegangenen Jahrhunderts gasisolierte, metallgekapselte Schalter und Schaltanlagen (GIS). Durch die Verwendung von Schwefelhexafluorid (SF_6) als Isoliergas, mit seiner um einen Faktor von mehr als zwei höheren Durchschlagsfeldstärke gegenüber Luft, konnte die Leistung solcher elektrischen Bauteile gegenüber luftisolierten Einrichtungen deutlich gesteigert werden. Dies wirkte sich deutlich auf die Größe elektrischer Schaltanlagen aus. Die platzsparenden Anlagen konnten dezentral in dichter Bebauung, Kellerbereichen von Hochhäusern etc. installiert werden. Auch beim Bau von Kraftwerken war die Verwendung der kompakten GIS-Technik eine kostengünstige Alternative zu etablierten Anlagen. So wird diese Technik, neben im derzeit größten (gemessen an der kW-Leistung) Kraftwerk der Welt (Wasserkraftwerk in Itaipu/Brasilien) auch im neu geplanten, noch größeren Jangtsekiang-Wasserkraftwerk in China zum Einsatz kommen.

Trotz intensiver Bestrebungen, den Betrieb dieser Anlagen sicher und störungsfrei zu gestalten, ist es bis heute nicht gelungen, die Gründe und Mechanismen von Fehlfunktionen, die immer wieder zu Störungen führen, hinreichend aufzuklären. Durch Funken- und Teilentladungen, die in Folge von Schaltheandlungen oder auch im „stand-by“-Betrieb auftreten können, wird die elektrische Festigkeit von SF_6 durch die Bildung unerwünschter Reaktionsprodukte vermindert. Dabei wird das SF_6 durch hochenergetische Elektronen in Fragmente zerlegt, welche teilweise zu sekundären gasförmigen Produkten rekombinieren (z.B. SF_4). Im Gegensatz zum chemisch inerten SF_6 sind einige dieser reaktiven Gasspezies toxisch und können mit anderen Materialien chemische Reaktionen eingehen. Diese Folgereaktionen können durch Bildung nichtleitender Schichten auf den Elektroden elektrisches Fehlverhalten verursachen und beeinflussen somit entscheidend die Zuverlässigkeit und Lebensdauer solcher Anlagen. Die Herabsetzung der Isolierfähigkeit kann sogar bis zum Ausfall einer Schaltanlage führen. Zur Analyse dieser Probleme wurden die Auswirkungen elektrischer Entladungen auf die Gasphase in der Vergangenheit umfangreich untersucht. Dabei gelangte man zu dem Erkenntnis, daß die SF_6 -Zersetzungsprodukte, neben ihren toxischen und vermindert isolierenden Eigenschaften, auch korrosive Eigenschaften aufweisen, die bei Wartungsarbeiten an den Prüfschaltanlagen lediglich über die Bildung „schwarzer und weißer Pulver“ charakteri-

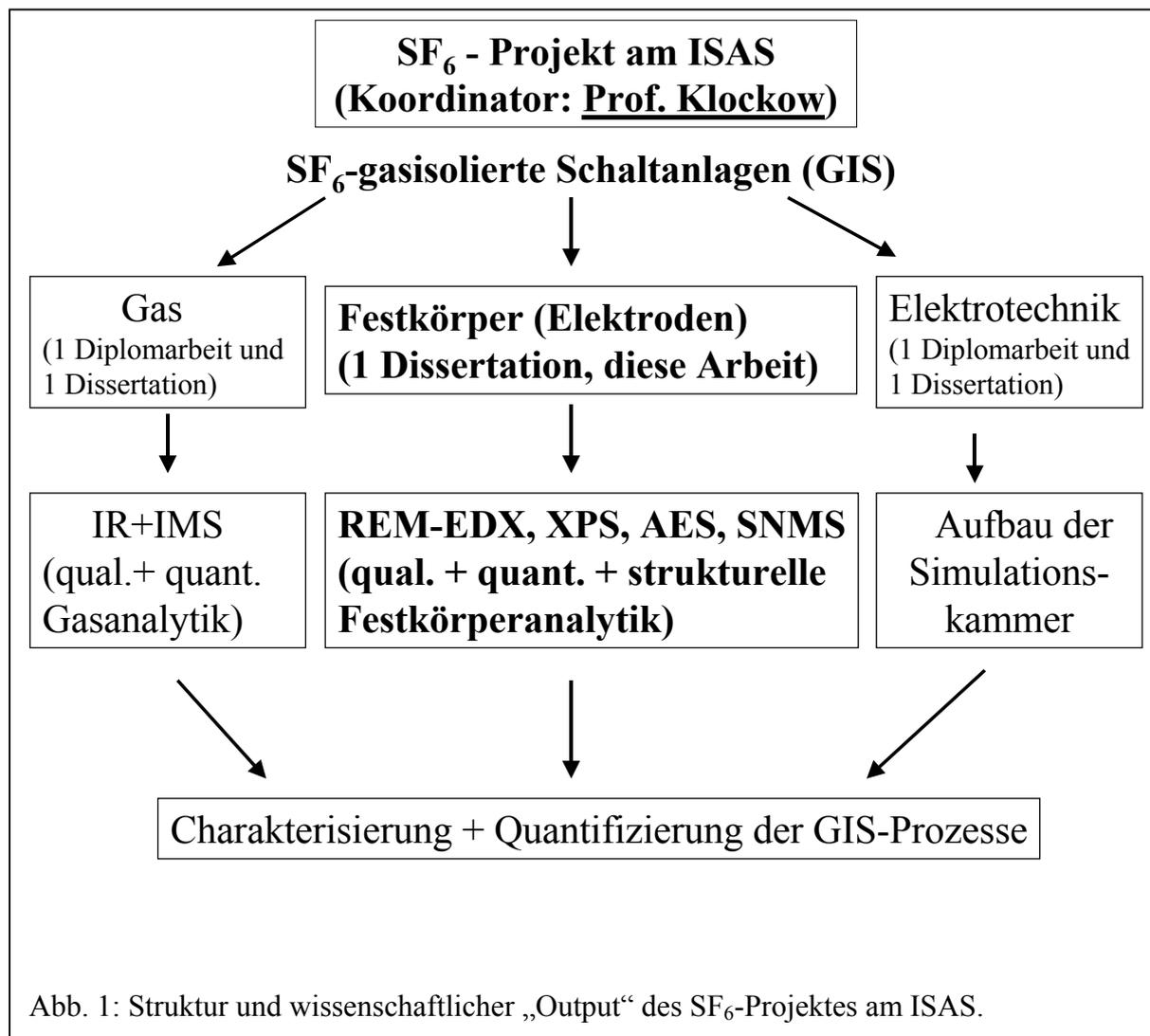
sirt wurden. Die Auswirkungen korrosiver Schäden, vor allem an den stromführenden Elektroden, auf die Stabilität beim Betrieb und beim Schalten von GIS wurden bislang nur ansatzweise untersucht. Insbesondere der Zusammenhang zwischen Entladungsenergie und Ausmaß der Bildung unerwünschter chemischer Produkte war bislang unbekannt. Desweiteren wurden noch nie die Anteile gebildeter Reaktionsprodukte in der festen Phase und der Gasphase miteinander verglichen oder gar in die Strategie zur Minimierung des Ausfallrisikos einbezogen. Aus diesem Sachverhalt resultiert die Motivation für diese Arbeit. Sie soll als Beitrag zur Lösung der offenen Problemstellung "Bedeutung korrosiver Schäden an den Elektroden in GIS" dienen.

Vor diesem Hintergrund besteht die Aufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung eines geeigneten Analyseverfahrens zur qualitativen und quantitativen Ermittlung entladungsabhängiger Korrosionsschäden auf verschiedenen Metallelektroden (Cu, Al, Ag, W, W/Cu 72:28) unter SF₆-Atmosphäre. Kernpunkt stellte dabei eine Simulation verschiedener Entladungsarten mit variablen Betriebsparametern dar. Im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) wurde für die Erforschung des komplexen SF₆-Gebietes in der Hochspannungstechnik eine Entladungskammer entwickelt und zu Untersuchungen an verschiedenen Elektrodenmaterialien unter Variation von Gasdruck und Entladungsenergie experimentell genutzt. In vorangegangenen Arbeiten (vgl. Abb. 1) galt zunächst das Augenmerk der Messung der freigesetzten Energien pro Entladung und die daraus resultierende chemische Veränderung der Gasphase durch die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte. Für die Kombination dieser Analysen mit denen der festen Phase, die den vorläufigen Abschluß in diesem Projekt bilden, sollte zunächst ein austauschbares Elektrodensystem für Funken- und Teilentladungen entwickelt werden. Für die Charakterisierung der chemisch festen Reaktionsprodukte auf den Elektroden sollte weiterhin ein Multimethodenkonzept Klarheit über die Reaktionsprodukte und deren Verteilung im Elektrodenkörper bringen. Neben der Rasterelektronenmikroskopie-Röntgenemissionsanalyse (REM-EDX), der Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS) und der Auger-Elektronenspektrometrie (AES) sollte hauptsächlich die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) die Schichtstrukturen der Ablagerungen offenlegen und aufgrund ihrer relativen Matrixunabhängigkeit auch quantitativ analysieren. Somit verfolgt diese Arbeit folgende Ziele:

- durch Kombination der methodenspezifischen Analyseergebnisse den Mechanismus der Materialschädigung möglichst weitgehend aufzuklären,
- vor dem Hintergrund der detektierten Elektrodenablagerungen das elektrotechnische Verhalten der Materialien zu erklären, sowie

- aufgrund der chemischen Analysenergebnisse des Festkörpers die Stoffmenge der entstandenen korrosiven Spezies abzuschätzen, sie mit der der Gasphase zu vergleichen und sie auf die umgesetzten Energiemengen zu beziehen (Bilanzierung).

Aufgrund der Vielzahl von Materialien, experimentellen Bedingungen, Methoden und daraus gewonnenen Informationen wurde in dieser Arbeit der ansonsten übliche „Experimentelle Teil“ zur Übersicht und zum besseren Verständnis des Lesers in die Kapitel 3 (Entladungskammer), 4 (Analysemethoden), 5 (Teilentladungen), 6 (Funkenentladungen) und 7 (Bilanzierung) unterteilt. Dieses war insbesondere notwendig, um die bedingungsspezifischen Diskussionen direkt der Ergebnisbetrachtung folgen zu lassen und somit zu einem besseren Verständnis der Korrosionsvorgänge beizutragen.

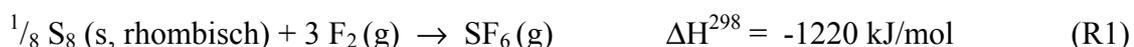


2. Eigenschaften und Verhalten von SF₆ in GIS

2.1. Schwefelhexafluorid (SF₆)

2.1.1. Darstellung und Verwendung

Die chemische Verbindung Schwefelhexafluorid (SF₆) wurde erstmals von den beiden französischen Chemikern H. Moissan und P. Lebeau im Jahre 1900 dargestellt. Die Herstellung erfolgte damals wie auch heute noch hauptsächlich durch Überleiten von Fluor über „brennenden“ Schwefel. Bei dieser unmittelbaren Vereinigung der Elemente kommt es zu einer großen Wärmeentwicklung [1]:



Das dabei entstehende „rohe“ SF₆ ist hauptsächlich durch HF, SF₄ und S₂F₂ verunreinigt. Die Abtrennung dieser Nebenprodukte erfolgt durch Hydrolyse in einer 30-35%igen KOH-Lösung. Zur Beseitigung möglicher S₂F₁₀ Anteile (toxisch!) wird das Gas in einem Ni- oder Cu-Rohr auf ca. 570 K erhitzt, wobei sich das S₂F₁₀ zu SF₄ und SF₆ zersetzt. Durch nochmaliges Waschen mit KOH-Lösung erhält man eine 80%ige Ausbeute [2]. Modifizierte Verfahren, bei denen der Schwefel lediglich geschmolzen wird (420-470 K), erreichen über eine druckkontrollierte Reaktion Ausbeuten an reinem SF₆ bis zu 98% [2].

Eine interessante Alternative ist die Darstellung von SF₆ aus Metallsulfiden oder -fluoriden. Gepulvertes Ag₂S reagiert mit Fluor im Überschuß bei 420 K und 500 kPa in einem Ni-Reaktor zu 98% zu SF₆. Erhöht man den Druck auf 2000 kPa läuft diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur ab (ca. 293 K). AgF₂ oxidiert beim Erhitzen S₂F₂ zu SF₄ und SF₆. Diese Reaktion läuft teilweise auch schon bei 293 K ab [2].

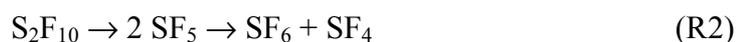
Da die Verwendung des giftigen und hochreaktiven elementaren Fluors eines hohen sicherheitstechnischen Aufwandes bedarf, werden zunehmend alternative Reaktionswege zur Darstellung von SF₆ gesucht. Ein Beispiel stellt die elektrochemische Fluorierung von Schwefel in wasserfreiem HF dar. Dabei wird ein Schwefel-HF-Gemisch in eine Elektrolysezelle mit Ni-Elektroden geleitet und bei einer Temperatur von 273 K einer Spannung von ca. 7 V und einer Stromstärke von 35 A ausgesetzt. Während der Elektrolyse wird laufend Schwefel zugesetzt, und nach ca. 160 h erhält man durch Waschen mit H₂O, NaOH- und H₂SO₄-Lösung eine SF₆ Ausbeute im Zellgas von bis zu 98% [2]. Anstelle von Ni-Elektroden werden auch C- und Fe-Elektroden eingesetzt, wobei die Reaktionstemperatur allerdings auf ca. 370 K gesteigert werden muß, um ähnliche Ausbeuten zu erhalten. Die elektrochemische Chlor-

fluorierung von Schwefel, bei der während der Elektrolyse Cl_2 in eine verdünnte S- und NaF-haltige HF-Lösung eingeleitet wird, erreicht nur Ausbeuten bis zu 43% und stellt somit keine gute Alternative zu den anderen Verfahren dar.

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Darstellung von sehr reinem SF_6 ist die Reaktion von BrF_3 mit geschmolzenem Schwefel bei 470 K, oder durch Reaktion von Schwefel mit CoF_3 in einem rotierenden Zylinder bei 520 K [2].

Anstelle von elementarem Schwefel kann auch H_2S zur SF_6 Erzeugung eingesetzt werden. Es ist möglich, H_2S direkt mit Fluor (Verhältnis 1:5) zu verbrennen oder ebenfalls mit CoF_3 umzusetzen. Das bei diesen beiden Verfahren entstehende HF wird in Kühlfallen bei 230 K abgetrennt. Letztgenannte Reaktion wird auch zur Herstellung definierter Kleinmengen (mg-Bereich) an SF_6 eingesetzt, mit denen massenspektrometrische S-Isotopenanalysen durchgeführt werden. Bei der Elektrofluorierung von H_2S mit trockenen Elektrolyten (HF und Alkalifluoride) und der anschließenden Reinigung mit H_2O , Lauge und festem KOH erhält man SF_6 mit einer Reinheit von 99,9%, welches die Anforderungen für den Betrieb in technischen Anlagen erfüllt (s.u.) [2].

Die Herstellung von SF_6 aus anderen S-haltigen Gasen kann auf verschiedene Arten realisiert werden. SF_4 , das teilweise als Nebenprodukt bei den o. g. Reaktionen entsteht, reagiert in einer Disproportionierungsreaktion bei 1070 K zu SF_6 und elementarem Schwefel. Mit Fluor oder anderen Fluorierungsmitteln wie ClF_3 reagiert SF_4 bei Temperaturen zwischen 293 und 520 K quantitativ zu SF_6 . Die Ausbeuten hängen dabei stark von den Reaktionsbedingungen ab. Aus S_2F_{10} läßt sich SF_6 in einer zweistufigen irreversiblen katalytischen Pyrolyse bei 420 K darstellen:



Dabei ist der zweite Schritt der geschwindigkeitsbestimmende. Durch Bestrahlung mit UV-Licht (252,7 nm) kann SF_6 ebenfalls direkt aus S_2F_{10} gebildet werden [2].

Andere Methoden zur Herstellung von SF_6 aus SF_5X -Gasen, Schwefeloxiden, Salzen von Schwefelsauerstoffsäuren, Schwefeloxidhalogeniden, Schwefelstickstoffverbindungen, Schwefelkohlenstoffverbindungen und Thiocyanaten sind aufgrund des damit verbundenen technischen Aufwandes bei gleichzeitig relativ geringen Ausbeuten kaum relevant.

In der heutigen Forschung und industriellen Produktion wird SF_6 vielfach eingesetzt. Als es im Jahre 1900 zum erstenmal dargestellt wurde, war an eine Anwendung im elektrotechnischen Bereich als Isoliergas noch nicht zu denken. Daher wurde es zunächst als Fluorierungsmittel für Metalle und Metallverbindungen und als Schutzgas für Metallschmelzen ver-

wendet [3, 4]. Mit der enormen technologischen Entwicklung im 20. Jahrhundert hat sich das SF₆ viele Anwendungsgebiete erobert.

In der Atmosphärenforschung wird SF₆ als Tracergas verwendet, da es dort natürlich nicht vorkommt und äußerst resistent gegenüber der Sonnenstrahlung ist. Durch Injektion in die Atmosphäre kann z. B. deren Dynamik und Rolle bei der Ausbreitung von Luftverunreinigungen untersucht werden, da mit der modernen Analytik (Elektroneneinfangdetektoren) SF₆ bis zu einer Konzentration von 0,01 ppt (parts per trillion) nachgewiesen werden kann [2]. Die Diffusionseigenschaften von SF₆ macht man sich bei Grabungen im Untertagebau oder bei Dichtigkeitsprüfungen großer Reaktorkessel zunutze. In der Medizin läßt sich die Diffusion beim Gasaustausch in der Lunge von Patienten untersuchen. Des weiteren findet SF₆ Verwendung als Kühlmittel sowie als Medium zur Schall- und Wärmedämmung insbesondere in unsymmetrischen Anlagenteilen. Teilweise wird es auch als Zusatz in automatischen Brandbekämpfungsanlagen, als Schutzgas beim Schweißen und als Fluorlieferant für chemische HF-Laser eingesetzt [2]. Im Bereich technischer Oberflächenbehandlung und -untersuchung wird es einerseits als Plasmagas (plasma-etching) für die Herstellung sehr glatter Oberflächen (z.B. Si-Wafer), andererseits als Primärionengas in Elektronenkanonen zur chemischen Analyse von Oberflächen, z.B. in der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), verwendet [5-16].

Der Gebrauch von SF₆ als Dielektrikum im Bereich der Hochspannungstechnik begann nach 1940 als Isolationsgas für Hochspannungsgeräte der Kernphysik. Seit Ende der 50er Jahre wird es als inneres Löschmedium für Leistungsschalter eingesetzt, und 1965 wurde die erste metallgekapselte, SF₆-isolierte Schaltanlage vorgestellt. Die Leistungen solcher Anlagen sind bis heute enorm gestiegen. In modernen Schaltanlagen arbeiten SF₆-Trennschalter mit Spannungen bis 800 kV und Strömen bis 100 kA. In Transformatoren wird SF₆ bei Spannungen von 70 kV und 2000 kW Leistung eingesetzt [17]. SF₆ wird auch im Bereich des Stromtransports in sog. „long line“ Koaxial-Kabeln verwendet.

Die Tatsache daß sich SF₆ als Isoliermittel im Bereich der Hochspannungstechnik durchgesetzt hat, ist auf die Auswahlkriterien zurückzuführen, die für die Verwendung eines Schutzgases gestellt werden. Im wesentlichen sind dies acht Aspekte [17]:

1. hohe dielektrische Widerstandsfähigkeit ;
2. niedrige Kondensationstemperatur;
3. chemisch inert;
4. ungiftig;
5. nicht brennbar;
6. gute Wärmeleitfähigkeit;
7. gute Verfügbarkeit;
8. geringe Kosten

Die Voraussetzungen 2-8 gelten nur für wenige Substanzen. Eine hohe dielektrische Widerstandsfähigkeit besitzen nach elektrotechnischer Definition Substanzen, in deren Gegenwart

es nur unter sehr hohen elektrischen Spannungen (kV-Bereich) zu Durchschlägen kommt. Für die Beurteilung der dielektrischen Widerstandsfähigkeit fallen hauptsächlich folgende Kriterien ins Gewicht:

Die dielektrische Widerstandsfähigkeit sollte

- a) von der Elektrodenform und damit auch von der Form des elektrischen Feldes und dessen räumlicher Veränderung möglichst unabhängig sein;
- b) sich bei steigendem Gasdruck erhöhen; dies ist insbesondere in inhomogenen elektrischen Feldern von Bedeutung;
- c) sich bei konstantem Gasdruck bei einer Veränderung der Temperatur nicht ändern;
- d) auf dem Einfangen freier Elektronen mit der daraus folgenden Bildung negativer Ionen (Elektronenquenching, s. 2.1.4.) basieren.

Diese technischen Aspekte, die zu einer Beurteilung der Verwendung eines Gases als Isoliermittel dienen, veranschaulichen, wie begrenzt die Auswahl an Substanzen für dieses Aufgabengebiet ist. Den Grund, warum gerade SF₆ diese Kriterien am besten erfüllt, zeigt der folgende Blick auf die chemischen und physikalisch-elektrischen Eigenschaften dieses Gases.

2.1.2. Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften von SF₆

Chemische Reaktivität

Unter Normalbedingungen ist SF₆ gasförmig, weitgehend chemisch inert und nicht entzündbar. Reaktionen mit SF₆ können meistens nur unter extremen Bedingungen wie hohen Temperaturen, elektrischen Entladungen, „Explosionen“ von Metallfilamenten (s. gesonderte Disk. unter 2.1.3.) oder gekreuzten Molekularstrahlen realisiert werden.

SF₆ kann mit H₂ erhitzt werden, ohne daß dabei HF entsteht. Ebenso findet die thermodynamisch exotherme Reaktion mit Wasser nicht statt [1, 18]:



Es widersteht sogar einer wäßrigen KOH-Lösung bis zu einer Temperatur von 770 K [4]. Oberhalb dieser Temperatur beginnt SF₆ sich thermisch zu zersetzen [2, 17]. Erst bei Erreichen der Zersetzungstemperatur reagiert SF₆ z.B. mit Natrium [18]:



Setzt man allerdings einen geeigneten Katalysator zu (z.B. Diphenyl in Äthylenglykoldimethyläther), so läuft die Reaktion R4 schon bei Raumtemperatur ab. Bei dieser radikalischen Reaktion entsteht primär ein Diphenylradikal, welches dann ein Elektron auf ein SF₆-Molekül überträgt und somit ein reaktives SF₆⁻-Ion entstehen läßt. Eine andere mögliche chemische Reaktion von SF₆ ist der elektrophile Angriff einer starken Lewis-Säure [4]:



Auch die Reaktion



ist beobachtet worden [4], läuft allerdings wesentlich langsamer ab als R5. Die Auswahl dieser Beispiele zeigt, daß die geringe chemische Reaktivität nicht auf thermodynamischen sondern ausschließlich kinetischen Faktoren basiert, was sich auch in den Moleküleigenschaften widerspiegelt.

Das Molekül

Die wichtigsten Faktoren, die Reaktionen mit SF₆ kinetisch kontrollieren, sind [4]:

- a) eine stabile S-F-Bindung,
- b) koordinative Sättigung des Schwefels, damit insbesondere
- c) sterische Hinderung für einen direkten nukleophilen Angriff auf das S-Atom und
- d) stark reduzierte Ionisierbarkeit.

Die S-F-Bindung im SF₆-Molekül besitzt eine Bindungsenergie von 327,6 kJ/mol [19]. Neben den S 3s- und 3p-Orbitalen sind auch S 3d-Orbitale an den Bindungen beteiligt. Die stark polarisierte S-F-Bindung (Differenz der Elektronegativität (ΔEN) = 1,7) bewirkt eine erhebliche Kontraktion der an der Bindung beteiligten S 3d-Orbitale, so daß eine Hybridisierung möglich ist und die Bindungslänge mit 156,1 pm um 20 pm kürzer ist, als für eine normale S-F-Bindung zu erwarten wäre [2, 4]. SF₆ ist symmetrisch oktaedrisch gebaut (Raumgruppe O_h) und kann daher weder ein Dipol- noch ein Quadrupol- oder Oktopolmoment besitzen. Alle Bindungswinkel im Molekül sind annähernd 90° [20]. Die erste Ionisierungsenergie, E_i, liegt vor allem wegen des sehr hohen Ionisierungspotentials der Fluoratome relativ hoch:



Dabei dissoziiert das SF_6^+ -Ion aufgrund einer Jan-Teller Instabilität fast augenblicklich zu einem SF_5^+ -Ion und einem Fluoratom [2]. Ein Vergleich mit Argon ($E_i = 15,8 \text{ eV}$) zeigt, daß SF_6 bezüglich der Ionisierung Edelgascharakter zeigt, was entscheidend zur Stabilität des Moleküls beiträgt. Die Elektronenaffinität ($E_A = 1,34 \text{ eV}$) und das Verhalten gegenüber Elektronen im allgemeinen werden aufgrund ihrer Relevanz für diese Arbeit separat unter 2.1.4. behandelt.

Mechanische und Thermische Eigenschaften

Unter Normaldruck existiert SF_6 nur im festen und im gasförmigen Zustand. Der Sublimationspunkt bei 101,325 kPa liegt bei 209 K [21]. Bei 225 kPa (abs.) kann SF_6 auch in eine flüssige Phase überführt werden. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 222 K [3]. SF_6 hat die höchste Dichte aller Gase, die unter Raumtemperatur siedeln. Mit 6,16 g/l (293 K) [3] ist es 5,107 mal dichter als Luft [18]. Bei der Schmelztemperatur unter 225 kPa besitzt es eine Dichte von 1,88 g/l [3]. SF_6 zeigt ebenfalls Merkmale einer kritischen Substanz. Viele Angaben müssen deshalb so gemacht werden, daß daraus ihre Gültigkeit unter „normalen“ oder „kritischen“ Bedingungen hervorgeht. Die wichtigsten kritischen Parameter für SF_6 sind $T_k = 319 \text{ K}$, $p_k = 3700 \text{ kPa}$ und $\rho_k = 0,734 \text{ g/l}$ [3]. SF_6 ist einer der effizientesten Infrarotabsorber und würde somit in der Erdatmosphäre zu den sehr starken Treibhausgasen zählen. Im Vergleich zu CO_2 ist dieser Effekt 6800 mal stärker [18], ein Aspekt, der beim Umgang und bei eventuellen Undichtigkeiten in Großanlagen berücksichtigt werden muß, zumal SF_6 aufgrund seiner chemischen Stabilität über einen sehr langen Zeitraum in der Atmosphäre „überlebt“. Andererseits bietet dieses Verhalten die Möglichkeit, SF_6 wie auch seine molekularen Reaktions- und Zersetzungsprodukte mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu charakterisieren und quantifizieren. SF_6 besitzt weiterhin bei 293 K eine molare Wärmekapazität von $97 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ und eine Wärmeleitfähigkeit von $13,4\cdot 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}$ [2]. Wie bereits beschrieben, bleibt SF_6 bis zu einer Gastemperatur von ca. 770 K thermisch stabil. Danach zersetzt es sich mit steigender Temperatur in immer kleinere Bruchstücke, hauptsächlich in SF_4 ($\leq 1500 \text{ K}$) und SF_2 (1500-2000 K), bis es schließlich oberhalb von 2000 K vollständig atomisiert. Bei 12000 K erfolgt die Ionisation des Schwefels und bei 17000 K die des Fluors [2].

Physiologische Wirkung

SF_6 ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) liegt mit 6000 mg/m³ sehr hoch; SF_6 wird deshalb als ungiftig für Menschen und Tiere eingestuft [3]. Bei Versuchen mit Ratten, die einem Gasgemisch von 80% SF_6 und 20%

O₂ über 24 h ausgesetzt wurden, hat man keine erkennbaren Schäden feststellen können [2]. Auch die Inhalation von SF₆ beim Menschen verursacht keinerlei Vergiftungszustände. Man verwendet es deshalb sogar zu Demonstrationszwecken, um der Stimme einen dunklen Klang zu verleihen. Dieses sollte allerdings nur in Maßen erfolgen, da dem SF₆ trotz seiner pharmakologischen Unschädlichkeit eine leicht anästhesierende Wirkung nachgesagt wird.

2.1.3. Chemische Reaktionen von SF₆ mit Metallen

Die Verwendung von SF₆ als Isoliermittel in Hochspannungsanlagen führt u.a. zu der Frage nach dem Verhalten des Gases gegenüber Materialien, wie sie in den GIS verwendet werden, insbesondere gegenüber den Metalloberflächen von Leitern und Elektroden. Die wenigen hierzu bislang durchgeführten Untersuchungen bestätigen, daß SF₆ selbst nur unter extremen Bedingungen zu Reaktionen mit Metallen befähigt ist. Wird z.B. Natrium einer SF₆-Atmosphäre ausgesetzt, so wird seine Oberfläche nicht durch Fluoridbildung verändert. Dies gilt auch für den geschmolzenen Zustand. Erst wenn das Natrium seinen Siedepunkt erreicht (1154 K), wird es vom SF₆ direkt angegriffen [1]. Ähnlich verhalten sich geschmolzenes Lithium und Magnesium. Letzteres wird durch die Bildung eines F-Schutzfilms gegenüber einer Oxidation mit Luftsauerstoff geschützt [2]. Aluminium kann in der Gasphase mit SF₆ reagieren: Wird Aluminium in ein Trägergas verdampft und anschließend SF₆ zugeführt, reagieren die Al-Atome teilweise zu AlF-Molekülen [2]. Die umfangreichsten Untersuchungen auf dem Gebiet direkter Reaktionen von SF₆ mit Metallen wurden bisher mit „exploding metals“ durchgeführt. Dabei werden verschiedene Metalldrähte (Al, Zr, Mo, W, Ag, Pt, Re) in einer SF₆-Atmosphäre bei Raumtemperatur unter sehr hohen elektrischen Spannungen (8–14 kV) zur „Explosion“ gebracht, wobei neben gasförmigen Zersetzungsprodukten auch Metallfluoride [2, 4] entstehen. Durch die hohe Explosionsgeschwindigkeit können die ursprünglich kinetisch gehemmten Reaktionen zwischen den Metallen und SF₆ ablaufen [22], wie z.B. die Reaktion von Al mit SF₆:



Selbst thermodynamisch ungünstige Reaktionen sind unter diesen extremen Bedingungen möglich [22]:



Für Cu resultiert sich unter gleichen Reaktionsbedingungen ein Wert von $\Delta H^{298} = -542$ kJ/mol und für W ein solcher von $\Delta H^{298} = -50$ kJ/mol.

Derartige bulk-Untersuchungen berücksichtigen nun aber nicht die speziellen Verhältnisse in Hochspannungsanlagen, in denen SF_6 durch den Einfluß elektrischer Entladungen in Fragmente zerlegt und zu sekundären Produkten umgewandelt wird, die, anders als die Ausgangsverbindung, eine z.T. hohe Reaktivität gegenüber Metallen aufweisen. Die praktischen Auswirkungen dieses Sachverhaltes können, wie Abb. 2 zeigt, sehr negativ sein. Dennoch sind detaillierte Vorstellungen über Ablauf und Ergebnis solcher korrosiver Prozesse kaum vorhanden und daher Gegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

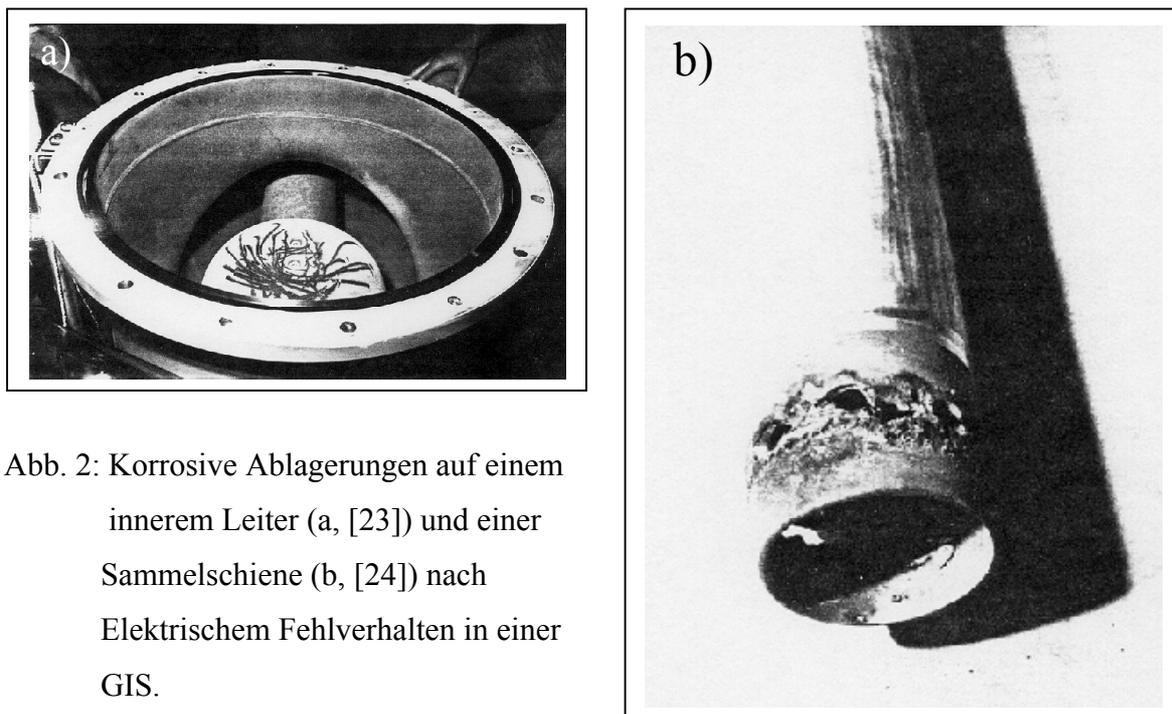


Abb. 2: Korrosive Ablagerungen auf einem innerem Leiter (a, [23]) und einer Sammelschiene (b, [24]) nach Elektrischem Fehlverhalten in einer GIS.

2.1.4. Verhalten von SF_6 gegenüber Elektronen

Die wohl wichtigste Eigenschaft von SF_6 ist seine Fähigkeit, freie Elektronen einzufangen („Elektronenquenching“) und relativ stabile negative Ionen zu bilden [17]. Dieser Prozeß wird in der Elektrotechnik auch als „Löschen“ bezeichnet; daher stammt der Begriff „Löschgas“ für SF_6 . Der Begriff „Quenching“ kommt ursprünglich aus dem Bereich der Quantenphysik und beschreibt Vorgänge im subatomaren Bereich [25]. Bei der Diskussion über die dielektri-

sche Widerstandsfähigkeit (s. 2.1.1.) ist dieses Verhalten von SF₆ von großer Bedeutung. SF₆ ist in der Lage, bei einem Gasdruck von 200-300 kPa und einem Elektrodenabstand von 50 mm, einer elektrischen Hochspannung von 1,0-1,4 MV zu widerstehen, ohne daß es dabei zu einem Durchschlag kommt [18]. Die dielektrische Widerstandsfähigkeit von SF₆ ist sechsmal höher als die von Luft und mehr als doppelt so hoch wie die von Stickstoff. Diese Tatsache macht die gegenüber Freiluftanlagen kompakte Bauweise von GIS überhaupt erst möglich (mehr dazu s. Abschn. 2.2.). SF₆ ist nicht die einzige Substanz mit derartigen dielektrischen Eigenschaften. Oft werden fluorierte Kohlenstoffverbindungen als bessere Alternativen diskutiert. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich.

Tabelle 1: Relative dielektrische Widerstandsfähigkeit von SF₆ und fluorierten Kohlenwasserstoffen [17] im Vergleich zu N₂.

Verbindung (bei 1 atm und 298 K)	Relative dielektr. Widerstandsfähigkeit
N ₂	1,0
CF ₄	1,1
C ₂ F ₆	1,8
C ₃ F ₈	2,2
C ₄ F ₁₀	2,8
C ₄ F ₈ (Octafluoro-cyclobutan)	2,8
C ₄ F ₈ O (Octafluoro-tetrahydrofuran)	2,8
C ₂ F ₅ OC ₂ F ₅	2,8
SF ₆	2,2

Die Widerstandswerte liegen für einige dieser Substanzen zwar höher als der für SF₆, aber unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen, der Verfügbarkeit und der Herstellungskosten stellen sie keine Alternative zu SF₆ dar.

Die Gründe für dieses elektrische Verhalten von SF₆ basieren auf den Eigenschaften der einzelnen Atome und deren Anordnung im Molekül. Zum einen besitzt SF₆ mit 1,34 eV eine Elektronenaffinität, E_A, die annähernd so hoch ist wie die von molekularem Sauerstoff (1,46 eV) und nur von den Halogenen (3-3,5 eV) und Schwefel (2 eV) übertroffen wird [26]. Zum anderen erfüllt die Symmetrie des SF₆-Moleküls gute Voraussetzungen, um Elektronen einzufangen. Wenn es zu einer Annäherung zwischen einem SF₆-Molekül und einem Elektron kommt, erfolgt der Elektronenübergang zwingend zuerst zu einem Fluoratom. Weiterhin besitzt SF₆ aufgrund seiner Form einen sehr hohen Einfangsquerschnitt. Legt man die doppelte

S-F-Bindungslänge (312,2 pm) zugrunde, so beträgt er $9,75 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$. Dieser berechnete Wert stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Einfangsquerschnitt von $1 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ überein [2]. Der hohe Querschnitt ist insbesondere für das Einfangen langsamer, d.h. thermischer Elektronen entscheidend. Deshalb läßt sich SF₆ auch gut als Detektor für gestreute Elektronen in inelastischen Anregungsprozessen einsetzen, zumal die Gastemperatur im Bereich zwischen 300 und 9000 K keinen Einfluß auf die Größe des Einfangsquerschnitts hat.

Die elektronenquenenchende Eigenschaft von SF₆ beruht weiterhin auf der Stabilität des nach der Reaktion mit einem Elektron gebildeten Anions [2]:



Beim Elektroneneinfang in der Gasphase bildet sich beim Zusammenstoß von einem SF₆-Molekül mit einem Elektron zunächst ein schwingungs- und elektronisch angeregtes, metastabiles SF₆^{-*}-Ion. Dieses hat eine relativ lange mittlere Lebensdauer von $10^{-5} - 10^{-2}$ s, was auf die Verteilung der kinetischen Energie über die Schwingungszustände des Molekül-Ions zurückgeführt werden kann [2]. Die Lebensdauer hängt von der elektrischen Feldstärke und insbesondere von der Energie des Stoßelektrons ab. Ist die Energie klein und somit die Lebensdauer groß, dann sind die Folgeprozesse R11 und R12 bevorzugt, wobei die Überschussenergie durch Stoßprozesse abgegeben wird; im anderen Fall zerfällt das metastabile Ion wieder in ein SF₆-Molekül und ein Elektron. Die Bildung des SF₆⁻-Ions (R11) beschränkt sich auf thermische bis mittlere Elektronenenergien bis 0,1 eV. Bei Elektronenenergien bis 2 eV erfolgt der dissoziative Prozeß (R12). Bei noch höheren Elektronenenergien (5-10 eV) können aus den Elektron-Molekül-Stoßprozessen auch direkt kleinere negative Ionen wie SF₄⁻, SF₃⁻ oder SF₂⁻ entstehen. Für derartige Fragmentierungen sind insbesondere bei hohen elektrischen Spannungen mit möglichen Elektronenenergien im keV-Bereich der Gasdruck und damit die Gasdichte entscheidend. Sie bewirken letztlich das erfolgreiche Quenchen hochenergetischer Elektronen, eine Eigenschaft von SF₆, die zu seiner Verwendung in modernen Hochspannungsanlagen geführt hat. Wie diese Anlagen aussehen, funktionieren, welche Rolle dabei das SF₆ spielt, und welche Schwierigkeiten dabei auftreten, wird im nächsten Abschnitt 2.2. erläutert.

2.2. Gasisolierte Schaltanlagen (GIS) und Leistungsschalter

2.2.1. Grundlagen

Aufgrund des stetig steigenden Energiebedarfs, insbesondere ab Mitte des 20. Jahrhunderts, und der gesetzlichen Grundlage, daß die deutschen Energieversorgungsunternehmen die privaten und öffentlichen Abnehmer jederzeit mit Energie versorgen müssen, mußte eine immer leistungsfähigere Energieerzeugung und- verteilung konzipiert werden. Dabei war der Bau von Umschaltwerken und Verteilerstationen stark von Richtlinien und Vorschriften reglementiert. Eine kostengünstige Alternative zu den herkömmlichen Freiluftanlagen waren SF₆-gasisolierte Schalter und Schaltanlagen (GIS), die aufgrund der guten Isolier- und Löscheigenschaften von SF₆ (s. 2.1.) seit 1960 zur Energieübertragung und -verteilung eingesetzt werden [27]. 1996 wurden von den ca. 8000 t der SF₆-Weltjahresproduktion 50% im Bereich der Hochspannungstechnik und der GIS eingesetzt [27].

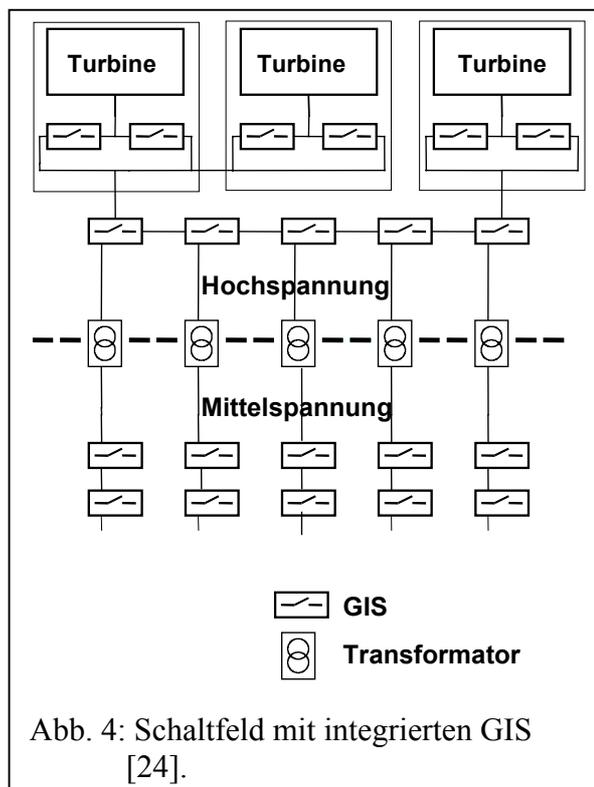
Ein großer Vorteil der GIS ist die kompakte und platzsparende Bauweise. Bei einem Betriebsdruck von durchschnittlich 600 kPa sind mit SF₆ 10mal höhere Feldstärken und ein 100mal besseres Löschvermögen als mit Luft zu realisieren [28]. Das führt bei gleicher Leistung zu einer drastischen Reduzierung der Anlagengröße. Das Verhältnis der gesamten Grundfläche einer GIS gegenüber einer Freiluftanlage beträgt 1:30. Daher sind GIS dort angebracht, wo nur wenig Platz zur Verfügung steht (Ballungszentren) und der Grundstückspreis hoch ist. Oft ist dies der entscheidende Grund für den Bau einer GIS an Stelle ei-



Abb. 3: Wasserkraftwerk in Itaipu (Brasilien) [24].

ner Freiluftanlage. Des weiteren werden GIS bevorzugt bei der Stromverteilung in sehr großen und leistungsfähigen Kraftwerken eingesetzt. Ein Beispiel stellt das derzeit größte Wasserkraftwerk der Welt in Itaipu (Brasilien) dar (Abb. 3). Bei derart großen Kraftwerken erfolgt die Stromabnahme und Stromverteilung von den Kraftwerksturbinen, wie in

Abb. 4 dargestellt, über einen Verbund mehrerer GIS. Die einzelnen GIS sind untereinander mit sogenannten Sammelschienen verbunden. Durch Transformatoren wird die Hochspannung auf Mittelspannung verringert, bevor sie in die Netze eingespeist wird. In der VR China wird zur Zeit am Jangtsekiang mit dem Bau eines noch größeren Wasserkraftwerkes begonnen, das ebenfalls mit GIS-Technik ausgerüstet wird. Der Entschluß, auch weiterhin diese Technik einzusetzen, basiert auf weiteren Vorteilen der GIS. Durch die kompakte und geschlossene Bauweise sind diese Anlagen unempfindlich gegenüber Umwelteinflüssen wie Niederschlag, Blitzeinschlag und atmosphärischer Partikelablagerung. Durch den geringen Platzbedarf lassen sich die GIS sehr variabel bauen und harmonisch in die Landschaft einfügen. Durch den geschlossenen SF₆-Kreislauf können sie auch unterirdisch angelegt werden (Abb. 5). Die Lebensdauer der GIS wird von den Herstellern mit 30-50 Jahren angegeben. Ein wesentlicher Nachteil der GIS ist die durch elektrische Entladungen hervorgerufene Bildung z.T. toxischer und korrosiver Reaktionsprodukte, die die Anlage und ggfls. die mit ihr arbeitenden Menschen gefährden können (s. 2.2.4.). Da eine dauerhafte absolute Dichtigkeit der GIS von den Betreibern nicht gewährleistet werden kann (200 mbar·l/s SF₆ Leckrate), stellt die unkontrollierte Emission von SF₆ in die Atmosphäre wegen seines hohen Treibhauspotentials, eine weitere Gefährdung für die Umwelt dar. Während des Betriebs kann eine visuelle Kontrolle der inneren Bauteile wegen der geschlossenen Bauweise nicht durchgeführt werden.



geschlossenen SF₆-Kreislauf können sie auch unterirdisch angelegt werden (Abb. 5). Die Lebensdauer der GIS wird von den Herstellern mit 30-50 Jahren angegeben. Ein wesentlicher Nachteil der GIS ist die durch elektrische Entladungen hervorgerufene Bildung z.T. toxischer und korrosiver Reaktionsprodukte, die die Anlage und ggfls. die mit ihr ar-



Abb. 5: Teil der GIS-Anlagen in Itaipu (Brasilien) [24].

beitenden Menschen gefährden können (s. 2.2.4.). Da eine dauerhafte absolute Dichtigkeit der GIS von den Betreibern nicht gewährleistet werden kann (200 mbar·l/s SF₆ Leckrate), stellt die unkontrollierte Emission von SF₆ in die Atmosphäre wegen seines hohen Treibhauspotentials, eine weitere Gefährdung für die Umwelt dar. Während des Betriebs kann eine visuelle Kontrolle der inneren Bauteile wegen der geschlossenen Bauweise nicht durchgeführt werden.

Es werden zwar Sonden und Kameras eingesetzt, es lassen sich hiermit aber nur bedingt Oberflächenschäden erkennen und insbesondere keine Aussagen nichts über die innere Beschaffenheit der Leiter und Sammelschienen machen. SF₆-Leistungsschalter sind nicht nur Teil einer GIS, sondern werden aufgrund ihres Löschvermögens auch einzeln in Verteilungsnetze von Freiluftanlagen integriert. Der in Abb. 6 [29] dargestellte Schalter vermag Kurzschlußströme von 50-80 kA bei 170-550 kV zu löschen. Andere Typen besitzen ein Löschvermögen von bis zu 100 kA bei 800 kV. Bei der Beurteilung unterliegen sie im wesentlichen denselben Kriterien wie GIS.

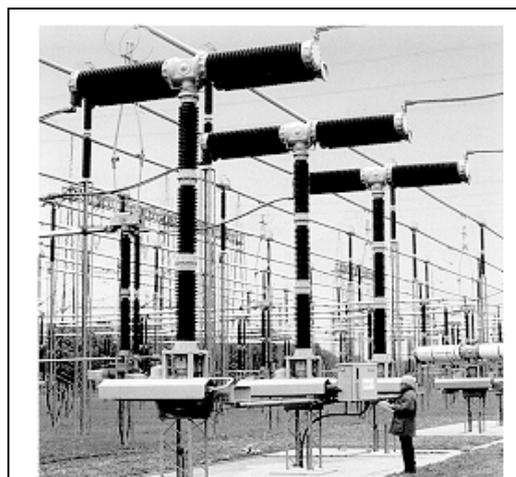


Abb. 6: SF₆-Leistungsschalter Typ 3AT2/3 der Firma Siemens.

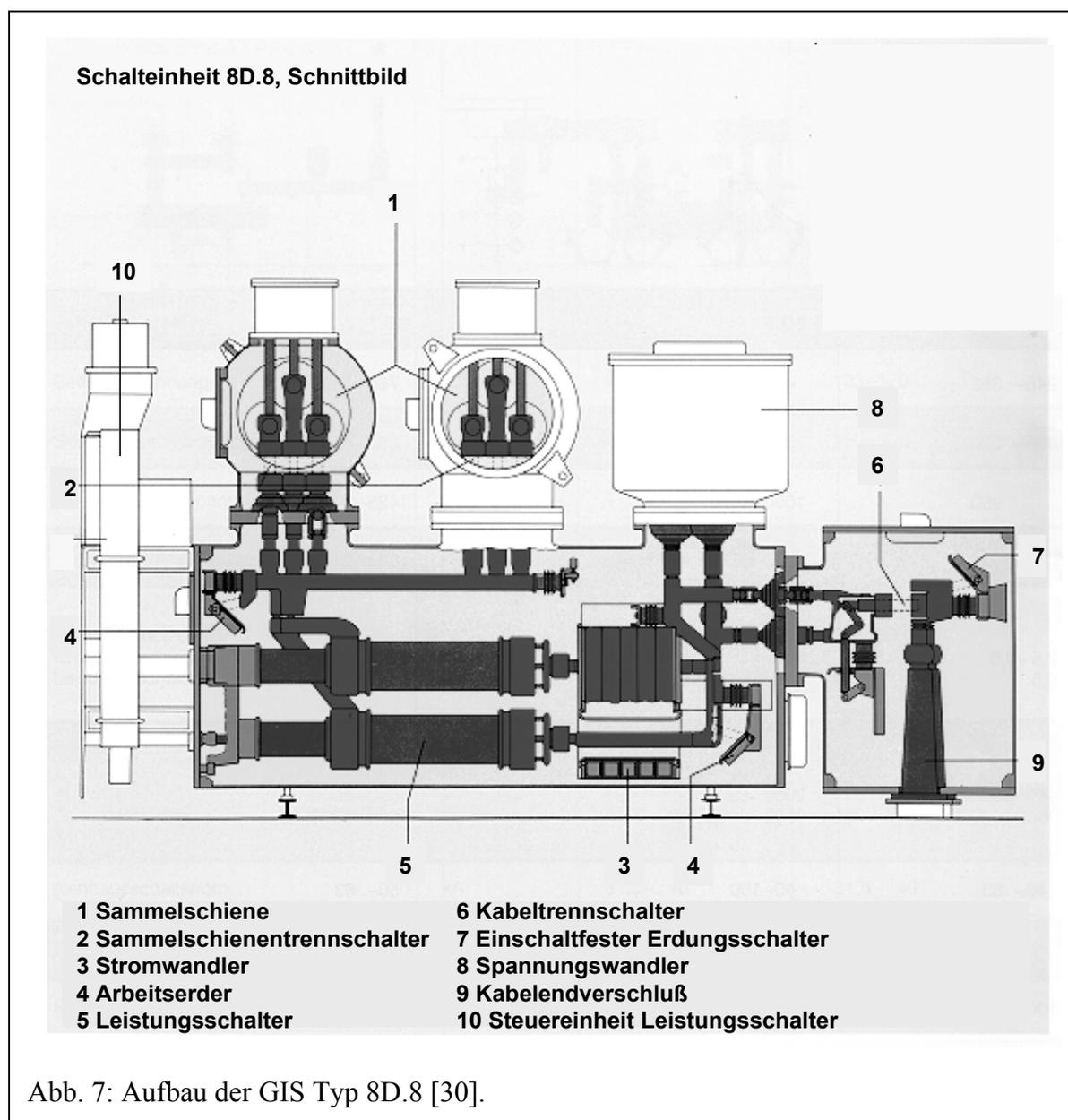
2.2.2. Betriebsparameter, Aufbau und Kontrolle einer GIS

GIS werden üblicherweise für Verteilungsnetze von 123-525 kV eingesetzt. Eine 420 kV-Anlage benötigt ca. 920 m² Grundfläche, eine entsprechende Freiluftanlage ca. 30000 m² [30]. Die Betriebsparameter für eine gängige Anlage sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

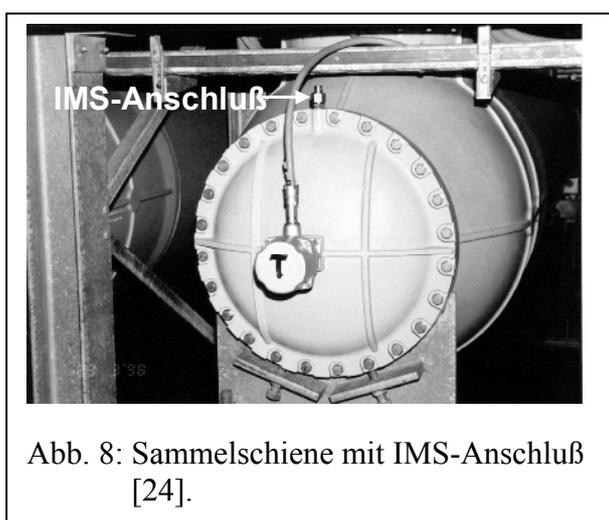
Tabelle 2: Betriebsparameter der GIS vom Typ 8D.8 der Firma Siemens [30].

Betriebsspannung	123-145 kV
SF ₆ -Gasdruck in der gesamten Anlage	330-390 kPa
SF ₆ -Gasdruck im Leistungsschalter	650 kPa
Nennstrom Sammelschiene	1600-3150 A
Gasverlust	max. 1% / Jahr

Eine GIS besteht im wesentlichen aus 4 Grundbausteinen. Der wesentlichste ist der Leistungsschalter mit integriertem Stromwandler. Bei dem Leistungsschalter handelt es sich um einen Blaskolbenschalter, der hydraulisch angetrieben wird. Darüber befinden sich die Sammelschienen (1-3 je nach Ausführung), die durch die Sammelschientrennschalter vom Leistungsschalter getrennt sind. An den Seiten sind das Kabelanschlußgehäuse und innen gegenüberliegend die Steuereinheit für den Leistungsschalter montiert. Die am häufigsten verwendeten Materialien für die Leiterröhren und Sammelschienen sind Cu, Ag, Al und W-Legierungen. Alle Komponenten befinden sich in einem geerdeten Stahlgehäuse (s. Abb. 7).



Solche GIS werden laufend durch verschiedene Prüfungen kontrolliert. Die inneren Gasräume sind mit Druckwächtern ausgestattet, um mögliche Leckagen zu entdecken. Die Gehäuse werden durch Druckprüfungen auf Dichtigkeit überprüft. An jedem Isolator werden Teilentladungsprüfungen vorgenommen. Eine online-Kontrolle der SF₆-Qualität findet bisher nicht statt. Das ISAS hat jedoch in diesem Zusammenhang eine Analysenmethode mit Hilfe der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) [31-37] ent-

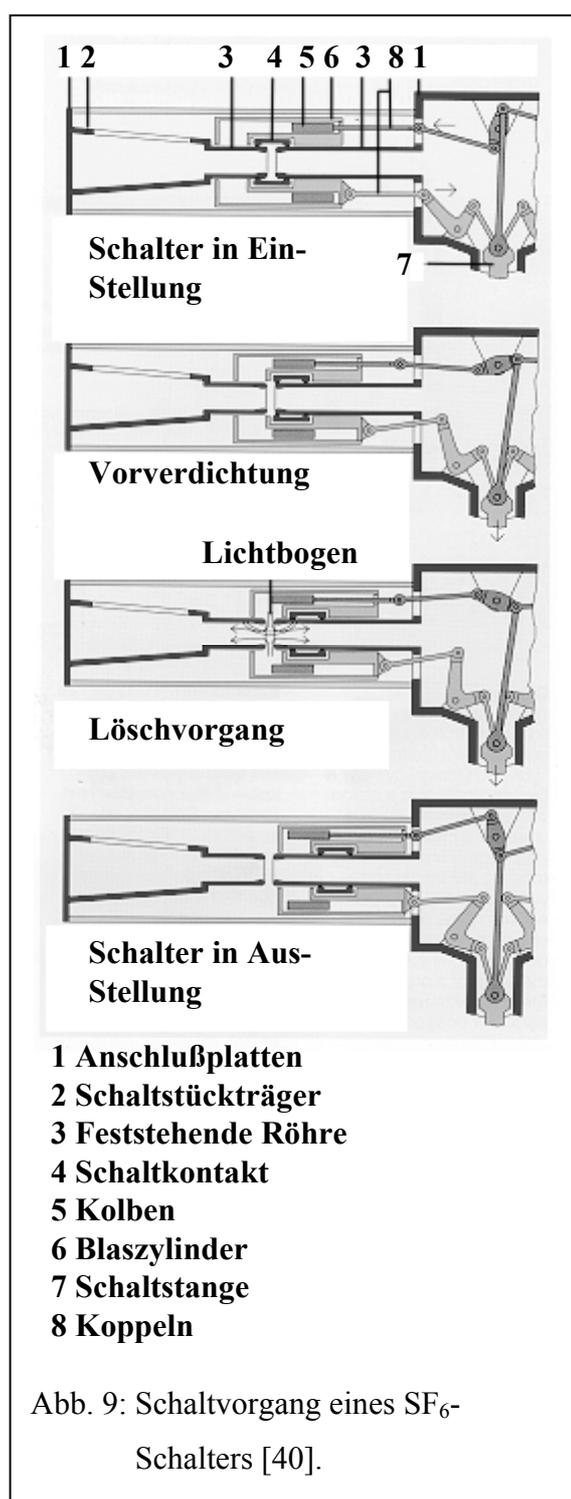


wickelt und patentiert [38, 39]. Ein Gasanschluß direkt an der GIS (Abb. 8) ermöglicht eine qualitative Kontrolle des SF₆-Gases, ohne dabei den Betrieb einstellen oder die Anlage öffnen zu müssen. Die Isolator- und Leiteroberflächen werden lediglich beim Einbau durch Stehwechselfspannungsprüfungen auf Sauberkeit kontrolliert. Während des Betriebs kann über die innere Beschaffenheit dieser Teile keine Aussage gemacht werden.

2.2.3. Entladungsvorgänge in einer GIS

Kontrollierte Entladungen beim Schalten

Abb. 9 zeigt den Aufbau der Unterbrecher-einheit eines SF₆-Leistungsschalters mit seinen wesentlichen Bestandteilen. Befindet sich der Schalter in der „Ein“-Stellung, wird der Strom von der linken Anschlußplatte (1) mit angeschlossener feststehender Röhre (3) über den Schaltkontakt (4) und die gegenüberliegenden Röhre zur rechten Anschlußplatte geleitet. Der Blaszyylinder (6) ist mit dem Schaltkontakt (4) verbunden und wird wie auch der Kolben (5) über ein Schaltgestänge (7) angetrieben. Beim Schaltvorgang wird zunächst das SF₆ im Blaszyylinder durch die Kolbenbewegung verdichtet. Gleichzeitig wird der Schaltkontakt in Gegenrichtung verschoben. Im Augenblick der Kontakttrennung entsteht ein Lichtbogen zwischen den Leiterrohren, und es kommt zum kurzfristigen elektrischen Durchschlag. Gleichzeitig gibt der Schaltkontakt den Weg für das komprimierte SF₆ frei, um die elektrische Entladung zu löschen. Nach dem Löschvorgang bewegt sich der Schaltkontakt weiter in die „Aus“-Stellung. Die räumliche Ausdehnung des Lichtbogens und die Zeit für den Löschvor-



gang beträgt je nach elektrischer Spannung einige Millisekunden. Abb. 10 zeigt den optischen Vergleich zweier Lichtbogenlängen bei Schaltungen mit unterschiedlicher angelegter Hochspannung.

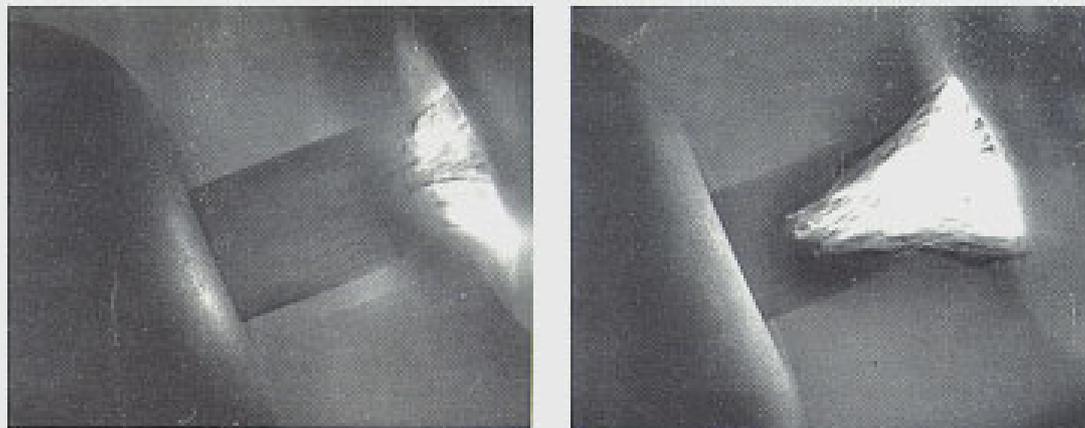


Abb. 10: Vergleich zweier Lichtbogenlängen bei 320 kV (links) und 660 kV (rechts) [41].

Unkontrollierte Entladungen

Beim Betrieb einer GIS sind Störungen der elektrischen Felder durch Kanten, Grate, Spalte, Späne u.s.w., die bei der Fertigung entstehen können, nicht auszuschließen. Zusätzlich können Partikel durch Abrieb entstehen und als frei bewegliche Störstellen im Gasraum weitere Feldstörungen verursachen. Des weiteren können Fehlstellen in den Isolatoren und insbesondere korrosive Ablagerungen auf den Elektroden zu starken Feldinhomogenitäten führen, die letztlich einen unkontrollierten elektrischen Durchschlag (Kurzschluß) verursachen.

Verantwortlich für solch einen Durchschlag ist die Entstehung einer Ladungsträgerlawine, für deren Zustandekommen zwei Voraussetzungen erfüllt sein müssen: In SF₆ muß die kritische Feldstärke (E_0) von 89 kV/(mm) [42] überschritten werden (das entspricht 137 kV/mm bei einem Betriebsdruck von 650 kPa (s. Tab. 2)), und es muß ein Anfangselektron vorhanden sein. Dieses kann durch Wechselwirkung der SF₆-Moleküle mit der natürlichen radioaktiven Strahlung oder mit der hochenergetischen Höhenstrahlung ständig gebildet werden. Bei der Höhenstrahlung handelt es sich primär um schnelle Protonen und Heliumkerne (~150 MeV) [43], welche die Schalterumwandlungen durchdringen können. Bei der Kollision eines dieser Protonen mit einem SF₆-Molekül können dessen Atomkerne gespalten werden, und es entstehen sekundäre Protonen, Neutronen und π -Mesonen. Letztere sind nicht stabil und zerfallen in μ -Mesonen, Elektronen, Neutrinos und γ -Quanten. Diese Teilchen ionisieren in einem sekundären Prozeß weitere SF₆-Moleküle. Auf diese Weise werden 5-20 Elektron-

Ion-Paare pro Sekunde und Kubikzentimeter Gasvolumen gebildet [43]. Ein weiterer Mechanismus zur Bereitstellung eines Anfangselektrons ist die spontane Elektronenemission aus der Kathode. Dafür muß das „Metall“-Elektron genügend Austrittsenergie W_A haben, um die Bindungskräfte überwinden zu können (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Austrittsspannung verschiedener Metalle [43].

Metall	U_A [V]
Aluminium	4,08
Kupfer	4,70
Silber	4,73
Wolfram	4,54

Für die Austrittsenergie gilt [43]:

$$W_A = e \cdot \left(U_A - \sqrt{\frac{e \cdot E}{4\pi\epsilon_0}} \right) = e \cdot U_A^* \quad (\text{Gl. 1})$$

e : Elementarladung [C] , E : Feldstärke [V/m], ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums [C/Vm], U_A : Austrittsspannung [V]; U_A^* : resultierende Austrittsspannung [V]

Die Austrittsenergie kann thermisch zugeführt (Thermoemission) oder durch eine sehr hohe Feldstärke erreicht werden, wobei das Elektron das Metall durch den wellenmechanischen Tunneleffekt verlassen kann (Feldemission). Beide Emissionen können in Abhängigkeit von der Feldstärke folgendermaßen beschrieben werden [43]:

Thermoemission:
$$n_T = \frac{4\pi m_e k^2}{h^3} \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot U_A^*}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2})$$

n_T : Teilchenstromdichte thermisch emittierter Elektronen, m_e : Masse eines Elektrons [kg], k : Boltzmann-Konstante [J/K], h : Planck'sches Wirkungsquantum [J·s], T : abs. Temperatur [K]

Die Thermoemission wird bei Raumtemperatur (293 K) erst bei sehr hohen Feldstärken wirksam. Sie erfolgt z.B. für Al erst ab 7000 kV/mm. Bei 8000 kV/mm beträgt die Stromdichte ca. 10^6 Elektronen/ $(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Bei elektrischen Durchschlägen unter GIS-Betriebsbedingungen werden zum Zeitpunkt der Entladung maximal Feldstärken von ca. 300 kV/mm gemessen. Daher spielt die Thermoemission bei stationärem Betrieb keine Rolle. Erst bei einer drastischen Er-

höhung der Elektrodenoberflächentemperatur (Lichtbogen, Funkeneinschlag) werden mehr Elektronen durch Thermoemission erzeugt.

Demgegenüber ist bei Raumtemperatur die Feldemission von Elektronen wesentlich bedeutender:

$$n_F = \frac{eE^2}{2\pi\hbar U_A} \cdot \exp\left(\frac{-8\pi \cdot \sqrt{2em_e} \cdot (U_A^{3/2})}{3hE}\right) \quad (\text{Gl. 3})$$

n_F : Teilchenstromdichte wellenmechanisch emittierter Elektronen

Durch Feldemission können freie Elektronen aus Al bereits ab einer Feldstärke von 1500 kV/mm austreten. Auch diese Feldstärke scheint zu hoch für eine Emission freier Elektronen unter betrieblichen Bedingungen (max. 300 kV/mm). Jedoch können Unebenheiten auf den Oberflächen, z.B. Partikelablagerungen oder Kraterbildung durch Funkeneinschlag, die Feldstärke lokal deutlich erhöhen. Ist bei einer Oberflächenstruktur das Verhältnis der Höhe a zur Breite b z.B. $a/b = 15$ (s. Abb.

11), dann wird an dieser Stelle die elektrische Feldstärke bis um den Faktor 100 erhöht, d.h. es sind Feldstärken von mehreren 10000 kV/mm möglich. Durch diesen lokalen Effekt können freie Elektronen durch Feldemission aus der Elektrode schon bei Raumtemperatur austreten. Hier ist der Einfluß von Korrosionsablagerungen auf den Elektrodenoberflächen von besonderer Bedeutung.

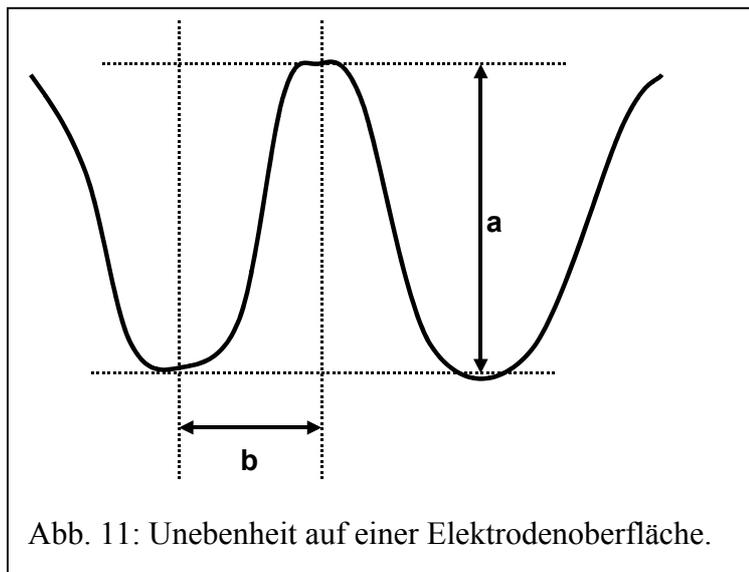
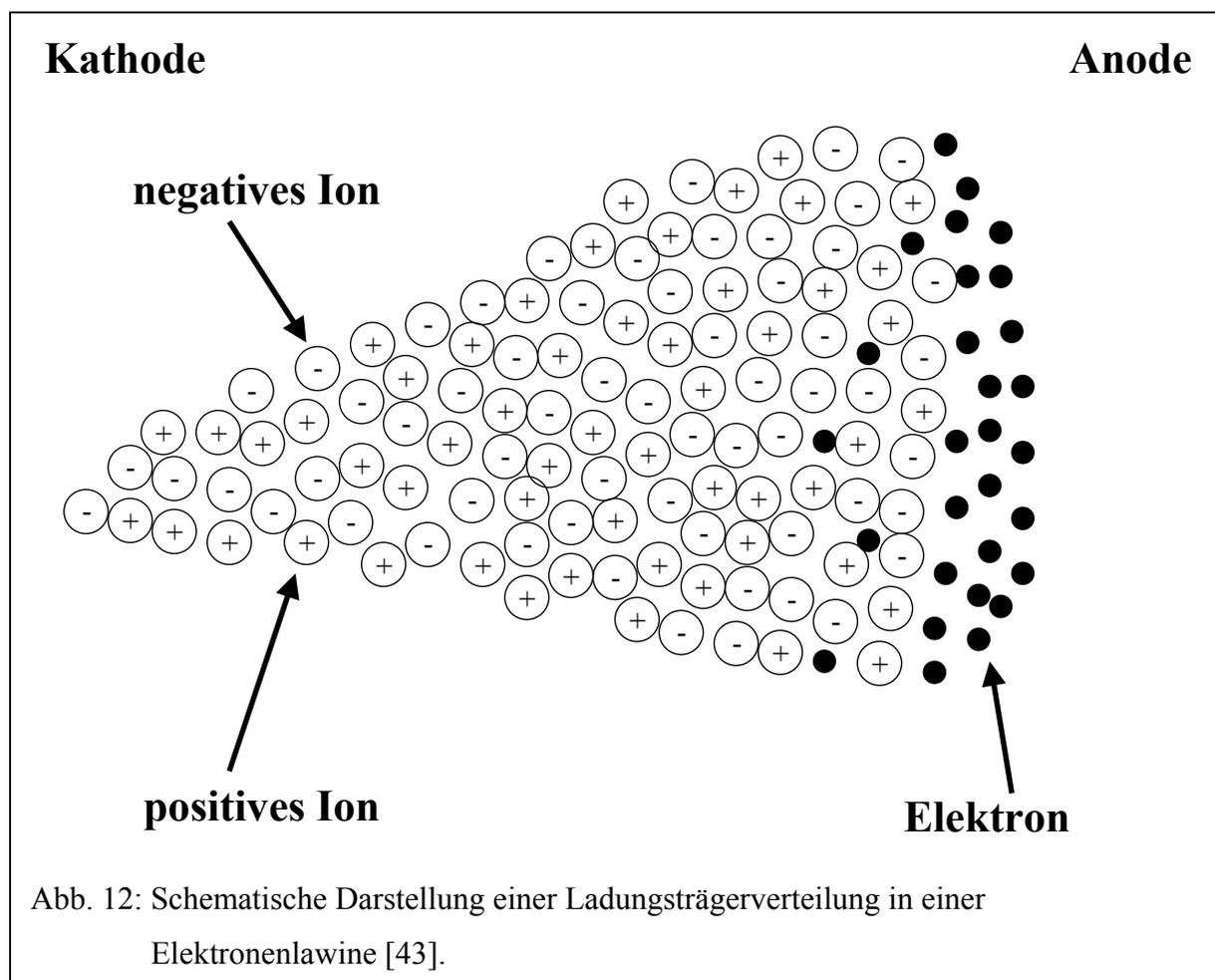


Abb. 11: Unebenheit auf einer Elektrodenoberfläche.

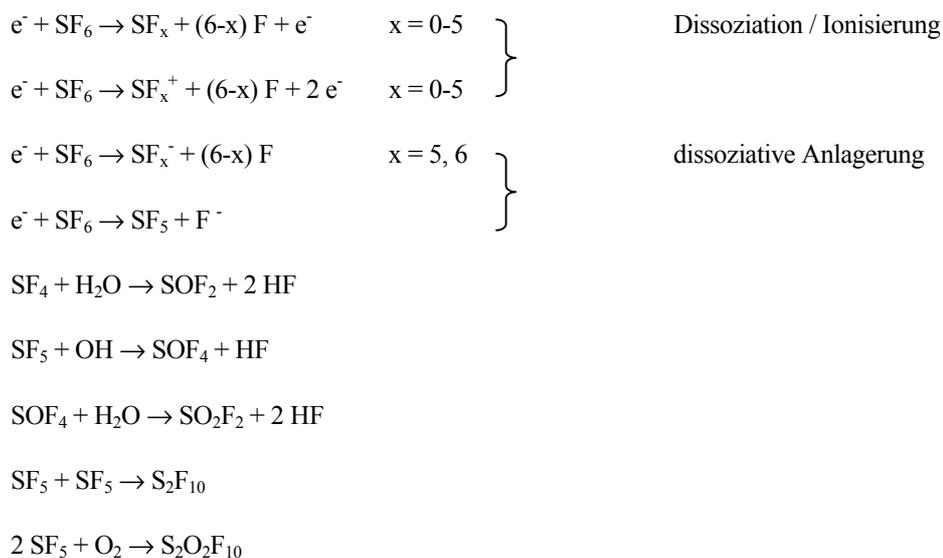
Die während der sog. Streuzzeit durch Einwirkung der Höhenstrahlung oder durch Feldemission erzeugten Anfangselektronen werden im elektrischen Feld stark beschleunigt und können durch inelastische Stöße mit SF_6 -Molekülen weitere Elektronen aus diesen herauslösen, wenn die lokale Feldstärke $E > E_0$ (krit. Feldstärke) ist. Dadurch kann eine Elektronenlawine entstehen [43], bei welcher infolge der unterschiedlichen Beweglichkeit im Lawinenkopf die Elektronen, im Schweif die Ionen konzentriert sind (s. Abb. 12). Die Ladungstrennung in der Lawine bewirkt im Inneren die Bildung eines elektrischen Eigenfeldes, das sich dem Elektrodenfeld überlagert. Erreichen die freien Elektronen im Lawinenkopf eine

Dichte von 10^6 - 10^8 [$\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] (nach ca. 1 mm Wegstrecke), dann erfolgt durch die davor sich ausbildende kräftige Feldanhebung eine Emission energiereicher Photonen (UV-Bereich). Diese Photonen können ihrerseits SF_6 -Moleküle ionisieren und somit zusätzliche Lawinen in der weiteren Umgebung erzeugen. So entsteht während der sog. Aufbauzeit des Funkendurchschlags ein hochleitfähiger Kanal. Beim Erreichen der Gegenelektrode kommt es zum direkten Durchfluß von Elektronen zwischen Kathode und Anode, dem Durchschlag, und die Energie fließt ab. Die Spannung zu Beginn dieses Prozesses wird als Durchschlagsspannung bezeichnet. Er dauert so lange, bis die Energie des umgebenen elektrischen Feldes umgesetzt ist (Zusammenbruchzeit [44]). Liegt die Durchschlagsdauer im unteren μs -Bereich, so liegt ein Funkendurchschlag vor; bei längeren Zeiten spricht man von einem Lichtbogen. Neben diesen Formen der elektrischen Entladung können auch sogenannte Teilentladungen auftreten. Diese sind Elektronenlawinen, die sich als Folge inhomogener Felder z.B. an Spitzen, Kanten oder Partikel ausbilden, aber nicht zum Durchschlag führen. Ab einer bestimmten Spannung werden derartige Entladungen aber selbsttragend, d.h. sie laufen in einem Feldgebiet immer wieder ab.



2.2.4. Entstehung korrosiver SF₆-Zersetzungs- und Reaktionsprodukte

Die Auswirkungen der elektrischen Entladungen in einer GIS auf das Isoliergas sind von der Art und der Dauer der Entladung abhängig. Elektronen aus Teilentladungen, die vorwiegend unter stationären Bedingungen auftreten, haben genügend Energie, um beim Kontakt mit SF₆-Molekülen diese zu ionisieren bzw. unter Freisetzung einzelner Fluoratome zu dissoziieren; auch ist eine dissoziative Anlagerung möglich (s. Tabelle 4). Derartige Reaktionen laufen bei relativ geringen Gastemperaturen ab. Sie sind vergleichbar mit denen, die bei Glimmentladungen auftreten [45-47]. In allen Fällen ist dabei die Elektronentemperatur wesentlich höher als die Gastemperatur [48]. Letztere kann aus der Geschwindigkeit von auftretenden Folgereaktionen abgeschätzt werden. Für die Gasphasen-Reaktion von SF₄ mit H₂O (s. Tab. 4) liegt sie bei ca. 350 K [49]. Die beim Schaltvorgang auftretenden Funken haben eine durchschnittliche Dauer von ca. 3 μs, Lichtbögen von ca. 10-30 μs [50]. Bei unkontrollierten Prozessen kann die Lichtbogendauer auch mehrere Millisekunden betragen. Die Gastemperatur bei diesen hochenergetischen Entladungen beträgt einige 10000 K [48], so daß es im Bereich des Entladungskanals zu einer umfangreichen Fragmentierung von SF₆-Molekülen in einzelne Schwefel- und Fluoratome kommt [51], welche teilweise mit der Elektrodenoberfläche reagieren. Dies hat in der Gasphase ein Atomdefizit zur Folge, wodurch eine vollständige Rekombination zu SF₆-Molekülen nicht möglich ist und somit sekundäre Reaktionsprodukte wie SF₄ oder S₂F₂ entstehen [51]. Bei allen Entladungen haben Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff in der Gasphase einen großen Einfluß auf die Bildung sekundärer gasförmiger S_xO_yF_z-Produkte [52]. Die in Tabelle 4 dargestellten Reaktionen beziehen sich auf für GIS typische H₂O- und O₂-Konzentrationen (Verunreinigungen) zwischen 500-1000 ppmv [48]. Die Bildungsrate einzelner Gasspezies kann in Abhängigkeit von der Energie beschrieben werden [48, 52]. SOF₂ ist das häufigste Produkt sowohl bei Lichtbögen (~600 nmol/J) als auch bei Funken (~16 nmol/J) und bei Teilentladungen (~3 nmol/J). Es hydrolysiert zu einem geringen Teil (~0,03%) zu SO₂. Die Bildungsrate von SO₂F₂ ist bei Teilentladungen (~0,5 nmol/J) entscheidend größer als bei Lichtbögen (~0,03 nmol/J) oder Funken (~0,016 nmol/J). S₂F₁₀ wird bei Teilentladungen und Funken gebildet (~0,2 nmol/J), konnte aber bislang bei Lichtbögen nicht als Reaktionsprodukt gefunden werden. Ähnlich verhält sich die Bildung von SOF₄, das hauptsächlich bei Funken (~0,22 nmol/J) und Teilentladungen (~1 nmol/J) entsteht. Ebenso wie die Entladungsart hat auch die H₂O- und O₂-Konzentration bei Teilentladungen [45, 46, 53, 60-64] und bei Lichtbögen/Funken [52, 55-59, 63, 65-68] Einfluß auf die Bildung sekundärer Gasspezies.

Tabelle 4: Reaktionen unter SF₆-Atmosphäre in verschiedenen elektrischen Entladungen.**Reaktionen mit Elektronen aus Teilentladungen und Folgereaktionen mit Kontaminationen [45-48, 53, 54]:****Reaktionen mit Elektronen aus Lichtbögen/Funken [48, 51, 52]:**

1) Innerhalb des Entladungskanals:	<u>Zeitskala</u>
a) Totale F und S Separation:	$\sim 10^{-6}$ s
$SF_6 + \text{Lichtbogen/Funke} \rightarrow S + F \text{ Atome}$	
b) Rekombination oder Reaktionen mit anderen Radikalen:	$\sim 10^{-3}$ s – 100 s nach Entladung
$SF_{x-1} + F \rightarrow SF_x$	$x = 1-6$
$SF_{x+1} + O \rightarrow SOF_x + F$	$x = 0-4$
$SF_{x+1} + OH \rightarrow SOF_x + HF$	$x = 0-4$
$SOF_x + O^@ \rightarrow SO_2F_2$	$x = 0, 2$ (langsam)
$SF_5 + SF_5 \rightarrow S_2F_{10}$	
$2 SF_5 + O \rightarrow S_2OF_{10}$	
$M + F_x \rightarrow MF_x$	x abhängig vom Elektrodenmaterial M
2) Außerhalb des Entladungskanals (übriges Gasvolumen) [55-59]:	bis zu ~ 10000 s nach der Entladung
$SF_4 + H_2O \rightarrow SOF_2 + 2 HF$	$k = 1.8 \pm 0.9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$SOF_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2 HF$	$k = 1.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$SOF_2 + O \rightarrow SO_2F_2$	$k = 4.0 \pm 0.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$SF_4 + O_2^@ \rightarrow SOF_4 + O$	(langsam)
$SOF_4 + H_2O \rightarrow SO_2F_2 + 2 HF$	$k = 1.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$SF_2 + O_2^@ \rightarrow SO_2F_2 \text{ oder } SOF_2 + O$	(langsam)
$SF_5 + O \rightarrow SOF_4 + F$	$k = 2.0 \pm 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
[@] adsorbierter Sauerstoff von der Elektrodenoberfläche	

Bei Teilentladungen führt eine Erhöhung der H_2O -Konzentration zu einer erhöhten Bildungsrate von SOF_2 , SOF_4 , SO_2F_2 und HF . Die S_2F_{10} -Konzentration dagegen nimmt ab. Eine Erhöhung der O_2 -Konzentration um 1% vermindert bei Teilentladungen deutlich die SOF_2 - und S_2F_{10} -Produktion und läßt die Bildung von SO_2F_2 und SOF_4 ansteigen [61]. Bei Lichtbögen/Funken lassen sich die gleichen Effekte beobachten, nur mit dem Unterschied, daß bei einer O_2 -Konzentration von 1% die Abnahme der S_2F_{10} -Bildung weniger deutlich ist. Zusätzlich wird bei O_2 -Zugabe die Entstehung geringer Mengen S_2OF_{10} beobachtet [65]. Viele dieser Reaktionsprodukte sind schon in geringer Konzentration giftig und wirken z.T. sogar tödlich (S_2F_{10} , S_2OF_{10}). Wenn man bedenkt, daß diese mehratomigen Moleküle vermehrt bei Teilentladungen, also beim stationären Betrieb auftreten können und somit deren im Isoliergas vorhandene Konzentration nur schlecht beurteilt werden kann, ist ein exaktes und sicheres Arbeiten insbesondere beim Öffnen von GIS sehr wichtig. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren Untersuchungen über die Bildung dieser toxischen Gasspezies vermehrt durchgeführt worden [53, 56, 65, 66, 69-71]. Die hier zusammenfassend diskutierte umfangreiche Literatur zeigt, daß der Einfluß elektrischer Entladungen in einer GIS auf die Zusammensetzung der Gasphase gut untersucht ist. Hingegen sind die korrosiven Eigenschaften dieser Reaktionsprodukte [54, 72] und die Bildung von Ablagerungen auf den Elektroden zwar bekannt [73] (s. 2.1.3.), aber bislang nicht näher untersucht worden. Ein Zusammenhang zwischen der Bildung der Reaktionsprodukte und dem Ausmaß der Elektrodenkorrosion fehlt gänzlich.

2.2.5. Schädigungen und Auswirkungen auf den GIS-Betrieb

Die diversen elektrischen Entladungen können eine GIS nachhaltig schädigen. Die Elektroden- und Leiteroberflächen werden kurzfristig durch Funkeneinschläge oder Lichtbögen beim Schaltvorgang direkt angegriffen. Bei Kurzschlüssen mit länger stehenden Lichtbögen wird die homogene Oberflächenstruktur dieser Bauteile fast vollständig

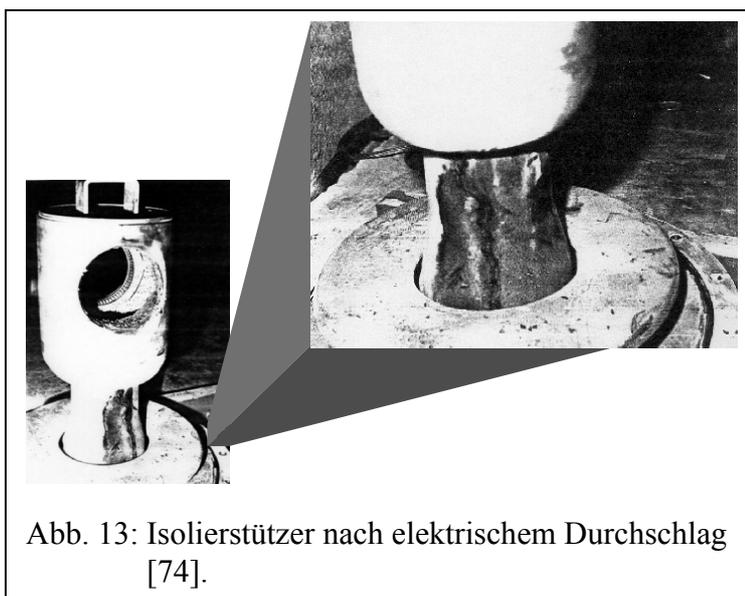


Abb. 13: Isolierstützer nach elektrischem Durchschlag [74].

zerstört (s. Abb. 1, Abschn. 2.1.3.), wodurch verstärkte Inhomogenitäten im elektrischen Feld

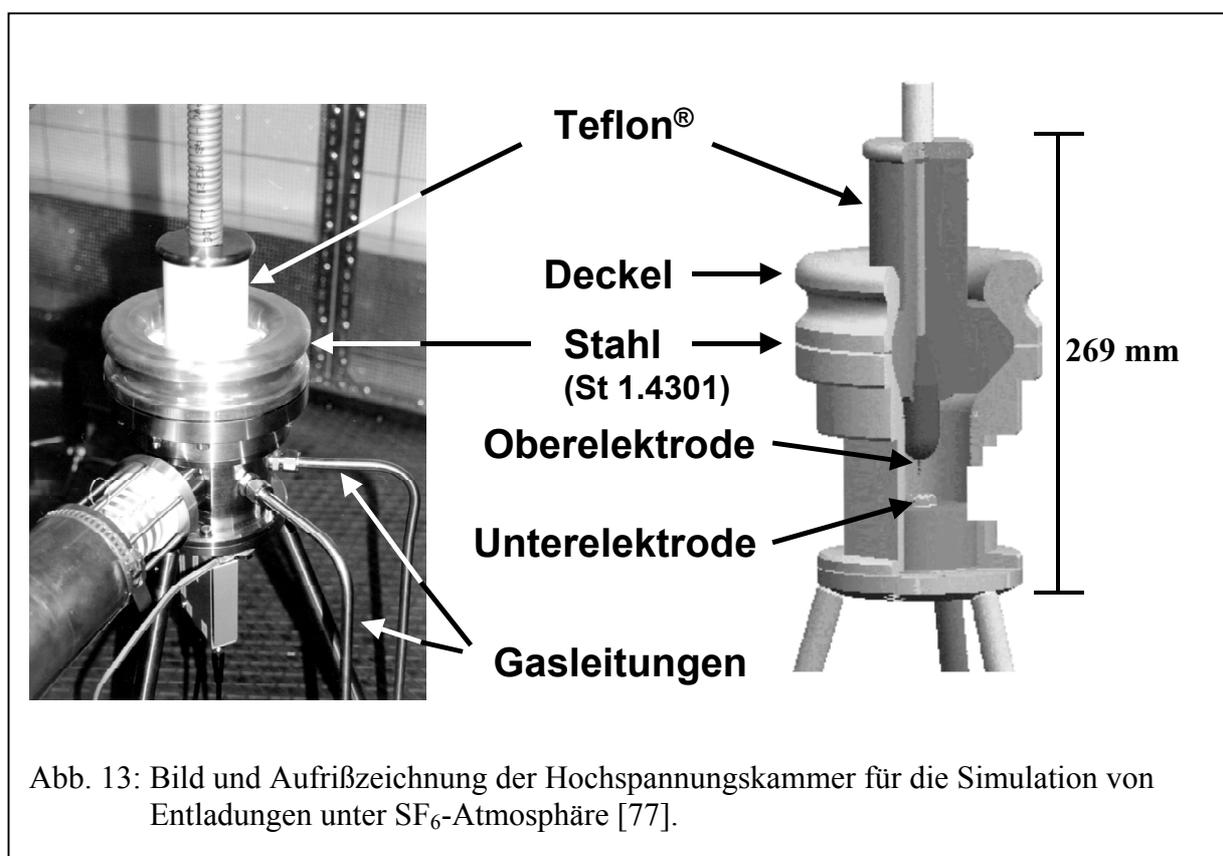
auftreten. Ein erneutes elektrisches Fehlverhalten mit bereits geschädigten Oberflächen ist daher um so wahrscheinlicher. Mit Fortschreiten der Betriebszeit verringert sich im Isoliergas durch die Bildung korrosiver Reaktionsprodukte sowie durch Lecks die SF₆-Dichte, was seine Löscheigenschaft herabsetzt. Des Weiteren bilden sich auf den Elektroden und Leitern Ablagerungen, die deren Leitfähigkeit herabsetzen. Isoliermaterialien, wie z.B. Isolierstützer (s. Abb. 13), können durch Wechselwirkung mit den reaktiven Gasspezies ihre Isoliereigenschaft verlieren, so daß elektrische Durchschläge auch zwischen Leiter und Gehäuse auftreten (Durchschlag gegen Erde). Durch diese Veränderungen in der festen Phase und in der Gasphase einer GIS kann deren Betriebsdauer erheblich eingeschränkt werden, und es entstehen zusätzliche Kosten durch kürzere Wartungs- und Reparaturintervalle. Um einen besseren Überblick über Ausmaß und Ursachen für den Ausfall einer GIS zu bekommen, werden alle zur Verfügung stehenden Daten von der Conférence Internationale des Grands Réseaux Electrique à Haute Tension (CIGRÉ) zentral gesammelt und ausgewertet [75]. Im Zeitraum von 1991-1995 wurden insgesamt 2155 GIS mit 13696 Trennschaltern von 80 Betreibern aus 30 Ländern in die Untersuchung aufgenommen. Dabei wurden 867 schwere Fehler, d.h. Ausfall infolge Kurzschluß, registriert, was einer durchschnittlichen Fehlerhäufigkeit von 0,75% pro Jahr entspricht. Die Bauteile, die die Ausfälle verursachten, waren am häufigsten die Schalter (51,5%), gefolgt von Unterbrechern (21,2%), Kontaktstellen (14,1%), Spannungstransformatoren (6,6%) und den Sammelschienen (6,5%). Die Gründe für dieses strukturelle Fehlverhalten konnten größtenteils (60,8%) auf die Auswirkungen unkontrollierter Entladungen zurückgeführt werden. Durchschläge zwischen den Elektroden (Schalter in „Aus“-Stellung!) ereigneten sich zu 15,1%, Durchschläge gegen Erde einerseits durch festes Material (Isolierungen) zu 18%, sowie andererseits durch das Isoliergas zu 15,3%. Auch die Ausfälle infolge von Teilentladungen mit 5,2% sind nicht zu vernachlässigen. Bei den anderen nicht-elektrischen Ursachen steht ein Verlust des SF₆-Gases mit 12,4% an erster Stelle. Der wirtschaftliche Schaden, der dabei entsteht, ist nicht unerheblich. Nach den Ausfällen mußten ca. 70% der Bauteile ersetzt werden, bei 40% der Störungen war eine sofortige Reparatur notwendig, was eine 35%ige Erhöhung der Wartungszyklen (bezogen auf einen Schalter) zur Folge hatte. Unter der Berücksichtigung, daß 5% aller GIS (≥ 200 kV) für durchschnittlich 13 Tage komplett ausgefallen sind, wird deutlich, wie wichtig substantielle Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Ursachen sind, die zum Ausfall einer GIS führen können. Dies gilt insbesondere für die noch weitgehend unbekanntenen Reaktionen mit den festen Materialien.

3. Entladungskammer

3.1. Aufbau

Für die experimentellen Untersuchungen korrosiver Ablagerungen auf Hochspannungselektroden in GIS war es notwendig, die Entladungen am ISAS modellhaft im Labormaßstab nachzubilden. Für diese Laborsimulation der Hochspannungsentladungen unter einer SF₆-Atmosphäre wurde eine vom Lehrstuhl für Hochspannungstechnik der Universität Dortmund in Kooperation mit dem ISAS entwickelte Entladungskammer eingesetzt (Abb. 13-15). Die Kammer wurde im Zusammenhang mit dem ISAS-internen „SF₆-Projekt“ (s. Einleitung, Abb. 1) konstruiert, welches als Schwerpunkte die Gas- und Materialanalytik unter dem Einfluß von elektrisch zersetztem SF₆ beinhaltete. Die Entwicklung der Kammer war in ihrer räumlichen und elektrotechnischen Erscheinung einerseits durch die labortechnischen Randbedingungen am ISAS, andererseits durch das Verhalten von SF₆ in GIS geprägt. Die Grundlage für eine störungsfreie und empfindliche Messung von Teilentladungen und Funken stellt ein kubusförmiger Faradaykäfig dar (2 x 2 x 2 m). Er umschließt die Entladungskammer und sämtliche elektrotechnischen Komponenten, wie z.B. Transformator, Widerstand und Kondensator. Mit diesen Komponenten läßt sich eine maximale Prüfwechselfspannung von 30 kV erzeugen. In der Kammer können je nach Elektroden- und Kondensatoranordnung sowohl Teil- als auch Funkenentladungen (0,15 und 1 J/Funke) erzeugt werden. Die Kathode und die Anode sind austauschbar und wurden für die Experimentalreihen aus verschiedenen Metallen angefertigt (Cu, Al, Ag, W, WCu (72:28 Gewichtsprozent)). Der SF₆-Druck in der Kammer ist kontinuierlich regelbar und kann über eine Gasversorgung außerhalb des Faradaykäfigs auf maximal 400 kPa gesteigert werden. Die Entladungskammer enthält im wesentlichen zwei senkrecht zueinander angeordnete Elektroden, die jeweils in einer aus Teflon[®] bestehenden Hochspannungsdurchführung eingebettet sind. Das Gehäuse der Kammer besteht aus einem schwefelfreien Spezialstahl (St 1.4301) mit folgender Zusammensetzung (Gew.%): 67 % Eisen, 18 % Chrom, 10 % Nickel und 5 % Kohlenstoff. An dem Stahlgehäuse sind Gasleitungen aus Edelstahl für die Evakuierung und Befüllung der Kammer mit Gasen angeflanscht (2 Stück. je 10 mm Ø, 1 Stück. 20 mm Ø, s. Abb. 13). Die Kammer ist über den Gaseinlaß mit mehreren Drehschieberpumpen verbunden, um durch mehrmaliges Abpumpen vor der Befüllung mit SF₆ gereinigt werden zu können. Als Isolationsgas wurde 99,90 %-iges SF₆ mit 0,02 ppm_v H₂O und 5 ppm_v O₂ verwendet. Der Feuchte- und Sauerstoffgehalt wurden am ISAS selbst mit einem Panametrics Moisture Detector, Series 35 und einem Panametrics Oxygen Analyser Delta F, Platinum Series, Panametrics Limited, Shannon, Ireland, gemes-

sen. Da aus analytischer Sicht meßbare Konzentrationen an Zersetzungsprodukten wünschenswert waren, wurde das Kammervolumen mit 350 ml relativ gering gehalten [76]. Der Gasauslaß ist wahlweise mit einem Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) und/oder einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) verbunden. Aufgrund der externen Gasversorgung, durch die der Kammerdruck ständig konstant gehalten wird, sind beide Analyseverfahren auch im Online-Verfahren einsetzbar. An der Unterseite der Kammer befinden sich Anschlüsse zur externen Messung der Teilentladungs- oder Funkenenergie mit Hilfe eines Oszillators. Durch die Verwendung eines PC mit integrierter Zählkarte können die elektrischen Impulse bei einer Funkenentladung auch für deren Zählung genutzt werden.



Für die kontrollierte Erzeugung von **Teilentladungen** wurden die Elektroden in der Entladungskammer in einer Spitze-Platte-Anordnung montiert (Abb. 14). Als Oberelektrode (Kathodenspitze) dienen für alle Teilentladungsexperimente vernickelte Nähnadeln. Das Material der Anodenplatte, welches als Probe für die Oberflächenanalysen verwendet wurde, konnte aufgrund einer speziellen Konstruktion variiert werden (s. 3.2.). Der für die Teilentladungsexperimente eingesetzte Schaltkreis besteht im wesentlichen aus drei Komponenten. Ein Prüftransformator erzeugt die benötigte Hochspannung (~ 5 kV), ein Schutzwiderstand ($R = 100$ k Ω) vor der Entladungskammer verhindert einen möglichen Kurzschlußstrom bei einem Durchschlag, und ein kapazitiver Teiler, bestehend aus einem Ober- (C_0) und einem Unter-

kondensator (C_U), dient zur Messung der Durchschlagsspannung U_M . Der Elektrodenabstand betrug bei allen Teilentladungsexperimenten 10 mm.

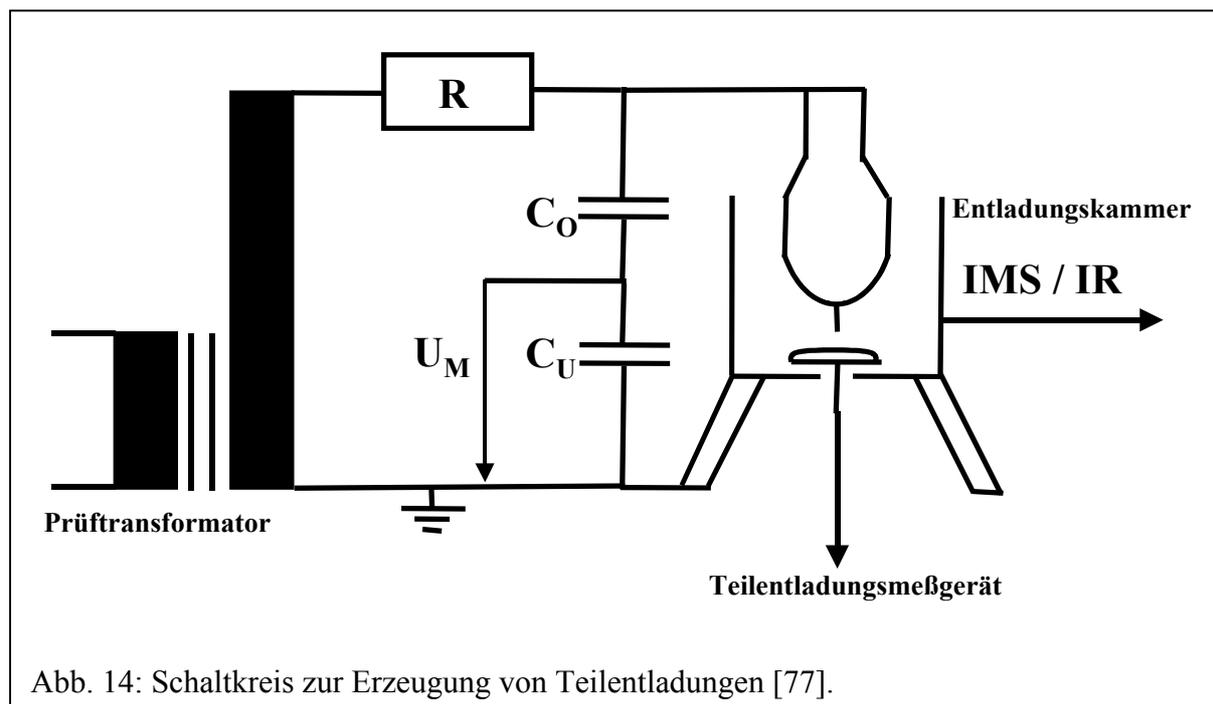


Abb. 14: Schaltkreis zur Erzeugung von Teilentladungen [77].

Zur Durchführung der **Funkenexperimente** waren einige Modifikationen im Schaltkreis notwendig. Bei dieser Art der Entladung fließen Ströme im kA-Bereich. Da dies aber nur in einer Zeitspanne einiger μs geschieht (hier ca. $\sim 5 \mu\text{s}$), konnten die Funken mittels eines hochspannungstauglichen Stoßkondensators C_S am besten realisiert werden (s. Abb. 15). Der Kondensator wird über einen Ladewiderstand R_L und eine Diode D aufgeladen, wobei die Entla-

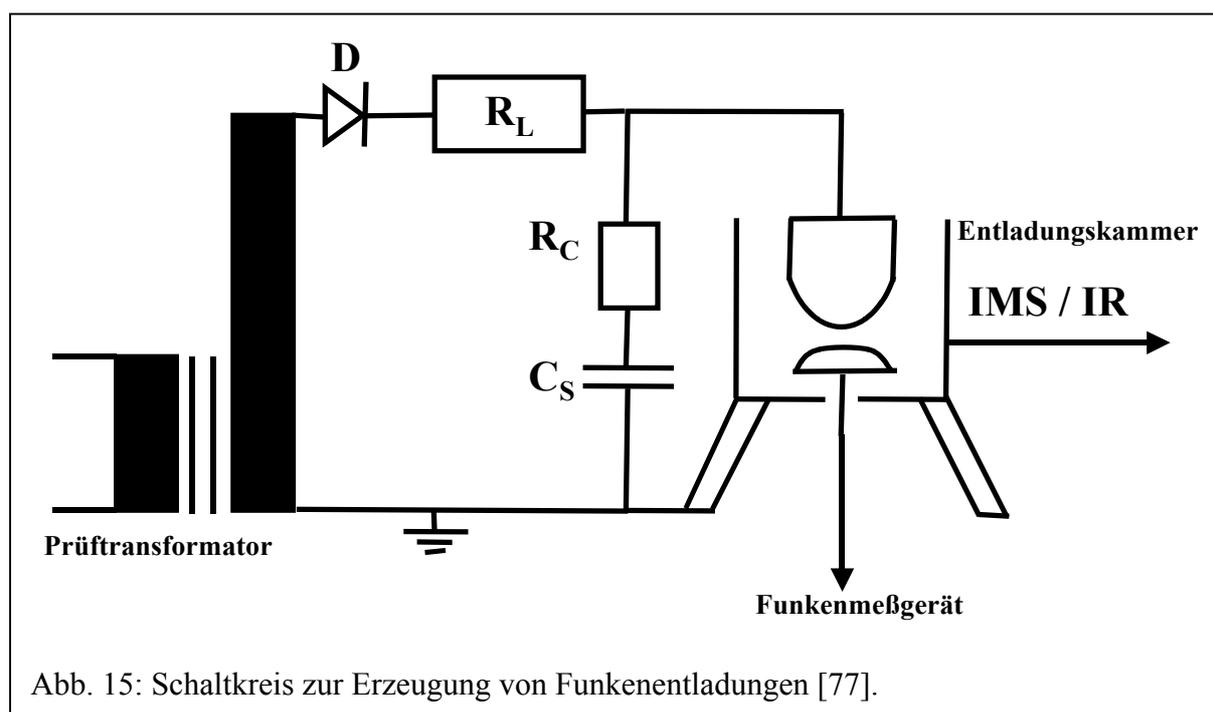
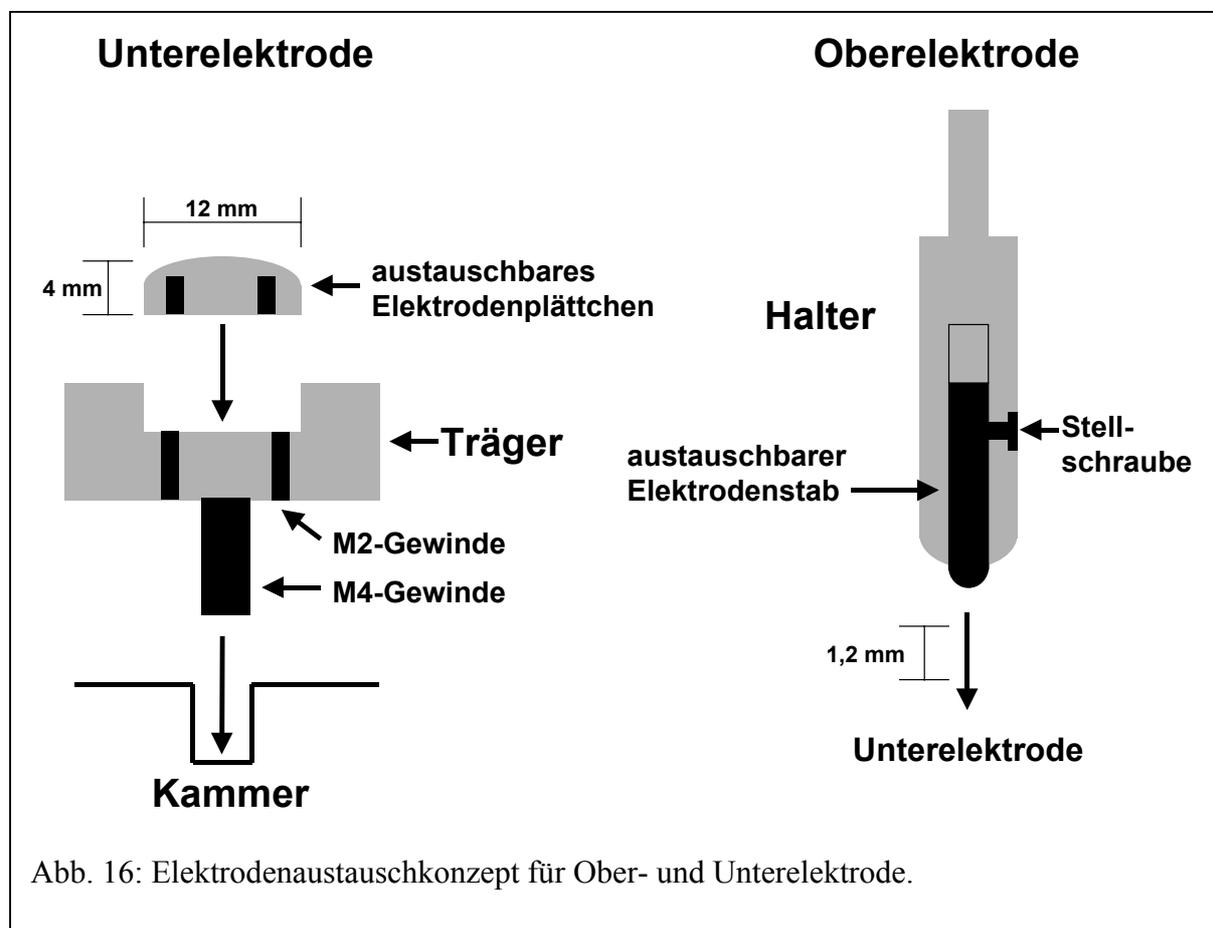


Abb. 15: Schaltkreis zur Erzeugung von Funkenentladungen [77].

dungskammer zum Kondensator parallel geschaltet wird. Der Elektrodenabstand bei den Funkenexperimenten betrug $1,20 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$. Überschreitet die Spannung den Wert der Durchschlagsspannung für diese Funkenstrecke, kommt es zu einer Funkenentladung. Die Energie der Funken ist dabei von der Kapazität des Kondensators abhängig. Durch die Verwendung eines Kondensators mit einer Kapazität von **1,2 nF** konnten Funken mit einer Energie von **0,15 J/Funke** erzeugt werden, mit einem Kondensator mit **10 nF** Funken mit **1 J/Funke**. Die Anodenplatte ist bei den Funkenexperimenten identisch mit der Platte für Teilentladungsexperimente. Die Oberelektrode mußte für die Funkenentladungen in eine Halbkugelform umgewandelt werden (s. 3.2.).

3.2. Entwicklung spezieller Elektroden aus verschiedenen Materialien

Für eine gute Vergleichbarkeit der Gas- und Materialanalysen war es zu Beginn der Experimentalreihen erforderlich, ein System zu entwickeln, welches eine Entnahme der geschädigten Elektrode (Probe) für die anschließenden Oberflächenanalysen nach jedem Experiment erlaubte (s. Abb. 16). Diese Operation ermöglichte die qualitativen und quantitativen Ergebnisse für Gas- und Oberflächenanalyse für ein und dasselbe Experiment zu kombinieren, und



somit Rückschlüsse auf das Ausmaß der Schädigungen zu ziehen. Bei der Entwicklung dieses Austauschsystems mußten elektrotechnische Aspekte, wie z.B. die Elektrodenform, und materialspezifische Anforderungen, wie z.B. die mechanische Festigkeit, berücksichtigt werden. Des weiteren mußten die Anodenplättchen, die später die zu analysierenden Proben darstellen würden, für die eingesetzten Oberflächenanalyseverfahren in Hinblick auf ihre Größe und Form für diese Methoden ohne jede weitere mechanische Behandlung geeignet sein. Für die Geräte der REM-EDX- und der XPS-Analysen war diese Forderung, bedingt durch ein variables Probeneintragssystem, nicht relevant, wohl aber für die SNMS. Deshalb wurden Größe und Form der Elektrodenplättchen exakt den Anforderungen des SNMS-Gerätes angepaßt und in einen Träger montiert. Der Elektrodenträger besitzt zwei Bohrungen, durch die das Elektrodenplättchen mit dem Träger fest verschraubt wird. Dabei wird das Plättchen so tief in den Träger versenkt, daß es zu keiner Außenkantenbildung im befunkten Bereich des Plättchens kommt. Zu diesem Zweck wurden die ursprünglich zylindrischen Plättchen an der Oberseite abgerundet, um es somit nicht zu Entladungen an den Rändern kommen zu lassen. Die Elektrodenträger wurde aus Kupfer und Aluminium, die Plättchen aus Kupfer, Aluminium, Silber, Wolfram und einer in der Hochspannungstechnik verbreiteten Legierung aus Wolfram und Kupfer (72:28) angefertigt. Bei Wolfram war es aufgrund seiner hohen Härte (92 nach Rockwell) nicht möglich, die Plättchen direkt in der gewünschten Form herzustellen. Wie sich später zeigte, war der zu analysierende Oberflächenbereich nie größer als 5 mm. So konnten für die Experimente mit Wolfram Aluminiumplättchen in der Mitte auf 6 mm aufgebohrt und mit einem zylindrischen Wolframkern versehen werden. Der Träger wurde in die untere Hälfte der Entladungskammer eingeschraubt, um bestmöglichen Kontakt mit dem Leiter herzustellen. Die Oberelektrode mußte für die Funkenexperimente ebenfalls modifiziert werden. Der ursprüngliche Halter für die Teilentladungsnadeln wurde zylindrisch auf 10 mm aufgebohrt. In diese Öffnung konnten nun zylindrische Stäbe eingeschoben und mittels einer Madschraube auf den gewünschten Abstand zur Unterelektrode fixiert werden. Die Stäbe wurden halbkugelförmig abgerundet und für die verschiedenen Experimentalreihen aus Kupfer, Aluminium und Silber hergestellt. Durch die Halbkugel-Platte-Anordnung wird der Ort des Funkendurchschlages eindeutig auf die Mitte der Unterelektrode festgelegt. Für die einzelnen Experimentalreihen wurden, so weit möglich, für Ober- und Unterelektrode die gleichen Materialien eingesetzt. Die Gründe hierfür sind einerseits eine möglichst ungestörte Feldgeometrie, und andererseits die Vermeidung einer Materialdurchmischung in der Entladungszone, wodurch die Entladungsauswirkungen nicht mehr materialspezifisch wären (s. Tabelle 5).

Tab. 5: Überblick über die Kombination der Elektroden Teile, die verwendeten Gasdrücke und die applizierten Funkenenergien bei den Experimentalreihen.

Experimentalreihe	Träger	Oberelektrode	Elektrodenplättchen	Funkenenergie und SF ₆ -Gasdruck
Funken				
„Cu“	Cu	Cu	Cu	1. 0,15 J/Funke / 250 kPa 2. 0,15 J/Funke / 300 kPa 3. 1 J/Funke / 250 kPa
„Al“	Al	Al	Al	1. 0,15 J/Funke / 250 kPa 2. 0,15 J/Funke / 300 kPa 3. 1 J/Funke / 250 kPa
„Ag“	Cu	Ag	Ag	1. 0,15 J/Funke / 250 kPa 2. 0,15 J/Funke / 300 kPa 3. 1 J/Funke / 250 kPa
„W“	Al	Al	Al mit W-Kern	1. 0,15 J/Funke / 250 kPa
„W/Cu (72:28)“	Cu	Cu	W/Cu (72:28)	1. 0,15 J/Funke / 250 kPa
Teilentladungen				
„Cu“	Cu	NiCr-Nadel	Cu	250 kPa
„Al“	Al	NiCr-Nadel	Al	250 kPa
„Ag“	Cu	NiCr-Nadel	Ag	250 kPa
„W“	Al	NiCr-Nadel	Al mit W-Kern	250 kPa
„W/Cu (72:28)“	Cu	NiCr-Nadel	W/Cu (72:28)	250 kPa

Die Anzahl der **Funken** variierte zwischen **600 und 12000 Funken**, wobei einige Experimente durch Passivierungserscheinungen in ihrer Funkenzahl begrenzt waren (s. Kap. 6). Bei den **Teilentladungsexperimenten** wurden je Material Expositionen von **einem Tag und 3 Tagen** vorgenommen; bei Aluminium zusätzlich über 5 Tage.

3.3. Durchführung der Experimente

Vor Beginn der Experimentalreihen wurden alle austauschbaren Elektrodenteile 30 min im Ultraschallbad mit bidestilliertem Wasser gereinigt und anschließend mit Ethanol gespült. Bis zum Start des Experiments lagerten alle Komponenten unter Vakuum in einem mit wasserfreiem Kupfersulfat gefüllten Exsikkator. Die anschließenden Experimente liefen immer nach dem in Tabelle 6 dargestellten Schema ab.

Tab. 6: Meßzyklus für die Entladungsexperimente.

Tätigkeit	Zeit
Neues Elektrodenplättchen einsetzen	ca. 5 min
Gegenelektrode reinigen	ca. 1 min
Elektrodenabstand bestimmen	ca. 5 min
Elektroden einsetzen und Kammer schließen	ca. 5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas spülen	1 min
Kammer evakuieren	5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas spülen	1 min
Kammer evakuieren	5 min
Kammer mit SF ₆ -Gas befüllen	1 min
Faraday-Käfig schließen	ca. 1 min
Funkenzähler aktivieren und Hochspannung anlegen	ca. 1 min
Zählung der Funkenentladungen	je nach Anzahl der Funken
Messung der Teilentladungszeit	je nach Dauer der Teilentladungszeit
Hochspannung herunterfahren und Funken- zähler deaktivieren	ca. 1 min
Öffnen des Faraday-Käfigs	ca. 1 min
Öffnen der Entladungskammer und Kontrolle der Dichtigkeit mit den Drucksensoren	ca. 1 min
IMS-Messung	ca. 45 min
IR-Messung	ca. 90 min
Kammer belüften	ca. 1 min
Kammerdeckel abnehmen	ca. 5 min

Die Bestimmung des Elektrodenabstandes erfolgte im ausgebauten Zustand mit einer speziell konstruierten Schieblehre (s. [77]). Während der Messungen wurden die Entladungsparameter bestimmt, aus denen dann die umgesetzte Energie berechnet werden konnte. Bei den **Teilentladungen** wurde die Ladungsmenge mit einem Ankopplungsvierpol, einem daran angeschlossenen Teilentladungsmeßgerät und einem Oszilloskop erfaßt [77]. Während der Messung der Teilentladungen entsteht auf dem Oszilloskopschirm ein zweidimensionaler Strom-Spannungs-Kurvenzug, eine sog. Lissajous-Figur, deren Größe proportional zur umgesetzten Ladungsmenge ist. Mit Hilfe der dabei anliegenden Wechselspannung läßt sich die umgesetzte Energie folgendermaßen berechnen:

$$E_{TE} = A \cdot C \cdot \frac{\Delta U_x}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta U_y}{\Delta y} \quad (\text{Gl. 4})$$

E_{TE} : Energie pro Spannungsperiode bis zum Ende der Entladung [J]; A: Fläche des Strom-Spannungskurvenzuges auf dem Oszilloskop [cm²]; C: Kapazität der integrierten Kondensatoren [nF]; $\Delta U_{x,y}$: Spannung pro Einheit auf dem Oszilloskopschirm [V]; $\Delta x,y$: Längeneinheit auf dem Oszilloskopschirm [cm]

Praktischerweise wurden die Einstellungen auf dem Oszillator so gewählt, daß die Längeneinheit auf dem Oszilloskopschirm genau 1 cm entsprach. Mit den Werten für die Kondensatoren wird aus Gl. 4:

$$E_{TE} = A \cdot 47 \text{ nF} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{\Delta U_x}{1 \text{ cm}} \cdot \frac{\Delta U_y}{1 \text{ cm}} \quad (\text{Gl.5})$$

Der Faktor 10^{-3} resultiert aus der Anordnung des Schutzwiderstandes.

Die Werte für ΔU_x und ΔU_y wurden bei jeder Messung von den Oszillatoreinstellungen übernommen. Die Fläche A des Strom-Spannungskurvenzuges konnte direkt auf dem Oszilloskopschirm abgelesen werden. Die Energie E_{TE} in Gl. 5 entspricht einer Spannungsperiode, d.h. für die Dauer einer Teilentladung. Bei einer Netzfrequenz von 50 Hz ergibt sich demnach für die Energie der umgesetzten Teilentladungen während der gesamten Meßzeit $E_{TE,G}$:

$$E_{TE,G} = 50 [\text{s}^{-1}] \cdot E_{TE} \cdot t \quad (\text{Gl.6})$$

t: Zeit [s]

Bei den **Funkenexperimenten** wurde die Anzahl der Funken durch die Kombination einer Impulszählkarte mit einem PC registriert. Durch eine SchwellenwertEinstellung an der Karte konnte gewährleistet werden, daß ausschließlich nur Entladungen ab einer genügend großen Energie gezählt wurden, so daß eventuell auftretende Teilentladungen nicht in die Zählrate eingingen. Die Durchschlagsspannung bei den Funkenentladungen konnte dabei gleichzeitig anhand eines angeschlossenen Oszillators bestimmt werden. Die Energie einer Funkenentladung ergibt sich dabei aus dem zeitlichen Leistungsverlauf der Entladung, welcher von der Kapazität des verwendeten Kondensators direkt abhängig ist. Allgemein gilt für die Berechnung der Energie:

$$E = \int P(t)dt = \int U(t) \cdot I(t)dt \quad (\text{Gl. 7})$$

P: Leistung, U: Spannung, I: Strom, t: Zeit

Für die Berechnung der Energie eines einzelnen Funkens wird das Integral durch eine Summation approximiert und mit der Schrittweite zwischen zwei aufeinander folgenden Spannungsmessungen multipliziert [44]:

$$E = \sum_{j=1}^n U_j \cdot I_j \cdot \Delta t \quad (\text{Gl. 8})$$

j: Meßwert, Δt : Schrittweite (μs -Bereich)

Aus den Leistungsverläufen der beiden Kondensatoren ergaben sich somit für eine Kapazität von 1,2 nF eine Energie von 0,15 J/Funke und für eine Kapazität von 10 nF eine Funkenenergie von 1 J/Funke. Weitere Details zur Bestimmung der Entladungsparameter sind unter [44, 77] beschrieben.

Zur Vermeidung einer zusätzlichen Kontamination durch Luftsauerstoff wurden die befunken Plättchen direkt nach der Exposition bis zum Beginn der Oberflächenanalysen wiederum in einem Exsikkator aufbewahrt.

4. Analysenmethoden

4.1. Auswahl der eingesetzten Analysenmethoden

Insbesondere für den Bereich der Materialwissenschaften sind in den letzten Jahrzehnten viele oberflächen- und tiefenprofilanalytische Verfahren entwickelt, verbessert und umfangreich beschrieben worden [78-80]. Die Untersuchung der Ablagerungen und Schädigungen auf den Elektrodenoberflächen, die beim Schaltvorgang oder im „stand-by“-Betrieb durch elektrische Entladungen entstehen können, erfordert Analyseverfahren, die sowohl qualitative und quantitative Ergebnisse liefern als auch durch deren Kombination Rückschlüsse auf Ursache/Wirkung-Beziehungen zulassen. Schwerpunkt dieser Untersuchungen sind dabei Analysen, die Informationen aus verschiedenen Tiefen und unterschiedlichen Bereichen auf der Oberfläche der Proben liefern. Dabei sollten die ersten Atomlagen (nm-Bereich) als auch tiefer gelegene Schichten (μm -Bereich) auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden können. Von der Oberfläche müssen visuelle Aufnahmen und Elementverteilungsanalysen im mm bis μm -Bereich lateral möglich sein. Des Weiteren ist es bei einer Kombination verschiedener Methoden notwendig, den Informationsgehalt jeder Probe bis vor den letzten Analysengang nahezu vollständig zu erhalten, d.h. zerstörungsfreie Verfahren solchen mit Materialabtrag voranstellen zu können. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien um solche handelt, deren Oberflächenstruktur und oberflächennahe Zusammensetzung von Probe zu Probe verschieden ist, sollten die Methoden auch möglichst topographie- und matrixunabhängig sein. Aus den genannten Gründen wurden für die Analysen in dieser Arbeit folgende Methoden eingesetzt: Rasterelektronenmikroskopie-Röntgenemissionsanalyse (REM-EDX), Röntgenphotoelektronenspektrometrie (XPS), Auger-Elektronenspektrometrie (AES) und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS). Mit REM-EDX können visuelle Aufnahmen von der Oberfläche sowie Durchschnitts- und Mikrobereichsanalysen der obersten Schicht bis zu Tiefen von einigen μm durchgeführt werden. Mit XPS erlangt man Informationen über Verteilung und chemische Bindungsverhältnisse der Elemente in den obersten Atomlagen (nm-Tiefe). Mit AES werden die Informationen aus diesem Tiefenbereich durch Fokussierung auf einzelne Mikrostrukturen ergänzt, und mit SNMS können Tiefenprofile im μm -Bereich aufgenommen werden. Durch die Entkopplung von Sputteremission und Ionisierung ist diese Methode, im Gegensatz zur Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), weitgehend matrixunabhängig. Die verwendeten Analyseverfahren erfüllen die analytischen Anforderungen und stellen aufgrund ihres umfangreichen Einsatzes „typische“ Methoden der Materialwissenschaft dar.

4.2. Rasterelektronenmikroskopie-Röntgenemissionsanalyse (REM-EDX)

Grundlagen und Anwendung

REM-EDX ist eine Verfahrenskombination, die hauptsächlich für morphologische und Mikrobereichsanalysen von anorganischen Oberflächen eingesetzt wird [81-83]. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) lassen sich glatte und raue Oberflächenbereiche abbilden. Die Bilder wirken dreidimensional und sind dank ihrer Ähnlichkeit zu lichtmikroskopischen Bildern leicht interpretierbar. Ein REM hat eine sehr hohe Auflösung (10nm-Bereich), so daß noch 10^5 -fache Vergrößerungen möglich sind. Die Methode arbeitet zerstörungsfrei ohne Materialabtrag. Es können viele verschiedene Feststoffproben untersucht werden: Metalle, Mineralien, Glas, Keramik, Kunststoffe und Textilien. Mikroskopische Einschlüsse und lokale Mikrostrukturen (Elektronik-Bauteile) sind ebenso analysierbar wie Korngrenzen und Diffusionsschichten. Zur Vorbereitung der Analysen ist in der Regel nur ein geringer präparativer Aufwand nötig. Lediglich bei nichtleitenden Proben müssen diese zur Vermeidung von störenden Aufladungserscheinungen mit einem dünnen Metallfilm (häufig Au) bedampft werden. REM-Bilder können problemlos auf ein fotografisches System übertragen (konventioneller Film) bzw. digital gespeichert werden (PC). Da bei der elektronischen Bilderzeugung neben Elektronen auch Röntgenstrahlen entstehen, werden diese mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) zur qualitativen und quantitativen Analyse verwendet.

Aufbau und Signalerzeugung

Im **REM** wird ein Elektronenstrahl zur Abbildung der Oberfläche eingesetzt. Die Primärelektronen (PE) werden aus einer Kathode (W, LaB₆) emittiert und mittels einer angelegten Hochspannung (~50 kV) stark beschleunigt. Mehrere elektromagnetische Linsen bündeln den Elektronenstrahl, so daß auf der Probenoberfläche ein Fokus von größenordnungsmäßig 10 nm entsteht (Abb. 17). Die PE werden beim Eindringen in die Probe elastisch und unelastisch gestreut. Dabei kann zwischen fünf verschiedenen Arten der Wechselwirkung unterschieden werden:

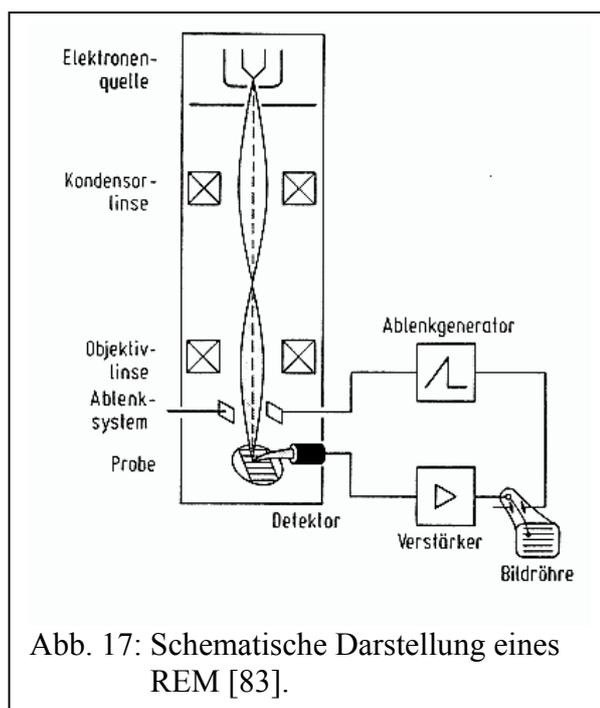


Abb. 17: Schematische Darstellung eines REM [83].

1. Die PE werden direkt von der Probenoberfläche in gleicher Richtung zurückgestreut, aus der sie eintreffen. Der Anteil dieser Rückstreuelektronen (RE) nimmt mit steigender Ordnungszahl der Probenelemente zu. Das Verhältnis von RE/PE wird als Rückstreukoeffizient bezeichnet. Die Austrittstiefen der RE liegen je nach Beschleunigungsspannung der PE und je nach Probenmaterial zwischen 0,05 und 6 μm .

2. Die PE werden innerhalb der oberen Atomlagen der Probenoberfläche unelastisch gestreut, indem sie mit den Valenzelektronen der Probenatome oder mit Elektronen des „Elektronengases“ bei metallischen Matrices wechselwirken. Infolge dieser Wechselwirkungen verlieren die PE bei jeder Kollision zwischen 10-100 eV, und aus der Probe treten Sekundärelektronen (SE) aus 5-50 nm Tiefe mit Energien kleiner 50 eV aus (elektronische Bilderzeugung s.u.). Die meisten PE, die nicht Prozeß 1 unterliegen, gehen diesen Prozeß ein.

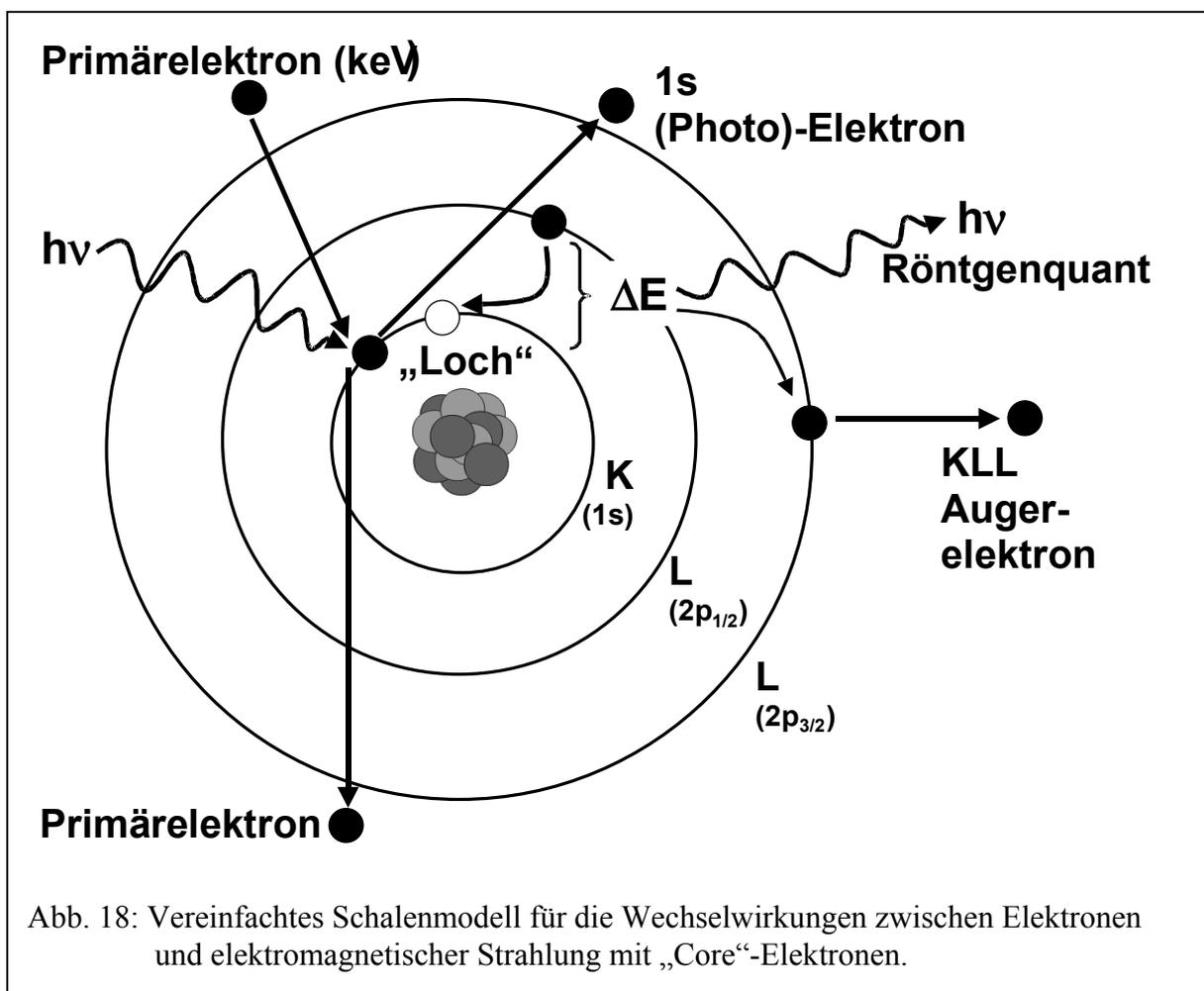
3. Die PE wechselwirken mit Elektronen aus inneren Schalen der Probenatome. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist geringer als die von Prozeß 2. Es werden Röntgenstrahlen frei, die das elementspezifische Linienspektrum der Probe erzeugen (s. u. EDX).

4. Die PE unterliegen der elastischen Rutherfordstreuung, d.h. sie werden durch das Coulombfeld der Atomkerne in ihrer Bewegungsrichtung lediglich abgelenkt, ohne dabei kinetische Energie zu verlieren. Im Gegensatz zu den RE aus Prozeß 1 verlassen diese Elektronen die Oberfläche weit gestreut von ihrem ursprünglichen Eintrittsort. Da grundsätzlich alle Elektronen, die die Probenoberfläche mit mehr als 50 eV verlassen als RE bezeichnet werden, tragen auch diese Elektronen zur RE-Ausbeute bei.

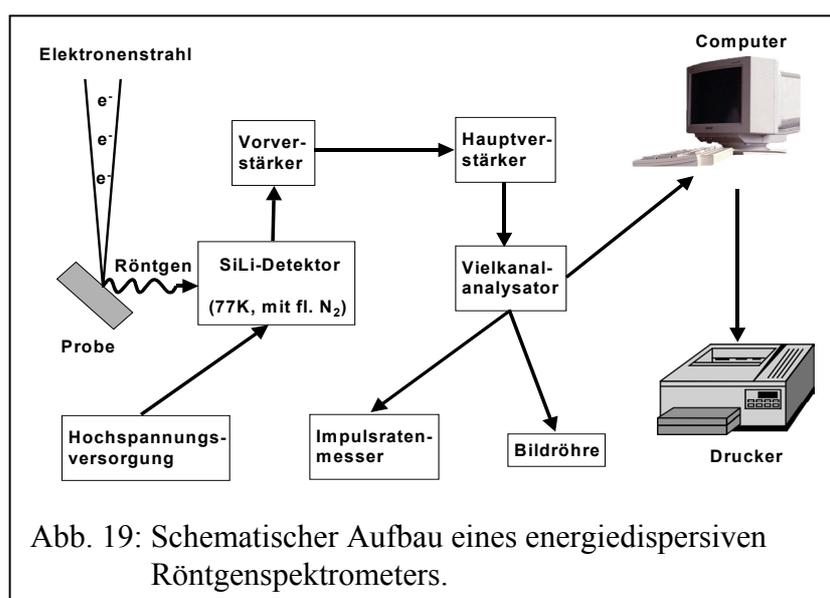
5. Die PE unterliegen der unelastischen Rutherfordstreuung (0,5-1 % aller PE), d.h. bei ihrer Annäherung an einen Atomkern werden sie „abgebremst“ und geben den größten Teil ihrer kinetischen Energie als Röntgenstrahlen ab. Diese Strahlung wird als Bremsstrahlung bezeichnet und erzeugt im Röntgenspektrum den Untergrund.

Die aus Prozeß 2 stammenden niederenergetischen SE erzeugen in einem Detektor (Szintillator-Photomultiplier-Anordnung) ein Signal, welches nach Verstärkung in einem Video-Verstärker zur Helligkeitssteuerung einer Bildröhre dient. Während das REM-Ablenkensystem, bestehend aus Ablenkspulen und einem Ablenkgenerator, den Elektronenstrahl zeilenförmig über die Oberfläche rastert, wird synchron zu diesem Prozeß die Bildröhre mit einem Elektronenstrahl abgetastet (Schreibstrahl). Bei chemisch homogenen Proben werden allein durch die unterschiedliche Winkelstellung der Oberflächenelemente unterschiedliche SE-Ströme detektiert, wobei die SE-Ausbeute von der Austrittstiefe abhängig ist. Insgesamt entstehen somit hellere und dunklere Punkte auf dem Bildschirm, die sich dann zum REM-Gesamtbild

formieren. Mit einem REM kann man eine Schärfentiefe bis zu $200\mu\text{m}$ (1000 mal mehr als beim Lichtmikroskop) und eine 10^1 - 10^5 fache Vergrößerung erreichen.



Bei der Wechselwirkung der PE mit den Atomen der Probe entstehen neben den SE auch Röntgenstrahlen (Prozeß 3, Abb. 18), deren Spektrum charakteristisch für jedes Element ist. Dadurch ist eine element-spezifische Analyse mit EDX möglich (s. Abb. 19). Eine wellenlängendispersive



Detektion mit Hilfe von Kristallen ist ebenfalls durchführbar, wird jedoch nur noch selten eingesetzt [84]. Die emittierte Röntgenstrahlung fällt direkt auf einen Halbleiterdetektor, typi-

scherweise einen SiLi-Kristall. Durch eindiffundiertes Li im Si-Grundmaterial besitzt dieser Detektor hochohmige Halbleiterzonen, in denen die einfallenden Röntgenquanten absorbiert werden und das Detektormaterial ionisieren:



Für einen Ionisierungsprozeß in Si ist eine Energie von 3,8 eV notwendig. Durch Division der Energie des einfallenden Röntgenquants durch 3,8 erhält man die maximal möglich Anzahl n der durch einen Quant bewirkten Ionisierungen. Mit Hilfe einer angelegten Hochspannung entsteht daraus ein Ladungsstoß, der zu einem Spannungsimpuls verstärkt wird. Die Impulse werden digitalisiert, in einen Vielkanalanalysator geleitet und dort je nach Impulshöhe (Energie = $n \cdot 3,8$ eV) einem Kanal zugeordnet. Die Impulsereignisse werden zusammengezählt (Intensität) und das so entstehende Spektrum z.B. auf einem Bildschirm graphisch dargestellt.

Quantifizierung

Bei dicken Proben (μm) ist die Intensität I_x der emittierten Strahlung eines Elementes X nur ansatzweise proportional zu seiner Konzentration c_x . Matrixeffekte spielen eine bedeutende Rolle und beeinflussen I_x durch drei maßgebliche Prozesse: Die Anregung von Röntgenstrahlen aller Elemente in der Probe, die Absorption von Röntgenstrahlen auf dem Weg zum Detektor und die sekundäre Anregung von Röntgenfluoreszenz. Zur Berücksichtigung dieser Matrixeinflüsse hat sich in den letzten Jahrzehnten das Fundamentalparameterverfahren durchgesetzt. Dabei wird I_x mit drei Faktoren korrigiert:

$$c_x = c_{x,\text{St}} \cdot (I_x / I_{\text{St}}) \cdot (I_e / I_{e,\text{St}}) \cdot F_Z \cdot F_A \cdot F_F \quad (\text{Gl. 10})$$

St = Standard; I_e = einfallender PE-Strom

F_Z steht für die Ordnungszahl-(Z)-Korrektur und beschreibt die gegenläufigen Effekte von Ionisierung durch Elektronen in „leichter“ Matrix und Rückstreuung von Elektronen in „schwerer“ Matrix; F_A ist ein Absorptions-(A)-Korrekturfaktor und berücksichtigt den absorbierten Anteil der Röntgenstrahlung in der Probe; F_F heißt Fluoreszenz-(F)-Korrekturfaktor und definiert die Verluste an primärer Röntgenstrahlung durch Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung. Alle Korrekturfaktoren basieren auf Intensitätsunterschieden zwischen der aus einer Probe und einem aus reinem Material bestehenden Standard emittierten Strahlung.

Um die Summe der Intensitäten aller in der Probe erzeugten Röntgenstrahlen zu erhalten, wird bei der **Z-Korrektur** die Röntgenemission über den Weg s , den ein Elektron mit der Energie E in der Probe zurücklegt, integriert. Dabei gilt zunächst für die Intensität der erzeugten Röntgenquanten des Elementes X:

$$dI_x = (N_x \cdot N_A \cdot \rho / M_y) \cdot Q_x(E) \cdot w \cdot ds \quad (\text{Gl. 11})$$

mit $(N_x \cdot N_A \cdot \rho / M_y) = \text{Anzahl der Atome X pro cm}^3$

$N_x = \text{Anzahl der x-Atome je Formeleinheit der Verbindung y}$; $N_A = \text{Avogadro-Zahl}$; $\rho = \text{Dichte}$; $M_y = \text{Molmasse von y}$; $Q_x(E) = \text{energieabhängiger Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung}$; $w = \text{Fluoreszenzausbeute}$.

Dabei beschreibt Q die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron ein Atom ionisiert und w die Wahrscheinlichkeit, daß dabei ein Röntgenquant (und kein Auger-Elektron, s. 4.4.) entsteht. Die Integration von Gl. 11 muß über den Weg des Elektrons in der Probe und alle seine Energien oberhalb der für die Röntgenemission relevanten Ionisierungsenergie erfolgen:

$$I_x = \int (dI_x / ds) ds = \int (dI_x / ds) / (dE / ds) dE \quad (\text{Gl. 12})$$

Gl. 11 in Gl. 12

eingesetzt ergibt:

$$I_x = \text{const.} \cdot c_x \cdot \int_{E_c}^{E_0} Q_x / (dE / ds) dE \quad (\text{Gl. 13})$$

$E_0 = \text{Einfallenergie}$; $E_c = \text{Ionisierungsenergie}$.

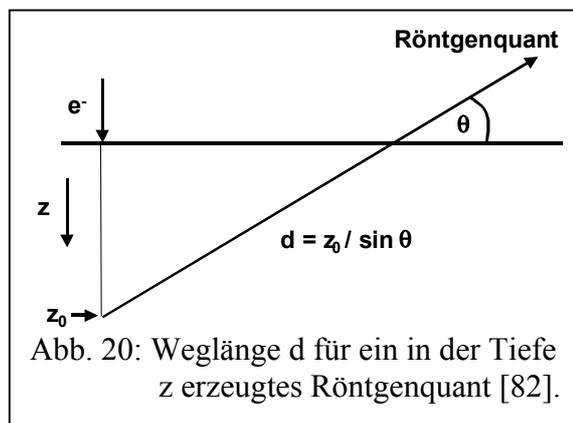
dE/ds beschreibt den Energieverlust des Elektrons auf dem Weg durch die Probe und ist von der Ordnungszahl Z – daher der Name Z -Korrektur – folgendermaßen abhängig [82]:

$$dE/ds = \text{const.} \cdot (1/E) \cdot (Z/M) \cdot \ln [E/(11,5 \cdot Z)] \quad (\text{Gl. 14})$$

$M = \text{Molmasse}$

Der mit Gl. 14 erfaßte Energieverlust infolge Anregung von Röntgenstrahlung berücksichtigt nicht den Effekt rückgestreuter PE (Prozeß 1 + 4); er kann jedoch durch Bestimmung des Rückstreuoeffizienten aus Probe und Standard erfaßt und in die Korrektur mit einbezogen werden.

Bei der **A-Korrektur** wird berücksichtigt, daß ein Teil der in der Probe erzeugten Röntgenquanten direkt in der Probe absorbiert



wird und nicht zum Detektor gelangt. Die Intensität I_γ der Röntgenstrahlen nimmt dabei exponentiell mit der Weglänge in der Matrix ab:

$$I_\gamma = I_{\gamma,0} \cdot \exp(-\mu d) \quad (\text{Gl. 15})$$

d = Weglänge; μ = linearer Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient hängt von der Energie der Röntgenstrahlen und von den Ordnungszahlen der Elemente in der Probe ab. Besitzen Röntgenquanten Energien, die gerade ausreichen, um Atomschalen zu ionisieren, steigt μ stark an. Für den Weg d in der Probe, den ein Röntgenquant durchläuft, gilt:

$$d = z_0 / \sin \theta \quad (\text{Gl. 16})$$

z_0 = Tiefe, in der das Röntgenquant erzeugt wird; θ = Austrittswinkel (s. Abb. 20).

Zur Ermittlung des Anteils der absorbierten Röntgenquanten $A(\mu)$ wird über das Verhältnis aus emittierten und insgesamt erzeugten Röntgenquanten N_x integriert:

$$A(\mu) = \frac{\int (dN_x / df) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho \cdot \sin \Theta}\right) \cdot t\right] df}{\int (dN_x / df) df} \quad (\text{Gl. 17})$$

mit Flächendichte $f = z \cdot \rho$

Die Selbstabsorption liefert i. allg. den größten Beitrag der Korrektur.

Die **F-Korrektur** beschreibt die sekundäre Anregung von Elementen durch Röntgenstrahlung, die dann ihrerseits Röntgenstrahlen geringerer Energie –Fluoreszenzstrahlung– emittieren. Dieser Prozeß findet dann statt, wenn die primär entstandene Röntgenstrahlung auf anregbare Atome trifft. So wird z.B. Fe- K_α -Strahlung durch Anregung von Cr- K_α -Strahlung geschwächt.

Bei modernen Geräten werden die Korrekturen je nach Art des Vielkanalanalysators automatisch durchgeführt. Für die quantitative Auswertung der REM-EDX-Daten dieser Arbeit stammt die Computersoftware mit den dazugehörigen Korrekturalgorithmen von der Firma Link (Link System, Oxford Instruments, High Wycombe).

Berechnung der Informationstiefe

Für die Berechnung der Informationstiefe sind zwei Effekte zu berücksichtigen. Einerseits muß zunächst die Eindringtiefe $z(E_{\text{ein}})$ der auf die Probenoberfläche auftreffenden Elektronen berechnet werden. Nach [85] gilt für die Eindringtiefe $z(E_{\text{ein}} [\mu\text{m}]$):

$$z(E_{\text{ein}}[\mu\text{m}]) \approx \frac{0,1}{\rho} \cdot E^{1,65} \quad (\text{Gl.18})$$

mit ρ = Dichte [g/cm^3]; E = Energie der Elektronen [keV].

Andererseits ist für die Informationstiefe entscheidend, ab welcher Tiefe die austretende Röntgenstrahlung nicht mehr durch Absorption geschwächt wird. Für diese Tiefe $z(R_{\text{aus}})$ gelte nach [85]:

$$z(R_{\text{aus}}[\mu\text{m}]) = \frac{1 \cdot 10^4}{\left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho\right) \cdot \frac{1}{\sin \Psi}} \quad (\text{Gl.19})$$

mit μ/ρ = Massenabsorptionskoeffizient [cm^2/g]; Ψ = Austrittswinkel der Röntgenstrahlung.

Bei dem verwendeten REM-EDX-Gerät beträgt der Austrittswinkel der Röntgenstrahlung (Winkel Probenoberfläche/Detektor) 40° . Der Elektroneneinfallswinkel Θ liegt bei 90° . Für die Ermittlung der resultierenden REM-Informationstiefe z_i , in der 99,9 % des zu analysierenden Elementes erfaßt werden, gilt nach [85]:

$$z_i(\mu\text{m}) = \frac{6,91}{\left(\frac{1}{z(E_{\text{ein}})} \cdot \frac{1}{\sin \Theta}\right) + \left(\frac{1}{z(R_{\text{aus}})}\right)} \quad (\text{Gl. 20})$$

mit Θ = Elektroneneinfallswinkel; $\sin \Theta = 1$

Die Berechnung der Informationstiefe wird in dieser Arbeit in Abschnitt 5.1. benötigt.

4.3. Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS)

Grundlagen und Anwendung

XPS ist eine der wichtigsten Methoden für die qualitative und quantitative Elementanalyse von Oberflächen. Sie wurde erstmals von Siegbahn et al. beschrieben [86] und wird hauptsächlich in Bereichen der Mikroelektronik, Metallurgie, Katalyseforschung und Korrosionswissenschaft eingesetzt. Die Abkürzung XPS, die hier verwendet wird, stammt aus der US-Literatur (X-ray Photoelectron Spectroscopy) und bedeutet die Messung der kinetischen

Energie von Elektronen, die eine Substanz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen emittiert [87]. Dieses Verhalten wird i. a. Photoeffekt genannt, da er die Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Photonen und Hüllenelektronen beschreibt. Demzufolge werden die emittierten Elektronen auch als Photoelektronen bezeichnet (s. Abb. 18). Deren Austrittstiefe beträgt nur einige Monolagen bis maximal 10 nm, wodurch die =XPS ein sehr oberflächensensitives Analyseverfahren ist. Ein weiterer wichtiger Vorteil der XPS ist neben der element-spezifischen Analyse die Möglichkeit zur Aufklärung des Bindungszustandes der Atome. Je nach chemischer Umgebung der Atome haben die aus ihnen austretenden Elektronen charakteristische Energien, so daß eine Unterscheidung der Bindungsformen in der Probe möglich ist (z.B. bei Sauerstoff das Vorliegen als Oxid, Hydroxid oder Carbonat). Dieser „chemical shift“ entsteht, wenn sich die Valenzelektronendichte beim Eingehen einer chemischen Bindung und somit das Potential aller anderen Elektronen im Atom ändert. Wird dann ein „Core“-Elektron herausgeschlagen, hat es aufgrund der veränderten Bindungsenergie auch eine abweichende kinetische Energie gegenüber einem Elektron, das aus dem Grundzustand eines Atoms emittiert wird. Bei steigendem Elektronenabstand zum Kern wird die Abweichung im „chemical shift“ geringer. Röntgenquanten mit der Energie $h\nu$ (z.B. Al-K $_{\alpha}$: 1486,6 eV), die die Probenoberfläche erreichen, wechselwirken mit Elektronen der Bindungsenergie E_b (z.B. C1s: 284 eV) nach dem Schema in Abb. 18. Die kinetische Energie der austretenden Elektronen E_{kin} ist dann:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{Gl. 21})$$

ϕ = Elektronen-Austrittsarbeit

Der resultierende Wert, in diesem Beispiel 1202,6 eV, wird meistens auf die E_b zurückgerechnet und so auch in der Literatur für das jeweilige Spektrum angegeben [88].

Aufbau und Signalerzeugung

Ein XPS-Gerät wird unter Ultrahochvakuum betrieben (10^{-3} - 10^{-5} Pa). Als Anregungsquelle dient eine Röntgenröhre (meistens mit W-Kathode und Al- und/oder Mg-Anode). Die austretenden Photoelektronen gelangen in der Regel durch ein elektrostatisches Linsensystem in einen hemisphärischen Analysator. Bei dem hier verwendeten Gerät der Firma Kratos (s. Abb. 21) passieren die weit gestreuten Photoelektronen zunächst eine magnetische Linse, die die Photoelektronen fokussiert, bevor sie in das elektrostatische Linsensystem gelangen. Dadurch wird die Anzahl der Elektronen, die den Energieanalysator erreichen, erhöht. Mit diesem Gerät kann eine maximale laterale Auflösung $\geq 30 \mu\text{m}$ erreicht werden. Vor dem Analysator

werden Elektronen verschiedener Energien zunächst um den Betrag einer variablen Gegenspannung auf eine Durchtrittsenergie E_{pass} zwischen typischerweise 20 und 100 eV abgebremst, um für Energieauflösungen ΔE im Bereich von Zehntel eV den Krümmungsradius des Analysators in konstruktiv vertretbaren Grenzen zu halten. Der Halbkugelanalysator besteht aus einer inneren und einer äußeren Hemisphäre mit unterschiedlichen Radien r_1 und r_2 , an denen unterschiedliche Spannungen V_1 und V_2 anliegen (s. Abb. 21). Treffen die Photoelektronen im Idealfall senkrecht und mittig ($r = r_0$) auf den Eintrittsspalt des Analysators, so kann deren Bahn (r_0, V_0) durch die Spannungen V_1 und V_2 so geregelt werden, daß sie den Analysator wieder senkrecht zur Austrittsebene verlassen. Dabei gelten folgende Zusammenhänge [78, 80, 89-91]:

$$E_{pass} = \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right)^{-1} \cdot e_0 \cdot (V_2 - V_1) \quad (\text{Gl. 22})$$

$$\Delta E = \frac{W}{r_0} \cdot E_{pass} \quad (\text{Gl. 23})$$

W = Breite des Eintrittsspalts am Analysator; e_0 = Elementarladung

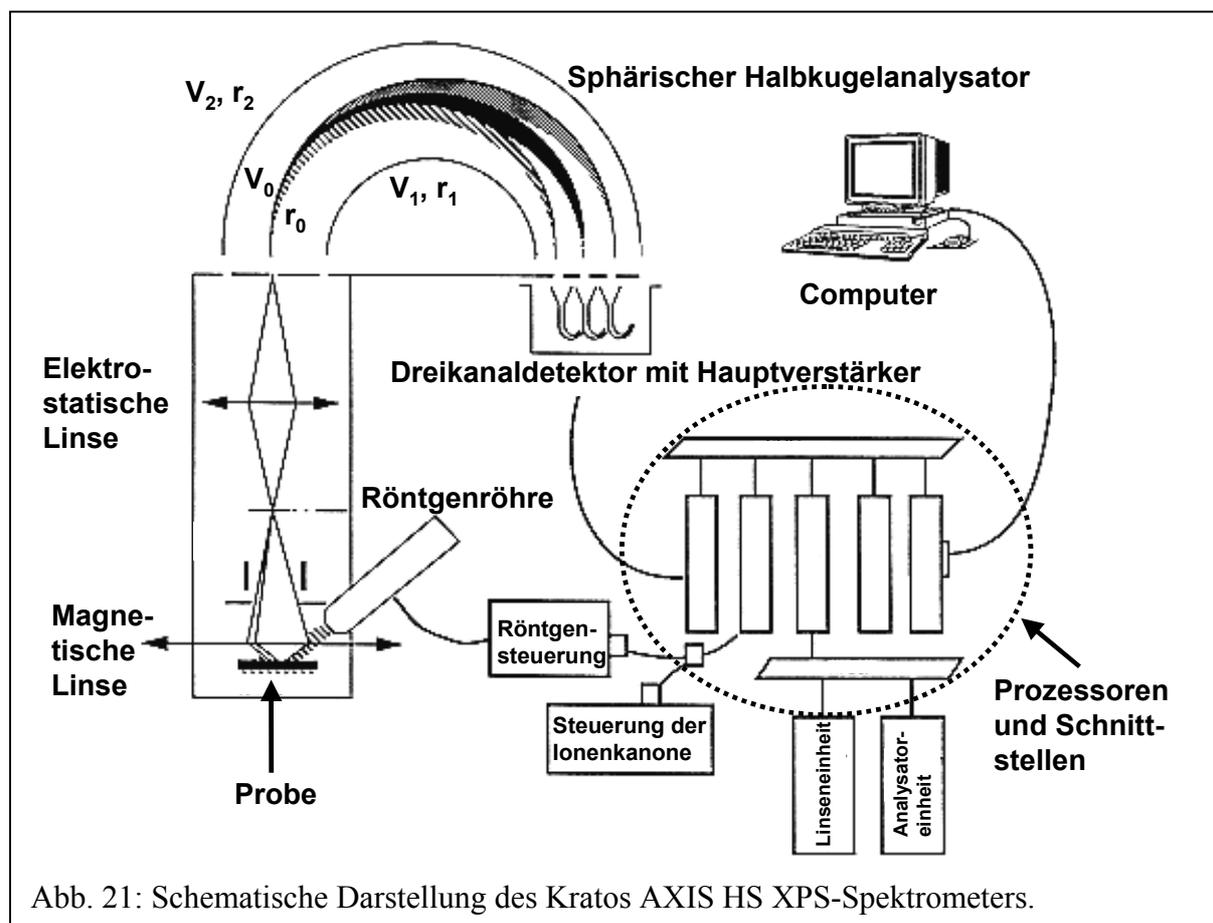


Abb. 21: Schematische Darstellung des Kratos AXIS HS XPS-Spektrometers.

Die austretenden Photoelektronen erzeugen beim Auftreffen auf die Oberfläche der Detektoren (sog. „Channeltrons“ beschichtet mit z.B. Ru_2O_3 , GaAs) weitere Elektronen, und durch Anlegen einer elektrischen Spannung (1-2 kV) entsteht eine Elektronen-Kaskade, so daß insgesamt ein meßbarer elektrischer Impuls detektiert werden kann. Im Spektrum erscheint dann die Zahl der emittierten Elektronen (counts) in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (E_{kin}) oder ihrer ursprünglichen Bindungsenergie (E_b). Neben den Photoelektronenlinien treten im XPS-Spektrum auch Auger-Linien auf. Diese stammen von Auger-Elektronen, die neben Röntgenquanten bei der Relaxation nach Strahlungsanregung entstehen können (s. Abb. 18). Dieser Effekt wird für eine weitere Analysenmethode eingesetzt (s. 4.4.).

Quantifizierung

Beim Quantifizieren von Photoelektronen sind alle Faktoren zu berücksichtigen, die einen Einfluß auf die Energie der Elektronen und die damit verbundene Signalerzeugung haben. Dabei gehen der photoelektrische Stoßquerschnitt (σ), der asymmetrische Emissionsfaktor (β), die durchschnittliche Atomdichte (N), die matrixabhängige freie Weglänge (λ_M), der Emissionswinkel (θ) und Gerätefaktoren (K) in die Berechnung mit ein [78]. Prinzipiell gibt es zwei Wege zur Quantifizierung eines XPS-Spektrums. Eine Möglichkeit besteht in der direkten Berechnung des jeweiligen Photoelektronenstroms in Abhängigkeit von der Austrittstiefe und vom Material. Diese Berechnung ist kompliziert und basiert auf umfangreichen Untersuchungen, in denen die einzelnen Parameter (σ , β ...) experimentell bestimmt werden müssen [92-94]. Wesentlich praktischer für den Anwender ist die Quantifizierung mittels relativer Empfindlichkeitsfaktoren, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde. Die Bestimmung dieser Faktoren erfolgt mittels reiner Referenzmaterialien, die am gleichen Spektrometer gemessen werden wie später die zu analysierenden Proben. Hat man solche Referenzspektren erstellt, dann gilt zunächst allgemein für das Verhältnis der an einem binären System AB gemessenen Probenintensitäten (I_A , I_B) zu den Standardintensitäten (I_A° , I_B°):

$$\frac{I_A / I_A^\circ}{I_B / I_B^\circ} = \left(\frac{\lambda_M(E_{\text{kin}}) \cdot \lambda_B(E_b)}{\lambda_M(E_b) \cdot \lambda_A(E_{\text{kin}})} \right) \cdot \left(\frac{R_B^\circ}{R_A^\circ} \right) \cdot \left(\frac{N_A \cdot N_B^\circ}{N_A^\circ \cdot N_B} \right) \quad (\text{Gl. 24})$$

R = Rauigkeitsfaktoren der Standards

Unter der vereinfachten Annahme, daß das Verhältnis der Atomdichten N in einem binären AB-System gleich dem seiner Molenbrüche X ist, geht Gl. 24 über in:

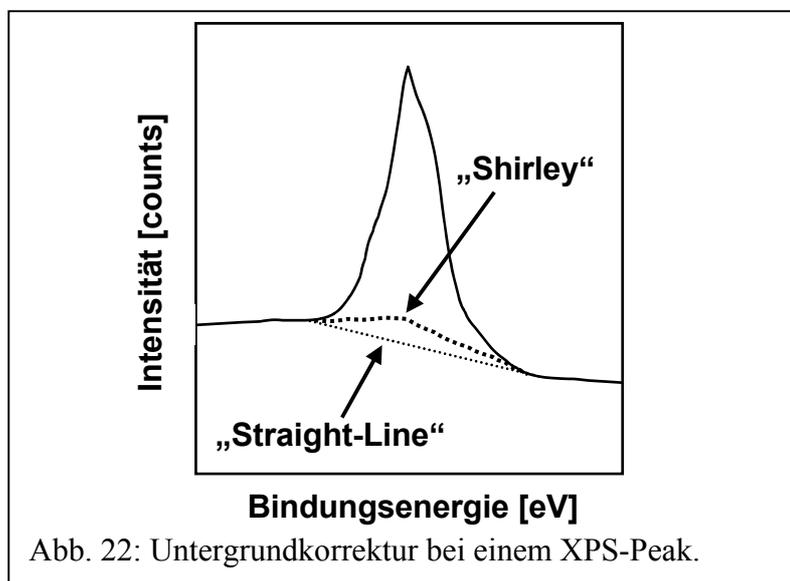
$$\frac{X_A}{X_B} = F_{AB} \cdot \frac{I_A / I_A^\circ}{I_B / I_B^\circ} \quad (\text{Gl. 25})$$

Der Faktor F beinhaltet zusammengefaßt die Matrixeffekte Rauigkeit und freie Weglänge. Das hier verwendete Spektrometer der Fa. Kratos wurde mit Standards gleicher Homogenität und Rauigkeit geeicht [95]. Zusätzlich beinhalten die von der Fa. Kratos ermittelten relativen Empfindlichkeitsfaktoren (E_r , bezogen auf $F_{1s} = 1,00$) den Einfluß des Stoßquerschnitts, der Transmission und der mittleren freien Weglänge, so daß für die quantitative Berechnung eines Elementes diese Faktoren bereits in den Standardintensitäten (I°) enthalten sind. Damit gilt für Atomsorte A:

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\circ}{\sum_i I_i / I_i^\circ} = \frac{I_A / E_{r,A}}{\sum_i I_i / E_{r,i}} \quad (\text{Gl. 26})$$

I_A = Intensität des Elementes A; I_A° = Intensität des Elementstandards A; $E_{r,A}$ = relativer Empfindlichkeitsfaktor für das Element A.

Mit dieser Formel wurden alle XPS-Ergebnisse quantifiziert. Die Abweichung gegenüber Gl. 24 und 25 durch fehlende Matrixeffekte ist relativ gering. Sie wird mit 10-20 % angegeben [96, 97], was für eine sensitive Oberflächenmethode und somit auch für diese Arbeit ausreichend ist. Die Intensität eines Elementes in einem XPS-Spektrum entspricht der Fläche unter dem Peak. Durch unterschiedliche Untergrundkorrekturen können dabei verschiedene Werte anfallen. Neben der stark vereinfachenden sog. „Straight-Line“-Korrektur stellt die hier verwendete Shirley-Korrektur die bessere Alternative, insbesondere für metallische Matrices, dar. Dabei wird die gemessene Peaklinie integriert (Summation aller Photoelektronen an jeder Stelle) und dem Untergrundverlauf neben dem Peak angeglichen (s. Abb. 22). Die Untergrundkorrektur nach Tougaard, die auf alle Matrices anwendbar ist, konnte aufgrund fehlender Parameter in der Computersoftware nicht durchgeführt werden (für eine detailliertere Diskussion über Untergrundkorrekturen s. [78]).



Die Untergrundkorrektur nach Shirley stellt die bessere Alternative, insbesondere für metallische Matrices, dar. Dabei wird die gemessene Peaklinie integriert (Summation aller Photoelektronen an jeder Stelle) und dem Untergrundverlauf neben dem Peak angeglichen (s. Abb. 22). Die Untergrundkorrektur nach Tougaard, die auf alle Matrices anwendbar ist, konnte aufgrund fehlender Parameter in der Computersoftware nicht durchgeführt werden (für eine detailliertere Diskussion über Untergrundkorrekturen s. [78]).

4.4. Auger-Elektronenspektrometrie (AES)

Grundlagen und Anwendungen

Die AES basiert auf einem 1923 von Pierre Auger entdeckten Effekt. Treffen Röntgenstrahlen ($h\nu$) oder hochenergetische Primärelektronen (keV) auf ein Atom, so wird dieses in einer inneren Schale ionisiert (Entstehung von Photoelektronen), und es entsteht kurzfristig ein „Elektronenloch“ auf dieser Schale. Das fehlende Elektron wird durch ein zweites Elektron einer energetisch höheren Schale ersetzt. Beim Auger-Prozeß wird die dabei freiwerdende Energie auf ein drittes Elektron übertragen, welches emittiert wird (s. Abb. 18). Derartige Auger-Elektronen besitzen Energien, die für das anfänglich ionisierte Atom charakteristisch sind. Die beim Schließen des „Elektronenlochs“ freiwerdende Energie kann alternativ in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt werden (s. REM-EDX). Die Emission von Auger-Elektronen und Röntgenquanten sind konkurrierende Prozesse, wobei für ein und dasselbe Niveau die Wahrscheinlichkeit einer strahlungslosen Auger-Emission mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Die Bezeichnung der Auger-Elektronen erfolgt in der Röntgennotation nach dem Schalenmodell. Auger-Übergänge sind in benachbarten Orbitalen aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung am häufigsten (z.B. KLL, s. Abb. 18).

Im Gegensatz zur XPS (laterale Auflösung im μm -Bereich) läßt sich die AES durch die Verwendung einer gut fokussierbaren Elektronenkanone als primäre Anregungsquelle gut zur oberflächennahen Mikrobereichsanalyse einsetzen. Sie eignet sich für die Untersuchung von Oberflächenbereichen bis zu einem minimalen Durchmesser von ca. 100 nm. Die Informationstiefe liegt zwischen 0,5 und 10 nm und entspricht der der XPS. Die AES wird häufig zur Analyse metallischer Werkstoffe eingesetzt. Nichtleitende Proben können aufgrund der Aufladung durch den Elektronenbeschuß in der Regel nicht gemessen werden. (Ausnahme hierzu s. [98, 99]).

Aufbau und Signalerzeugung

Der Aufbau eines Auger-Spektrometers ähnelt sehr stark dem einer XPS-Apparatur. Anstelle einer Röntgenröhre dient eine Elektronenkanone (häufig mit einem Wolframfilament) als Anregungsquelle. Ansonsten ist der Aufbau des hier verwendeten Augerspektrometers der Fa. Kratos identisch mit dem in Abb. 21 gezeigten. Die aus der Elektronenkanone austretenden Elektronen werden typischerweise auf Energien zwischen 5-10 keV beschleunigt und auf die Probe fokussiert. Als Detektionssystem für Auger-Elektronen wurde häufig ein zylindrischer Spiegelanalysator verwendet [80], der aber durch den sphärischen Halbkugelanalysator, wie

beim XPS, ersetzt worden ist. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn beide Methoden (XPS und AES) in einer Apparatur sind, was häufig der Fall ist. Darstellung und Auswertung der Ergebnisse sind in diesem Fall ähnlich wie bei der XPS [78, 80, 89-91]. Durch Kombination von XPS und AES mit Ionenquellen (z.B. Ar-Kanonen) können Oberflächenkontaminationen entfernt und Tiefenprofile (nm-Tiefen) aufgenommen werden. Für tiefenprofilanalytische Messungen an in dieser Arbeit untersuchten Proben (μm -Tiefen) wurde hingegen die leistungsstärkere SNMS-Methode (s. 3.5.) eingesetzt.

Aus Abb. 18 geht hervor, daß die kinetische Energie der Auger-Elektronen von mehreren „Core“-Prozessen abhängig ist. Für das Beispiel in Abb. 18 gilt:

$$E_{\text{kin, KLL}} = E_K - E_{L1} - E_{L2}^* \quad (\text{Gl. 27})$$

E_K ist die ursprüngliche Bindungsenergie des emittierenden Photoelektrons, E_{L1} die Bindungsenergie des Elektrons auf der inneren L –Schale, das das Elektronenloch auf der K-Schale schließt, und E_{L2}^* die Bindungsenergie des Elektrons auf der äußeren L-Schale L2. Der Stern (*) bedeutet, daß die Bindungsenergie des L2 Elektrons vom Grundzustand verschieden ist, da sich bei der Emission des Auger-Elektrons auf der L1-Schale ein Loch befindet, so daß die gesamte Elektronendichte im „Core“-Bereich anders ist als im Grundzustand. Die emittierten Auger-Elektronen durchlaufen den sphärischen Halbkugelanalysator und erzeugen, wie beim XPS, beim Erreichen der Channeltrons Elektronenkaskaden, die nach Verstärkung als Intensitäts- E_{kin} -Spektren aufgezeichnet werden. (Zur AES-Quantifizierung, die hier nicht angewandt wurde, s. [78]).

4.5. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

4.5.1. Methodenbeschreibung

Historische Entwicklung

Schon während der frühen Entwicklung der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) in den 60er Jahren wurden erste Versuche unternommen, auch die Neutralteilchen, die beim Primärionenbeschuß von Oberflächen hauptsächlich entstehen, durch Nachionisation der Analyse zugänglich zu machen und damit eine größere Matrixunabhängigkeit der Ionenausbeute zu erreichen. 1972 verwendeten Oechsner und Gerhard [100] ein induktiv gekoppeltes, Hochfrequenz-angeregtes Plasma gleichzeitig zur Erzeugung von Primärionen und als Elek-

tronenquelle zur Nachionisation von neutralen Teilchen. Das erste kommerzielle SNMS-Gerät mit Plasmanachionisation wurde 1986, das erste mit Elektronenstrahlnachionisation 1988 gebaut. Eine neue Variante stellt die Laser-SNMS dar. Dabei wird die Nachionisation durch Photonen aus Lasern mit resonanter oder nicht-resonanter Anregung durchgeführt.

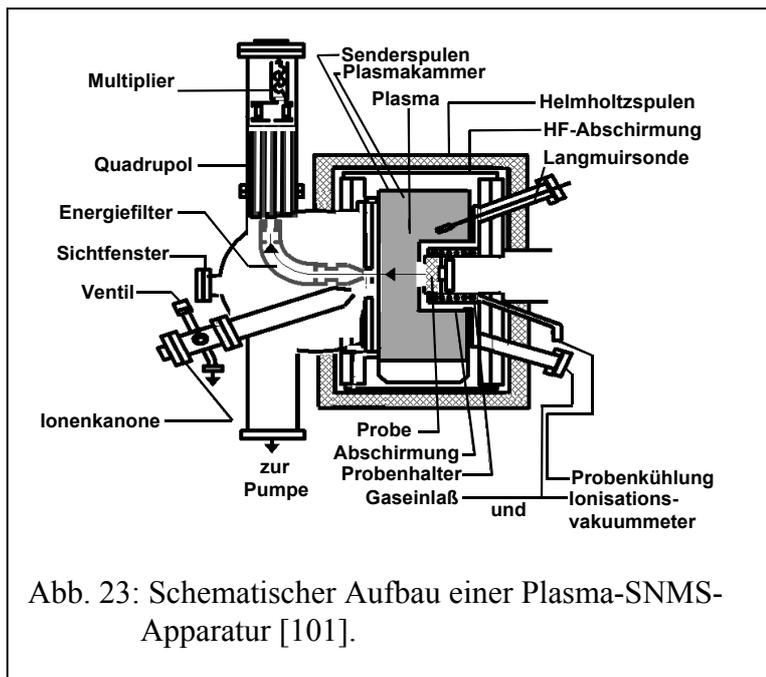
Grundlagen

SNMS ist die vierte in dieser Arbeit verwendete physikalische Analysenmethode zur Oberflächen- und Tiefenprofilanalytik von Festkörpern [79, 101, 102]. Die Oberflächen der zu analysierenden Proben werden mit Primärionen beschossen. Als Ionenquelle dient dabei häufig ein mit Argon betriebenes Niederdruck-HF-Plasma. Bei ausreichender Ionenenergie werden aus der Probenoberfläche Sekundärionen (SI, ca. 0,1 %) und überwiegend Sekundärneutralteilchen (SN, ca. 99,9 % Atome und Molekülbruchstücke) emittiert. Dieser Materialabtrag von der Oberfläche wird Sputtern genannt. Für eine massenselektierte Detektion müssen die SN nachionisiert werden. In der Plasma-SNMS erfolgt die partielle Nachionisation der SN durch Stöße mit den Plasmaelektronen, so daß das Plasma als Ionenquelle und auch als Ionisationsmedium dient. Bei der Laser-SNMS erfolgt die Ionenbildung aus SN durch Photoionisation. Durch die Entkopplung von Atomisierung und Ionisierung sind Matrixeffekte weitgehend ausgeschlossen, was eine vereinfachte Quantifizierung der Signalintensitäten zur Folge hat [103]. Das Nachweisvermögen der Plasma-SNMS liegt im $\mu\text{mol/mol}$ -Bereich, sie ist also um den Faktor 10-100 empfindlicher als XPS und AES. Die Sputterrate beträgt je nach Substrat einige 0,1-1 nm/s. Die dabei erzielte Tiefenauflösung kann aufgrund der relativ geringen Beschußenergie bis in den unteren nm-Bereich gesteigert werden; so ist es z.B. möglich, auf Glas 68 Si/W-Doppelschichten mit 3,6 nm Schichtdicke noch deutlich aufzulösen [104]. Es können sowohl leitfähige (Direktbeschußmodus, DBM [100]) als auch nicht leitfähige Proben (Hochfrequenzmodus, HFM [100]) analysiert werden, so daß die SNMS eine breitgestreute Anwendung findet [105-107]. Im Gegensatz zu REM-EDX, XPS und AES ist die Plasma-SNMS aufgrund des Materialabtrages nicht zerstörungsfrei und kann somit im Verlauf eines Analysenganges nur als finale Methode eingesetzt werden. Dies stellt bei der Kombination der o.g. Verfahren aber kein Problem dar, da die SNMS die einzige nicht zerstörungsfreie Methode ist. Ein weiterer prinzipieller Nachteil ist die geringe Ortsauflösung gegenüber den elektronenspektroskopischen Verfahren, da es nicht möglich ist, Primärionen aus einem Plasma ebenso zu bündeln wie einen Elektronenstrahl. Auch diese Beschränkung ist für die in dieser Arbeit analysierten Proben irrelevant, da der zu analysierende Bereich im mm-Bereich liegt (3 mm Maskendurchmesser). Diese Ausführungen zeigen, daß die Plasma-SNMS mit

ihrer guten Empfindlichkeit, dem Nachweisvermögen im ppm-Bereich und der hohen Tiefenauflösung für μm -dicke Schichten die ideale Ergänzung zu den o.g. elektronenspektroskopischen Verfahren darstellt.

Aufbau

Der Hauptbestandteil einer Plasma-SNMS-Apparatur ist die

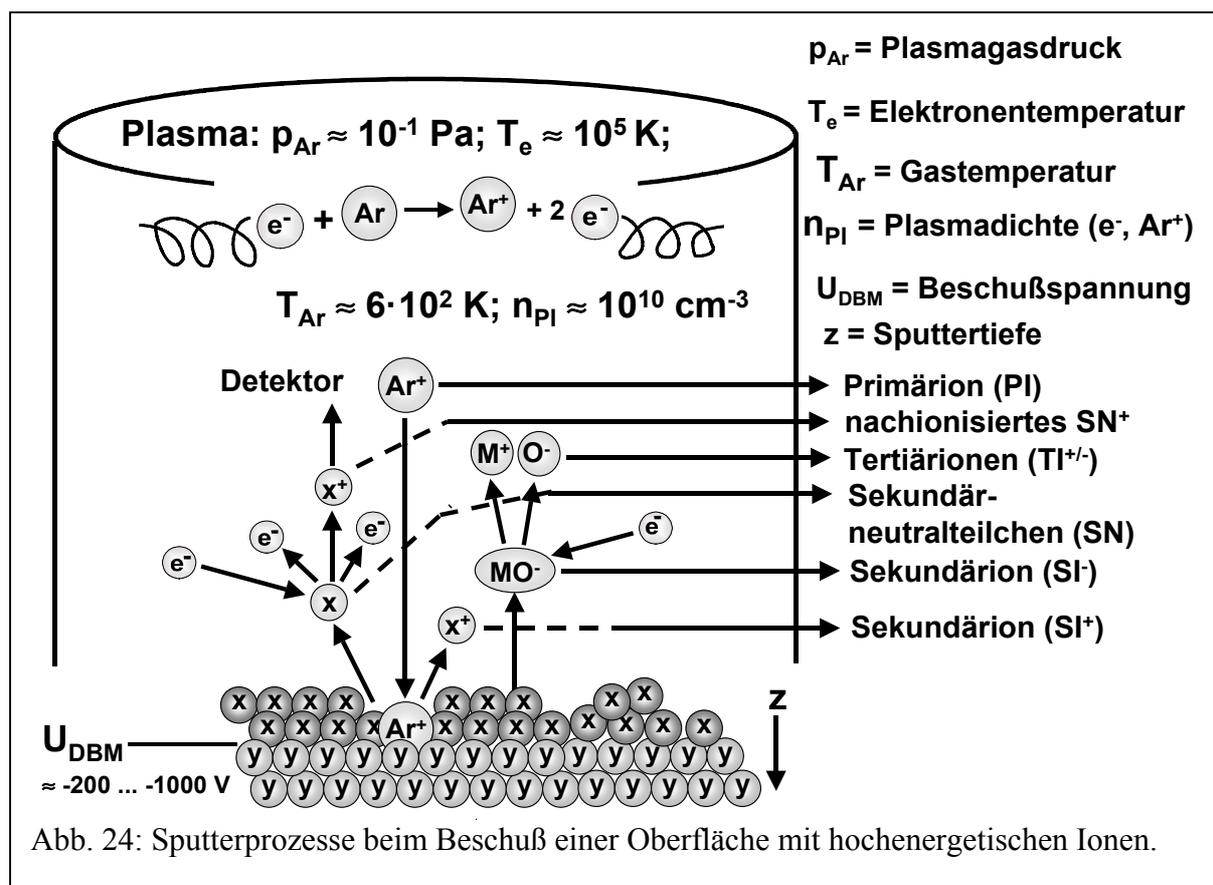


zylindrische Plasmakammer (Abb. 23). Sie besteht aus einem Keramikmantel mit einem Durchmesser von 15 cm. In der Kammer befindet sich das Plasmagas (Ar oder Kr) bei einem Betriebsdruck von ca. $4 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Probe wird in einen speziellen Probenträger montiert und über ein zweistufiges Vakuum-Transfersystem in die Kammer eingeschleust. Die für den kontinuierlichen Betrieb notwendige Hochfrequenzleistung ($v_{\text{HF}} = 27,12$ MHz) wird von einem externen HF-Sender über eine außen anliegende Spule induktiv in das Plasma eingekoppelt. Der Probenbereich wird kontinuierlich mit Wasser gekühlt. Gegenüber der Probe befindet sich die Austrittsöffnung für die Ionen. Sie werden zunächst elektrostatisch nach ihrer Energie getrennt und anschließend in einem Quadrupolfilter massenspektrometrisch separiert. Im darauffolgenden Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) prallen die Ionen zunächst auf eine Cu-Be-Konversions-Elektrode. Die dabei emittierten Elektronen werden durch Dynoden elektrisch zu einem Puls verstärkt, der je nach Schwellenwerteinstellung des nachgeschalteten Vorverstärkers gezählt oder unterdrückt wird. Die Einstellung bzw. Steuerung von Plasma, Ionenoptik, Quadrupol und SEV erfolgt durch eine Computersteuerung.

Sputtern

Bei der Plasma-SNMS erfolgt die Atomisierung und Ionisierung des Probenmaterials in zwei voneinander getrennten Schritten (Abb. 24). Durch Stöße mit den Plasmaelektronen werden ständig positive Plasmagasionen erzeugt. Durch Anlegen einer negativen Spannung an die Probe (200-1000 V) werden diese Primärionen auf die Probenoberfläche beschleunigt. Aufgrund ihrer kinetischen Energie vermögen sie in der Regel einzelne Atome oder teilweise

auch Moleküle aus der Oberfläche herauszuschlagen (Sputtern). Bei diesen Teilchen handelt es sich bei metallischen Matrices größtenteils um Sekundärneutralteilchen (SN) im elektronischen Grundzustand. Negative Sekundärionen (SI^-) werden wegen der geringen Elektronenaffinität und positive Sekundärionen (SI^+) aufgrund der ständigen Verfügbarkeit freier Elektronen im Elektronengas des Metalls nur geringfügig freigesetzt. Molekülbruchstücke werden z.B. aus Salzen oder Oxiden emittiert (Borate, CuO, TiO_2 ...). Ihr komplizierteres Emissionsverhalten ist Teil der aktuellen Forschung [108-111] und wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.



Die Nachionisation der SN erfolgt durch Wechselwirkung mit den Plasmaelektronen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist im wesentlichen abhängig von der SN-Emissionsrichtung, der mittleren SN-Verweildauer im Plasma, dem SN-Ionisationswirkungsquerschnitt, der Elektronentemperatur und der Plasmadichte. Insbesondere der Geometriefaktor (Austrittskegel der SN) und die geringe Verweildauer bewirken, daß nur ca. 0,1-1 % der das Plasma erreichenden SN in dem für die Detektion relevanten Plasmavolumen nachionisiert werden. Bei der Laser-SNMS kann dieser Anteil durch Verwendung von Hochleistungs-Lasern bis hin zur Sättigung (100 %) gesteigert werden [111].

Signalerzeugung

Nachionisierte SN gelangen nach dem Austritt aus der Plasmakammer in das Energiefilter (Abb. 23). Das Energiefilter (detaillierte Beschreibung s. [102]) besteht aus mehreren elektrostatischen Linsen. Seine Hauptaufgabe ist die Unterdrückung von Störsignalen aus dem Plasma. Es kann auch zur Aufnahme von Energieverteilungen, z.B. zwecks Aufklärung von speziellen Sputtermechanismen, dienen [112]. Zur Massenseparierung der Ionen wurde in dieser Arbeit ein Quadrupol-Massenfilter mit einer konstanten Auflösung von $\Delta M \leq 1$ Dalton (Da) eingesetzt. Durch Anlegen einer HF-Wechselspannung an die vier zylindrischen Stäbe des Quadrupols werden die Ionen auf Trajektorien gelenkt, die für eine bestimmte Spannung je nach Masse-Ladungsverhältnis (m/z) stabil sind. Die Anzahl der Ionen, die das gesamte Filtersystem passiert haben, beträgt am Quadrupolaustritt ca. 10^4 - $10^6/s$. Diese im Vergleich zur ursprünglichen Sputteremission von $\sim 10^{16}/s$ geringe Rate entspricht Strömen, die technisch nicht meßbar sind. Daher wird ein SEV mit einer vorgeschalteten planen Konversions-elektrode, aus einer Cu-Be-Legierung bestehend, eingesetzt. Beim Auftreffen der Ionen (einige keV) auf die Elektrode werden pro Ion ca. 2-3 Sekundärelektronen emittiert. Diese erzeugen durch Anlegen einer Spannung beim Auftreffen auf die darauffolgende Dynode wiederum Elektronen u.s.w. Die so erzeugte Elektronenlawine enthält nach Durchlaufen der Dynodenstrecke ($\sim 10^{-8}$ s) die 10^5 - 10^8 -fache Anzahl der ursprünglich auf die Konversionselektrode aufgetroffenen Ionen. Sie entspricht einem Puls, welcher je nach Schwellenwerteeinstellung des SEV gezählt wird oder nicht. Die Anzahl der Pulse pro Sekunde ist die Intensität [counts per second, cps] einer Ionensorte im Spektrum im Zeitintervall Δt .

Neben Energie- und Massenspektren können mit der SNMS sog. Tiefenprofile (TP) aufgenommen werden. Bei der Durchführung einer Tiefenprofilanalyse wird kontinuierlich der Intensitätsverlauf für ausgewählte Elemente bzw. deren Isotope in Abhängigkeit von der Sputterzeit verfolgt. Auf diese Weise erhält man ein Intensitäts-Zeit-Profil für das analysierte Probenvolumen. So können Schichtstrukturen z.B. von Keramiken, Gläsern und anderen technischen Werkstoffen analysiert werden. Um Informationen über die Dicke einzelner Schichten zu erhalten, muß das Intensitäts-Zeit-Spektrum in ein Intensitäts-Tiefen-Spektrum umgewandelt werden. Eine Möglichkeit, die Tiefe zu ermitteln, besteht im mechanischen Messen des Kraterprofils der gesputterten Probe nach Ablauf der Gesamtsputterzeit, was bei einer größeren Anzahl von Proben, so wie in dieser Arbeit, sehr zeitintensiv ist. Eine effizientere Alternative ist die Abschätzung der Tiefe mittels externer Kalibrierung mit probennahen Standards. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien handelt es sich um Metallkörper mit geringen Anteilen nichtmetallischer Schichten wechselnder Konzentrationen, wobei der

Metallanteil, über die gesamte Sputtertiefe betrachtet, klar dominiert. Zur Ermittlung der Tiefe wird daher die Sputterrata eines reinen Metallstandards durch mechanisches Messen des Kraterprofils ermittelt. Die Sputterrata des Standards kann dann auf für eine entsprechende Metallprobe übertragen werden, wobei der Standard selbstverständlich unter den gleichen instrumentellen Parametern gesputtert wird wie die Probe. Diese Art der Tiefenbestimmung ist für die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit ihrem metallischen Hauptbestandteil (≥ 90 %) für eine spätere Quantifizierung gut geeignet.

Quantifizierung

Typischerweise wird in einem Tiefenprofil der Intensitätsverlauf des häufigsten Isotops verfolgt. Die Gesamtzählrate I_x eines Elementes X beträgt nach Isotopenkorrektur:

$$I_x = \frac{I_i}{h_i} \quad (\text{Gl. 28})$$

h_i = Isotopenhäufigkeit; I_i = Zählrate für Isotop i des Elementes X

Wenn im folgenden von der Intensität gesprochen wird, ist dabei immer die isotopenkorrigierte Intensität I_x gemeint. Die wesentlichen Parameter, von denen I_x abhängt, sind die Anzahl einfallender Primärionen, die daraus resultierende Anzahl emittierter Teilchen X, die Nachionisationswahrscheinlichkeit der X-Teilchen im Plasma sowie Transmissions- und Geometriefaktoren. Diese Überlegungen führen zu folgendem Quantifizierungsansatz [102]:

$$I_x = \frac{j_p \cdot A_s}{e_0} \cdot Y_x \cdot W_x \cdot \alpha_x^0 \cdot T_x \quad (\text{Gl. 29})$$

$j_p \cdot A_s / e_0 = I_p$ = Ionenstromdichte; Y_x = Anzahl emittierter Teilchen X je Primärion;

W_x = Geometriefaktor; α_x^0 = Nachionisationswahrscheinlichkeit; T_x = Transmissions- und SEV-Faktor.

Gl. 29 bezieht sich primär auf monoatomare SN. Der Geometriefaktor W_x umfaßt diejenigen SN, die die gesputterte Oberfläche so verlassen, daß sie durch einen 30 mm langen und 5 mm breiten, wirksamen Plasmakanal in das Detektionssystem gelangen ($\sim 0,3$ %). Die Nachionisationswahrscheinlichkeit α_x^0 ist annähernd proportional zur mittleren Verweildauer der SN im Plasmakanal, der Plasmadichte und der Ionisationsratenkonstante. T_x beschreibt die Transmissionsverluste an SN auf ihrem Weg durch das Energiefilter (5-8 % [100]), den Qua-

drupolmassenfilter ($\sim 0,01\%$) und den SEV (einige 10 %). Die Parameter W_x , T_x und α_x^0 können zu einem absoluten Detektionsfaktor zusammengefaßt werden [100]:

$$D_x = W_x \cdot \alpha_x^0 \cdot T_x \quad (\text{Gl. 30})$$

D_x gibt den Anteil der insgesamt von der Probe je Zeiteinheit gesputterten Teilchen an, der auch schließlich nachgewiesen wird. Durch Einsetzen von Gl. 30 in Gl. 29 resultiert:

$$I_x = I_p \cdot Y_x \cdot D_x \quad (\text{Gl. 31})$$

Y_x stellt dabei den Anteil gesputterter atomarer X-SN-Teilchen am gesamten Teilchenfluß Y dar. Letzterer setzt sich zusammen aus atomaren SN-Teilchen, aus Molekülen und Ionen (s. Abb. 24). Bei metallischen Proben sind Molekülemissionen weitgehend auszuschließen ($<1\%$). Positive Sekundärionen (SI^+) haben eine zu geringe kinetische Energie ($\sim 1-10$ eV), um sich von der Probenoberfläche entfernen zu können. Negative Sekundärionen (SI^-) sind aufgrund der geringen Elektronegativität der Substratome ebenfalls zu vernachlässigen. Bei Metallproben mit nichtmetallischen Anteilen (z.B. bei dem hier verwendeten AlF_3 -Standard) kann der Anteil der Molekülemission (z.B. AIF) relevant werden. Daher wird bei solchen Proben das Molekülsignal neben dem atomaren Elementsignal aufgezeichnet, um somit die gesamte Ausbeute des Elementes zu erfassen (s. 4.8.). Bei den hier durchgeführten Messungen war die Ausbeute an molekularem AIF aber so gering ($\leq 1\%$), daß die entsprechenden Molekülsignale nicht in den später folgenden Bilanzierungen (s. insbesondere Kap. 7) berücksichtigt wurden. Wenn es sich um monoatomare SN handelt, kann der Molenbruch c_x des Elementes X („Konzentration“) in der Probenoberfläche seinem gesputterten Anteil Y_x am Gesamtfluß Y für alle Elemente $\sum c_i = 1$ annähernd gleichgesetzt werden:

$$c_x = \frac{Y_x}{Y} \text{ und } Y_x = c_x \cdot Y, \text{ mit } Y = \sum_{i=1}^n Y_i \quad (\text{Gl. 32})$$

$i = 1, 2, 3, \dots, X, \dots, n$ Elemente in der Probe

Daraus ergibt sich für die gemessene Intensität:

$$I_x = I_p \cdot c_x \cdot Y \cdot D_x \quad (\text{Gl. 33})$$

und für

$$c_x = \frac{Y_x}{Y} = \frac{Y_x}{\sum_{i=1}^n Y_i}$$

entsprechend Gl. 31:

$$c_x = \frac{I_x}{D_x} \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{D_i} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. 34})$$

Somit kann jeder Molenbruch c_i bei bekanntem D_i aus der gemessenen Intensität berechnet werden. D_x wird üblicherweise aus matrixnahen Standards ermittelt [113, 114]. Dabei wird D_x auf den Detektionsfaktor D_{ref} für ein Referenzmaterial bezogen, um Matrixeffekte auszuschließen. Unter gleichen apparativen Bedingungen (Probenspannung, Plasmapotential...) gilt dann für das Element X:

$$D_{\text{ref},x} \equiv \frac{D_x}{D_{\text{ref}}} = \frac{I_x}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{c_{\text{ref}}}{c_x} \Leftrightarrow c_x = \frac{I_x}{I_{\text{ref}}} \cdot \frac{c_{\text{ref}}}{D_{\text{ref},x}} \quad (\text{Gl. 35})$$

Dieser Quantifizierungsansatz, nach dem die Konzentrationsangaben (exakter Molenbrüche) in dieser Arbeit ermittelt wurden, liefert Ergebnisse mit Abweichungen kleiner als 10 % [102].

Die für die Bilanzierung (s. Kap. 7) notwendige Bestimmung der absoluten Elementgehalte an C, S, F und O im Elektrodenkörper wird folgendermaßen durchgeführt:

1. Integration der unter der Elementkurve liegenden Fläche (F_x) im SNMS-Tiefenprofil. Dabei ist die Element-Schichtdicke so definiert, daß in ihr noch mindestens 1 atom-% des betreffenden Elementes vorhanden sein muß (weitere Details zur SNMS-Quantifizierung Anhang Kap. 11). Für das Flächenintegral F_x gilt:

$$F_x = \int_0^z c_x dz \quad (\text{atom-\%}) \quad (\text{Gl. 36})$$

2. Bestimmung des Prozentsatzes p an gesputterten S-, F-, O- und C-Atomen an der gesamten Sputtermasse bis zur Tiefe z (s. auch Anhang Kap.11, Abb. 109):

$$p(\%) = \frac{F_x [\text{atom-\%} \cdot \mu\text{m}]}{100 \text{atom-\%} \cdot z(c_x) [\mu\text{m}]} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 37})$$

3. Bestimmung der gesamten Sputtermasse m_G aus dem SNMS-Maskenradius r , der Schichtdicke z und der Dichte ρ des Elektrodenmaterials:

$$m_G = \pi \cdot r^2 \cdot z \cdot \rho \quad (\text{Gl. 38})$$

4. Bestimmung der absoluten C-, S-, F- oder O-Masse m_x in der Probe:

$$m_x = \frac{p(\%) \cdot m_G}{100} \quad (\text{Gl. 39})$$

(s. Anhang Gl. 47-49)

5. Bestimmung der absoluten Stoffmenge (Molzahl) n_x :

$$n_x = \frac{m_x}{M} \quad (\text{Gl. 40})$$

Dieses Verfahren mittels Integration der Elementkurve im SNMS-Tiefenprofil ist aktuell die Methode mit der geringsten Fehlerwahrscheinlichkeit (ca. 30 %), wenn für die Quantifizierung der absoluten Element-Stoffmenge in der Sputtermasse relative Empfindlichkeitsfaktoren eingesetzt werden. Der gesamte Bereich der SNMS-Quantifizierung ist derzeit aktuelles Forschungsgebiet, um bessere Richtigkeiten zu erlangen. Daher war dieses Thema Schwerpunkt bei der letzten Konferenz der SNMS-Anwender im Jahr 2002.

4.5.2. Standards und Tiefenkalibrierung

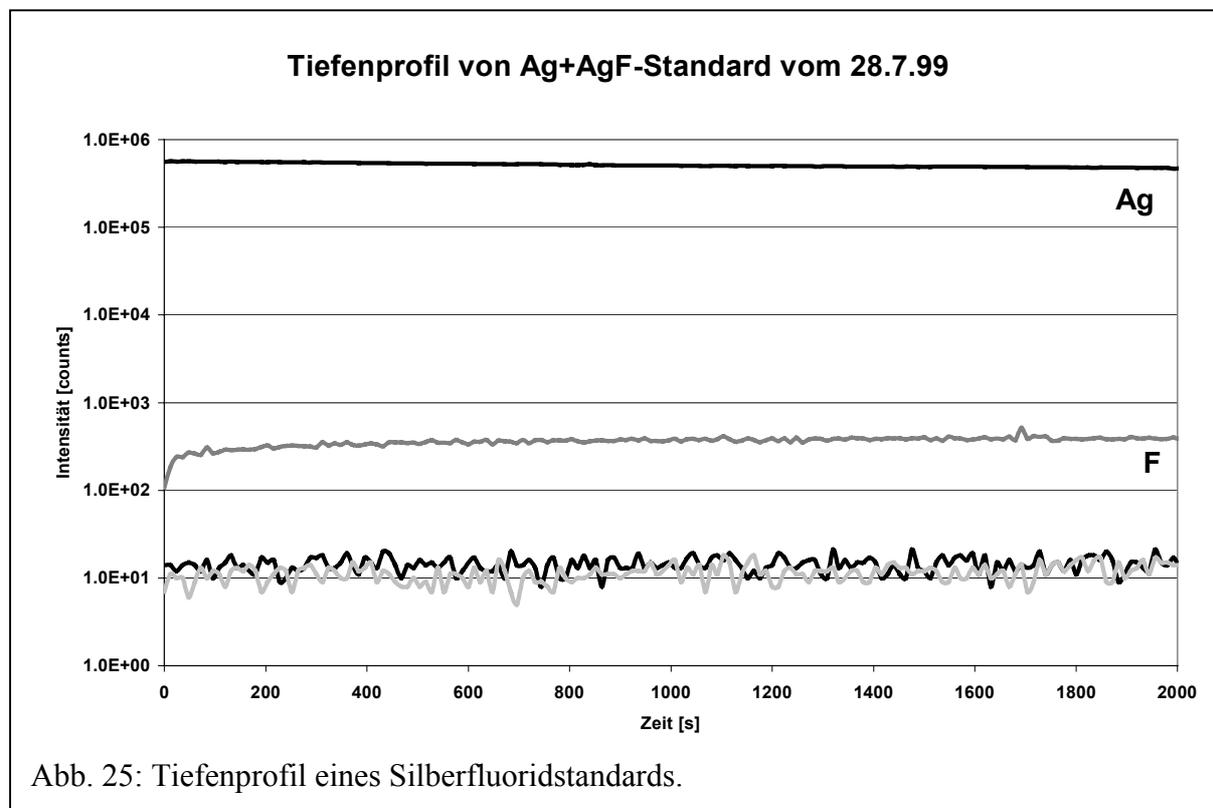
Während bei REM-EDX und XPS die Quantifizierung durch mathematische Verfahren und interne Standardisierung erfolgte (s. 3.2., 3.3.), mußten zur SNMS-Quantifizierung externe matrixnahe Standards verwendet werden. Zur Herstellung der SNMS-Standards wurden zunächst verschiedene Pulvermischungen mit genau definierten Mengen an Cu, Al und Ag mit bestimmten Anteilen an S, F und O erzeugt (s. Tabelle 7). Hierfür wurden die Metalle als Reinstpulver (> 99,0 %, Fa. Sigma, Deideshofen, Deutschland) mit Pulvern diverser Metallsulfide, Fluoride und Oxide (> 99,0 %, Fa. Sigma, Deideshofen, Deutschland), miteinander vermischt und anschließend 10 min maschinell in einem Plexiglas[®]-Zylinder geschüttelt. Aus den Pulvermischungen wurden dann mit Hilfe einer mechanischen Presse Preßlinge mit einem Durchmesser von 8 mm hergestellt. Bei dem Preßvorgang wurden 60 kN/cm² als Preßdruck und 30 sec als Preßdauer gewählt. Die Preßlinge wurden dann bis zur weiteren Verwendung in einem Exsikkator aufbewahrt.

Tab. 7: Pulverpreßlinge als SNMS-Standards.

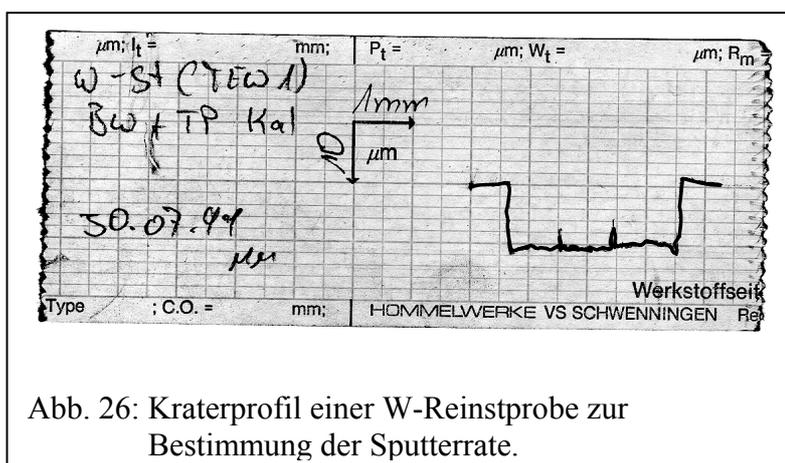
Nummer	Substanzen	Mengen (g)	atomares Metall/S, F, O- Verhältnis
1	Cu + CuS	1,8 + 0,2	14,53
2	Cu + Cu ₂ S	1,8 + 0,2	24,71
3	Cu + CuF ₂	1,8 + 0,2	7,69
4	Cu + CuS + CuF ₂	1,8 + 0,100 + 0,100	29,02 (S), 15,59 (F)
5	Cu + CuS + CuF ₂	1,8 + 0,133 + 0,066	21,84 (S), 23,36 (F)
6	Cu + CuS + CuF ₂	1,8 + 0,160 + 0,040	18,15 (S), 38,52 (F)
7	Cu + CuO	1,8 + 0,2	12,32
8	Al + Al ₂ S ₃	1,8 + 0,2	17,32
9	Al + AlF ₃	1,8 + 0,2	9,65
10	Al + AlF ₃ + Al ₂ S ₃	1,8 + 0,133 + 0,066	52,36 (S), 14,61 (F)
11	Al + AlF ₃ + Al ₂ S ₃	1,8 + 0,1 + 0,1	34,60 (S), 19,39 (F)
12	Al + AlF ₃ + Al ₂ S ₃	1,8 + 0,066 + 0,133	26,06 (S), 29,37 (F)
13	Al + Al ₂ O ₃	1,8 + 0,2	12,02
14	Ag + AgF	1,8 + 0,2	11,57
15	Ag + Ag ₂ S	1,8 + 0,2	22,67
16	Ag + AgF + Ag ₂ S	1,8 + 0,133 + 0,066	68,60 (S), 17,41 (F)
17	Ag + AgF + Ag ₂ S	1,8 + 0,1 + 0,1	45,34 (S), 23,20 (F)
18	Ag + AgF + Ag ₂ S	1,8 + 0,066 + 0,133	34,00 (S), 35,15 (F)
19	Ag + Ag ₂ O	1,8 + 0,2	21,35

Vor jeder SNMS-Messung einer Probe wurde ein Standard bis zu einem konstanten Metall/S-, Metall/F- oder Metall/O-Verhältnis gesputtert, um zunächst hydrolysierte Oberflächenschichten, wie sie z.B. bei Al₂S₃-haltigen Standards auftreten, zu entfernen, und dann aus den konstanten Elementintensitäten relative Empfindlichkeitsfaktoren für die darauffolgende Messung der Probe zu berechnen. Da die Plasmabedingungen bei der SNMS über einen längeren Zeitraum nicht konstant gehalten werden können, unterliegen auch die aus den Standards ermittelten relativen Empfindlichkeitsfaktoren diesen Schwankungen, so daß aus Messungen an einem Standard keine Faktoren für die einzelnen Elemente für alle Proben angegeben werden können. Beispielhaft sei an dieser Stelle die Ermittlung des relativen Empfindlichkeitsfaktors für eine Silberprobe gegeben (Abb. 25). Der eingesetzte Standard Nr. 14 hat ein atomares Ag/F-Verhältnis von 11,57. Von 1000 s Sputterzeit an ist das Intensitätsverhältnis im Standard

für $\text{Ag}/\text{F} = 1361$. Der daraus resultierende relative Empfindlichkeitsfaktor für Fluor in Silber, $D_{\text{Ag,F}}$, beträgt demnach definitionsgemäß $8,5 \cdot 10^{-3}$ (s. Gl. 35). Mit diesem Faktor kann nun der Fluorgehalt in einer Silberprobe gemäß Gl. 34 (s. 4.5.1.) in Atomprozenten angegeben werden.



Für die Ermittlung der Sputterraten der verschiedenen Materialien wurden jeweils drei Reinstproben unter den denselben Beschußbedingungen wie die den Entladungen ausgesetzten Proben, in einer genau definierten Zeitspanne gesputtert. Die aus dieser Behandlung



resultierenden Krater wurden mit einem mechanischen Profilometer (HOMMEL TESTER T6D) vermessen (s. Abb. 26). Aus der Kratertiefe und der dafür benötigten Zeit konnten dann für alle Materialien die individuellen Sputterraten bestimmt werden (s. Tabelle 8).

Tab. 8: SNMS-Sputterraten der Elektrodenmaterialien bei 500 V Beschußspannung.

Material	Reinheit [%]	Durchschnittliche Sputterrate [nm/s]
Cu	> 99,0	1,76 ± 0,08
Al	> 99,0	1,30 ± 0,07
Ag	> 99,0	3,70 ± 0,22
W	> 99,0	0,46 ± 0,04
WCu (72:28)	-	0,88 ± 0,06

4.6. Die Anwendung des Multimethodenkonzeptes

Bei der Auswahl der Analysemethoden und ihrer Reihenfolge im Analysengang stand sowohl eine Maximierung der Informationen über die untersuchten Probenkörper als auch die Gewinnung von analytischen Daten von der Probenoberfläche bis zur letzten μm -tiefen Oberflächenabtragung im Vordergrund. Um dies zu gewährleisten, mußten Methoden herangezogen werden, deren analytische Aussagen durch die Kombination mit den Ergebnissen der jeweils anderen Methoden Rückschlüsse auf den Mechanismus der Schädigung der Elektroden erlaubte. Dabei durften die im Analysengang zuerst eingesetzten Methoden die Probenoberfläche nicht zerstören. Aus diesen Gründen wurde in folgender Weise vorgegangen:

1. Rasterelektronenmikroskopie-Energiedispersive Röntgenemissionsanalyse (REM-EDX):

Am REM-EDX wurden zuerst von einigen Proben aus verschiedenen Materialien Bilder aufgenommen. Diese Betrachtung der Oberflächenmorphologie umfaßte sowohl die gesamte Entladungsfläche als auch einzelne Krater (s. z.B. Kap. 6.1.3.). Vom gesamten korrodierten Bereich als auch von den Mikrobereichen wurden anschließend quantifizierbare Elementanalysen mit einer Informationstiefe von 1-2 μm gemacht. Da die Methode mit einem Elektronenstrahl als Anregungsquelle arbeitet, ist sie weitgehend zerstörungsfrei und verändert während der Analysen den Informationsgehalt der Proben nicht.

2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS):

Bei den darauffolgenden XPS-Analysen wurde bei allen Proben die elementare Zusammensetzung der obersten Schicht (einige nm) untersucht und quantifiziert. Bei der Auswertung der XPS-Spektren konnten zusätzlich Erkenntnisse über die chemischen Bindungsverhältnisse der obersten Atomlagen erlangt werden. Durch die Verwendung von Röntgenstrahlen als Anre-

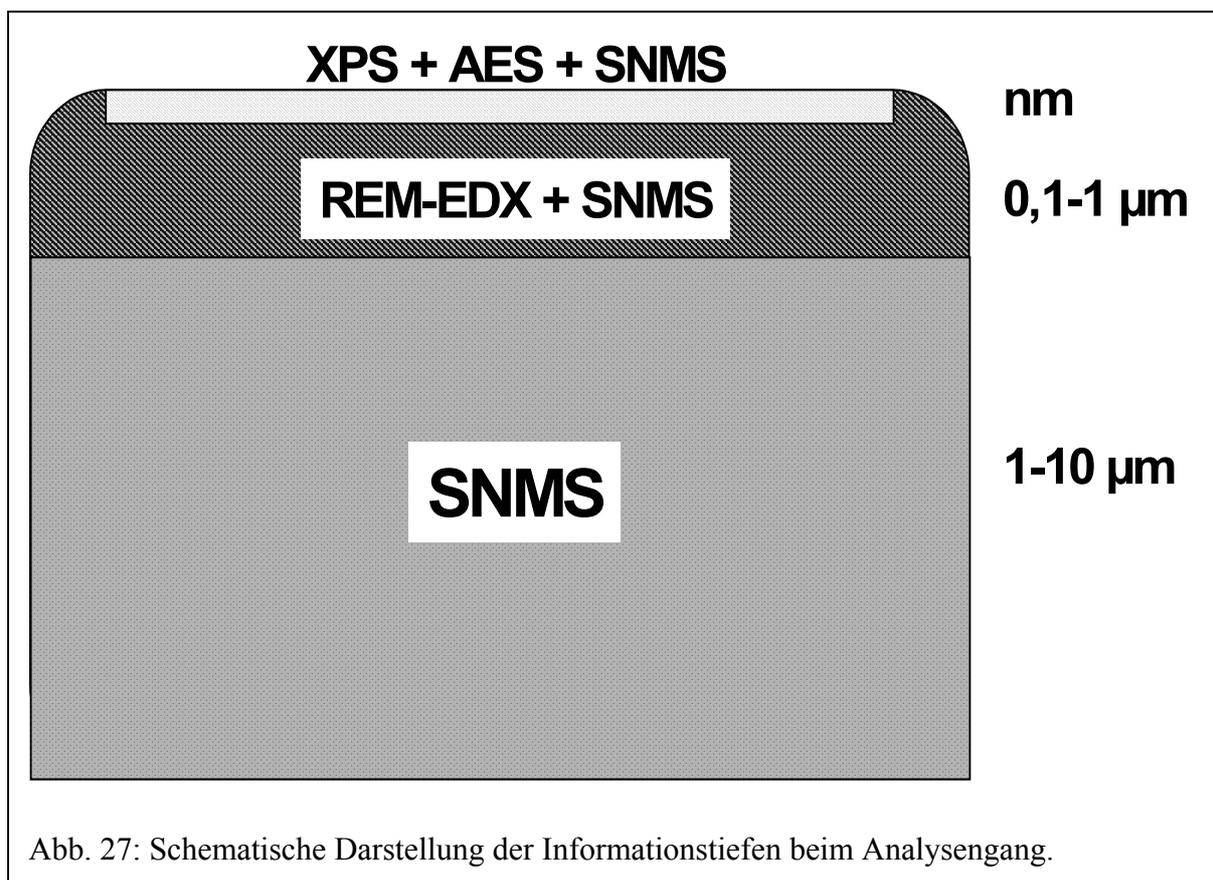
gungsquelle wurden die Probenoberflächen auch bei diesem Teil des Analysengangs praktisch nicht zerstört.

3. Augerelektronenspektroskopie (AES):

Von einigen ausgewählten Proben konnten aufgrund der hohen lateralen Auflösung der AES (μm -Bereich) Elementverteilungsanalysen bestimmter Mikrostrukturen angefertigt werden. Diese sog. Maps geben Auskunft über lokale chemische Prozesse auf der Oberfläche. Die AES arbeitet wie die REM-EDX mit einem Elektronenstrahl zur Anregung und ist somit ebenfalls als zerstörungsfrei einzustufen.

4. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS):

Den Abschluß im Analysengang bildete die SNMS, da die Probenoberfläche durch Ionenbeschuß abgetragen und somit zerstört wird. Mit der SNMS wurden von allen Proben Tiefenprofile in einem Bereich von 10 nm bis teilweise zu einigen 10 μm angefertigt. Dadurch konnten zunächst qualitative Informationen über den Schichtaufbau erhalten werden. Mit Hilfe von selbst hergestellten Standards war auch eine Quantifizierung möglich, welche später beim Vergleich mit den Gasanalysen die Aufstellung von Massen- und Energiebilanzen erlaubte.



Insgesamt wird durch Art und Reihenfolge der Methoden mit ihren unterschiedlichen Informationstiefen und lateralen Auflösungen der gesamte zu analysierende Bereich der Probe erfaßt (s. Abb. 27). Die für die Analysen eingesetzten Geräte mit ihren wesentlichen Technische Daten und Meßparametern sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tab. 9: Analysengeräte und Meßparameter.

Methode	Gerät und Betriebsparameter
REM-EDX	JEOL JSM 6400 25 kV Beschleunigungsspannung Wolframkathode SiLi-Kristalldetektor
XPS	Kratos Analytical AXIS HS 10 kV Beschleunigungsspannung 20 mA Filamentstrom Aluminium Anode mit 1486,6 eV Anregungsenergie
AES	Kratos Analytical S-820 3 kV Beschleunigungsspannung Wolframfilament mit 40-50 μ A Filamentstrom
SNMS	INA 3, Leybold Heraeus mit Quadrupolmassenfilter 500 V Beschußspannung 99,99 % Ar Plasma bei $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ mbar 3 mm \varnothing der analysierten Oberfläche

4.7. Blindwertmessungen

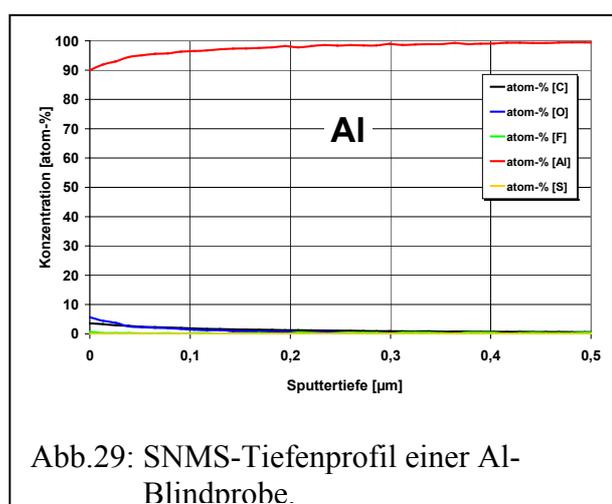
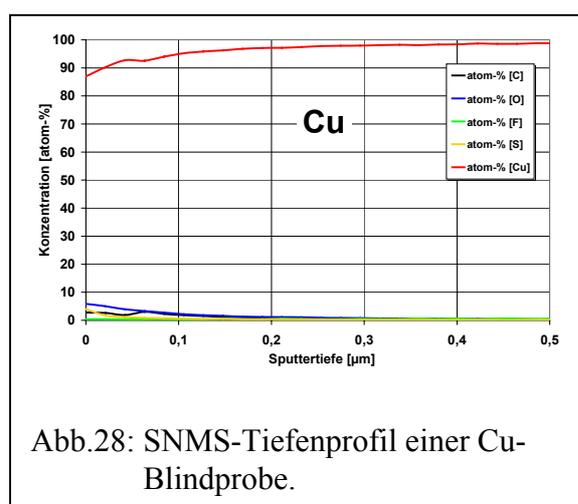
Vor Beginn der Versuchsreihen wurden von jedem Material Blindproben (nicht in Entladungskammer exponierte Probenkörper) mit XPS und SNMS untersucht. Diese Proben wurden genau wie die exponierten Probenkörper vor den Messungen gereinigt und gelagert (s.o. Abschn. 3.3.). Tabelle 10 zeigt die XPS-Ergebnisse der Blindwertmessungen.

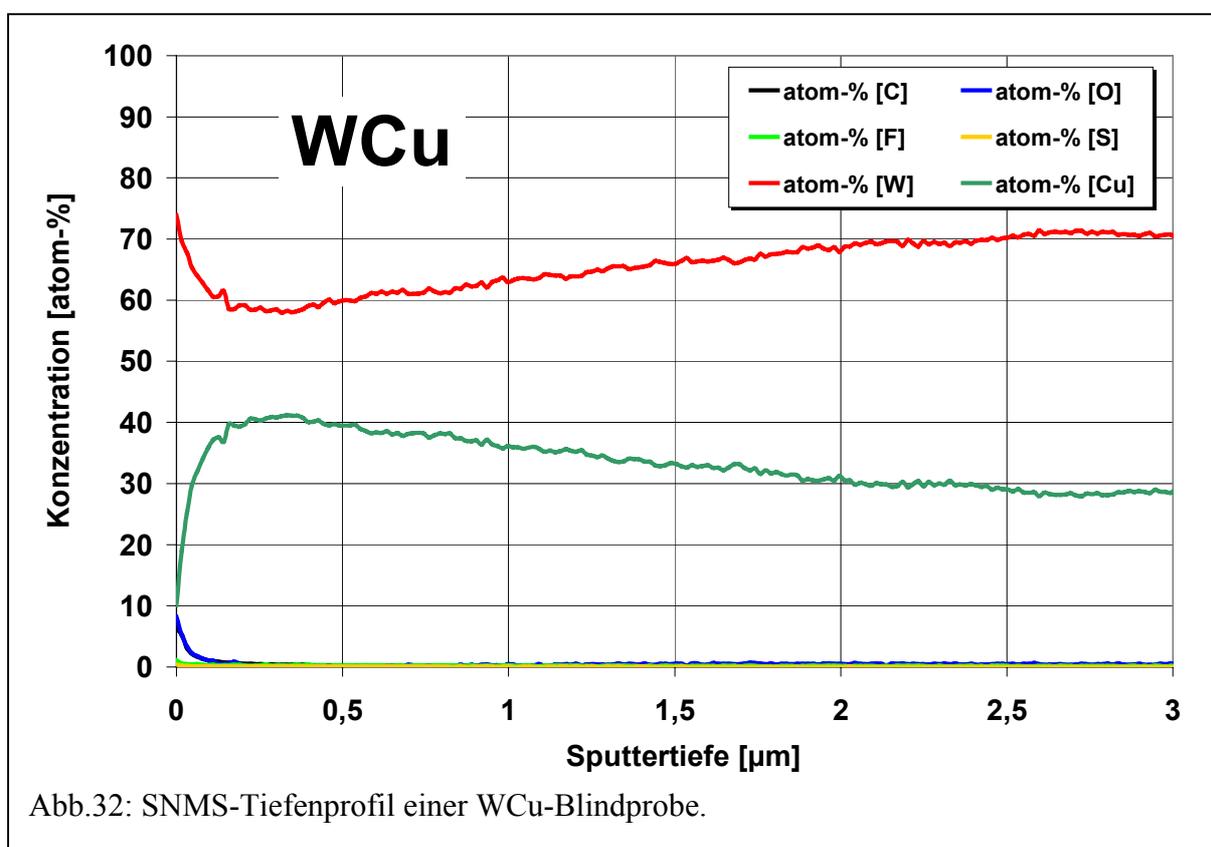
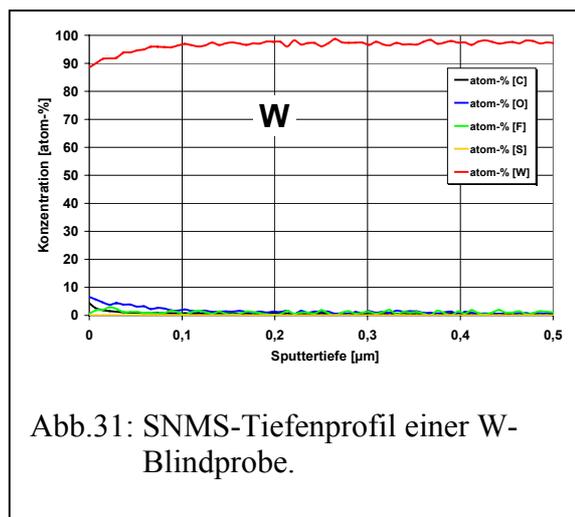
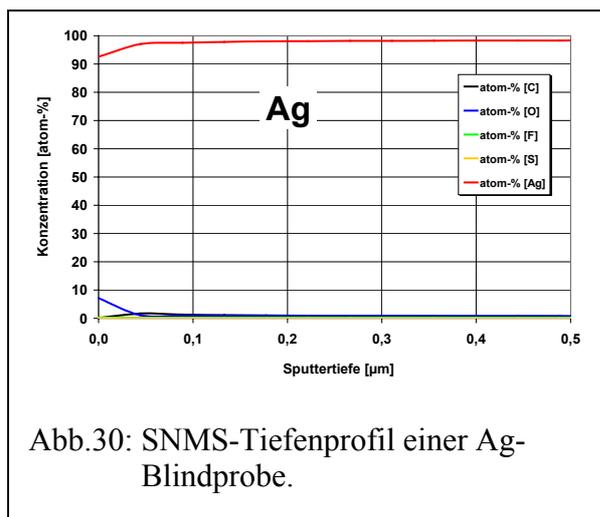
Tab. 10: Quantitative XPS-Ergebnisse von Kontaminationen auf Blindproben.

Element	Cu	Al	Ag	W	WCu
C [atom-%]	1	2	0	0	1
O [atom-%]	3	4	3	2	2
F [atom-%]	1	1	0	0	0
S [atom-%]	0	1	0	0	0

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Metallen auf der Oberfläche hauptsächlich O zu finden ist. Sauerstoff kann als Rückstand aus dem Reinigungsprozeß oder beim Kontakt mit der Laborluft auf den Oberflächen abgelagert worden sein. Dieser Aspekt dürfte auch für die geringen Anteile der anderen Elemente zutreffen.

Zur Kontrolle, ob hier lediglich oberflächennahe Kontaminationen vorliegen, wurden mit den Blindproben auch SNMS-Tiefenprofile aufgenommen (s. Abb. 28-32).



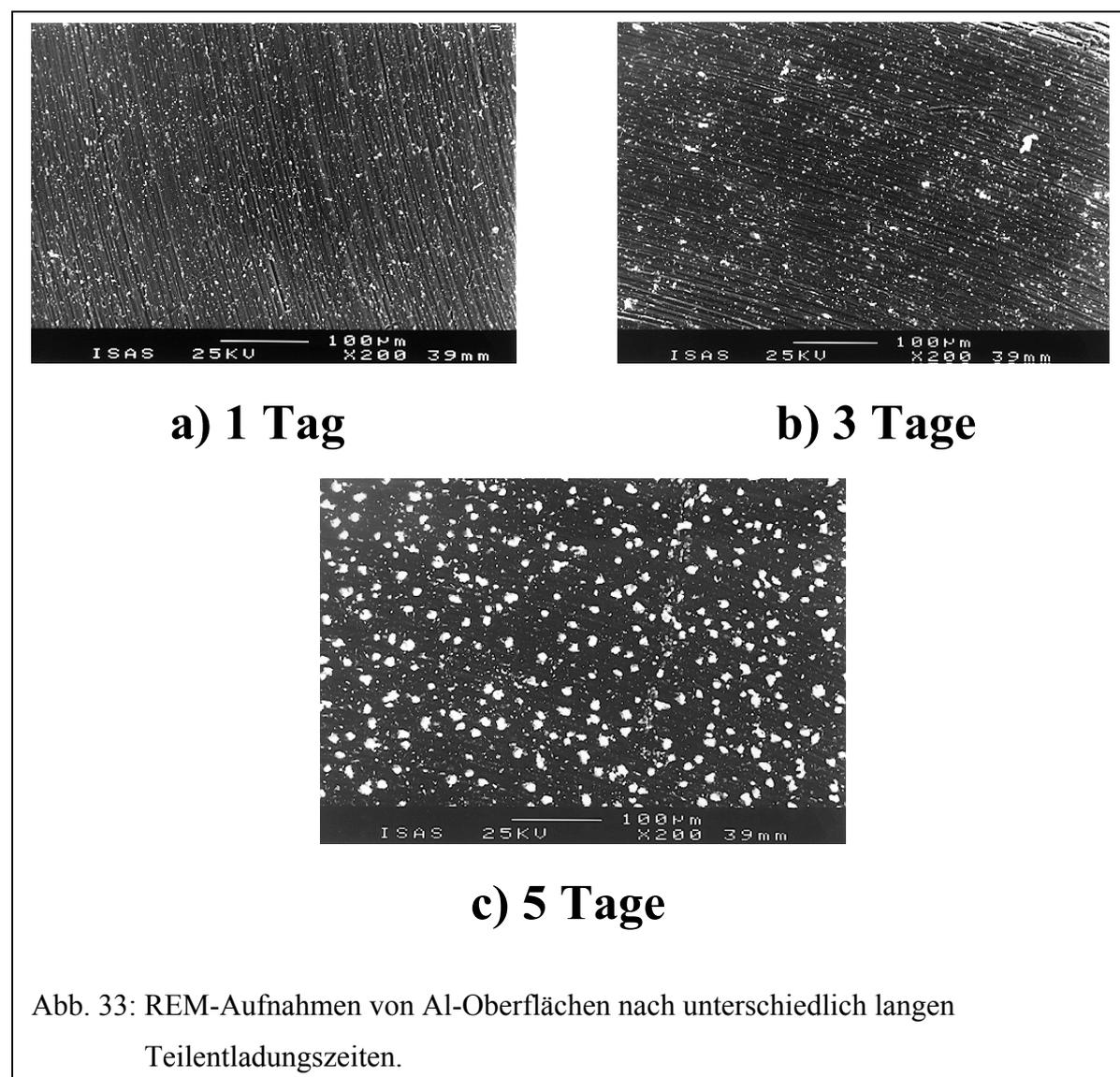


Wie in den Abb. 28-32 zu erkennen ist, beschränken sich die C-, O-, F- und S-haltigen Kontaminationen nur auf die oberste Schicht von ca. 100 nm. Dabei liegen die absoluten Werte der Fremdanteile bei allen Metallen deutlich unter 10 atom-%, was den Befund der XPS-Ergebnisse bestätigt (s.o. Tab. 10) und somit auch die größenordnungsmäßige Richtigkeit der relativen SNMS-Quantifizierungsfaktoren dokumentiert. Das Spektrum von WCu (Abb. 32) zeigt, daß das vom Hersteller angegebene Verhältnis von W:Cu von 72:28 erst nach 2,5 µm erreicht wird, d.h. daß es bei der Herstellung dieser Legierung im oberen µm-Bereich zu Abweichungen im atomaren Verhältnis kommt.

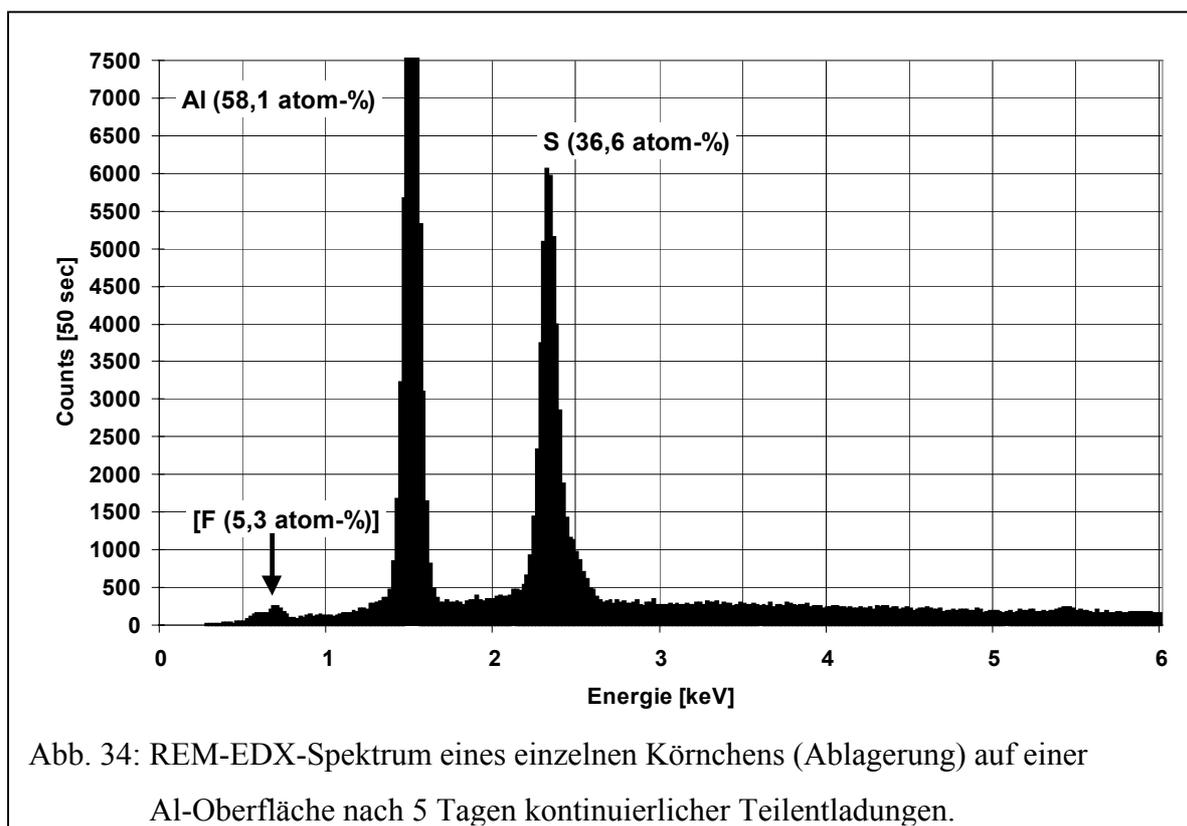
5. Teilentladungen

5.1. REM-EDX-Ergebnisse

Bei den Teilentladungsexperimenten zeigten sich zunächst auf den Elektrodenoberflächen nach einem bzw. 3 Tagen kontinuierlicher Entladungszeit keine morphologischen Veränderungen. Bei Cu, Al und Ag war visuell lediglich ein dünner schimmernder Belag zu erkennen. Bei der anschließenden Betrachtung aller Metallproben unter dem REM mit 200 facher Vergrößerung konnten bei Cu, Ag, W und WCu ebenfalls kaum morphologische Veränderungen der Oberflächen im Vergleich zu nicht geschädigten Elektroden erkannt werden. Dagegen waren auf der Oberfläche der Al-Probe, die 3 Tage den Teilentladungen ausgesetzt war, erste einzelne Körnchen zu erkennen (s. Abb. 33), welche auf der Elektrodenoberfläche, die nur 1 Tag den Teilentladungen ausgesetzt war, nicht auftraten. Zur Überprüfung dieses Effekts wurde mit nur einer Al-Probe ein weiteres Teilentladungsexperiment mit 5 Tagen kontinuierlicher



licher Entladungszeit durchgeführt. Auf dieser Probenoberfläche zeigte sich unter dem REM eine erhöhte Anzahl dieser Art der Ablagerungen (s. Abb. 33), die mindestens 10 μm an Durchmesser aufwiesen (vgl. Längenmaßstab in Abb. 33c). Von den in Abb. 33 zu erkennenden Ablagerungen wurde von einem der größten Körnchen ($> 10 \mu\text{m}$) eine REM-EDX-Analyse durchgeführt, um seine Zusammensetzung zu ermitteln.



Das REM-EDX-Spektrum in Abb. 34 zeigt neben der Al- $K\alpha_1$ -Linie (1,486 keV) eine S- $K\alpha_1$ -Linie (2,307 keV) und eine schwache F- $K\alpha$ -Linie (0,677 keV). Die ZAF-Quantifizierung (Fundamentalparameter s. Abschn. 4.2.) für ein Körnchen ergab neben 58,1 atom-% Al einen S-Anteil von 36,6 atom-% und einen F-Anteil von 5,3 atom-%. Zum Vergleich wurde eine Messung direkt auf der Al-Oberfläche neben den Ablagerungen durchgeführt. Die S- und F-Konzentrationen lagen dort gemäß ZAF-Quantifizierung bei 92,2 atom-% (Al), 6,4 atom-% (S) bzw. 1,4 atom-% (F). Die F-Konzentrationen sollen an dieser Stelle nur ein Richtwert sein und dokumentieren, daß F in den Ablagerungen vorhanden ist. Fluor mit der Ordnungszahl $z = 9$ ist normalerweise zu leicht für eine zuverlässige ZAF-Quantifizierung, die erst bei den Elementen $z > 10$ richtige Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund können zum Vergleich der REM-EDX-Konzentrationen und der späteren SNMS-Konzentrationen nur die S-Werte herangezogen werden. Die Signale des in Abb. 34 dargestellten Spektrums können entweder aus dem Körnchen oder z.T. auch aus der unter dem Körnchen befindlichen Al-Oberfläche stam-

men, da die Informationstiefe bei REM-EDX im μm -Bereich liegt, entsprechend den Abmessungen der Ablagerungen. An dieser Stelle ist es deshalb angebracht, die Eindringtiefe von Elektronen der Energie 25 keV (Meßbedingung) in Al, die Austrittstiefe der aus der Probe austretenden absorptionsfreien Röntgenstrahlung und die daraus resultierende Informationstiefe, in der sich 99,9 % des Analytelementes (S und F) befinden, zu berechnen (s. Gl. 18-20, Abschn. 4.2.). Da dieser Aspekt im weiteren Verlauf der Arbeit für den Vergleich mit den SNMS-Ergebnissen herangezogen wurde, wurden diese Rechnungen für alle hier verwendeten Materialien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Berechnete Elektroneneintritts- ($z\text{-}E_{\text{ein}}$), Röntgenaustritts- ($z\text{-}R_{\text{aus}}$) und REM-EDX-Informationstiefen (z_i) für S und F.

Material	$z\text{-}E_{\text{ein}}$ [μm]	$z\text{-}R_{\text{aus}}$ (S) [μm]	$z\text{-}R_{\text{aus}}$ (F) [μm]	z_i (S) [μm]	z_i (F) [μm]
Cu	2,27	0,40	0,10	2,37	0,68
Al	7,50	1,54	0,70	8,83	4,41
Ag	1,93	0,55	0,03	2,97	0,18
W	1,05	0,09	0,01	0,58	0,09
WCu	1,41	0,17	0,02	1,04	0,17

Aus den Werten in Tab. 11 geht hervor, daß die Informationstiefen für S und F zu klein sind, um einen Röntgenanteil aus der Al-Oberfläche unter der Ablagerung zu begründen. Dagegen ist in dem Al-Signal in Abb. 34, wo z_i für Al in Al bei 23,6 μm liegt, auch ein Röntgenanteil aus der Al-Oberfläche vorhanden. Legt man bei der Betrachtung der Ablagerungen den Körnchen ein einigermaßen gleiches Verhältnis von Breite : Höhe zu Grunde, dann repräsentiert das Spektrum in Abb. 34 die tatsächliche Zusammensetzung der Ablagerungen bezüglich S und F und belegt, daß es sich hierbei um $\text{Al}_x\text{S}_y\text{F}_z$ - oder S_xF_y -Verbindungen handelt, die sich direkt aus den Zersetzungsprodukten der Gasphase oder durch Reaktion der Zersetzungsprodukte mit sublimierten Metallatomen von der Oberfläche gebildet haben müssen. Diese Ablagerungen treten bei den hier ausgewählten Metallen nur bei Al auf. Der Grund hierfür ist offensichtlich die chemische Reaktionsfähigkeit von Al mit SF_6 und SF_6 -Fragmenten. Derartige Reaktionen mit Al sind gegenüber solchen mit anderen Metallen thermodynamisch erheblich begünstigt (s. Abschn. 2.1.3.) und werden durch die bei den Teilentladungen freiwerdenden Energien am ehesten ermöglicht. Von allen anderen Teilentladungsproben wurden ebenfalls mit der Hilfe der ZAF-Quantifizierung die durchschnittlichen S-Konzentrationen nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungszeit in den Metalloberflächen bestimmt (s. Tab. 12). **Sämtliche REM-**

EDX-Werte sind Durchschnittswerte aus einem Scan über den gesamten Entladungsbereich. Dies gilt sowohl für die Teil- als auch für alle Funkenentladungen.

Tab. 12: S-Durchschnittskonzentrationen über die Informationstiefe z_i aus den REM-EDX-Analysen aller Teilentladungsproben.

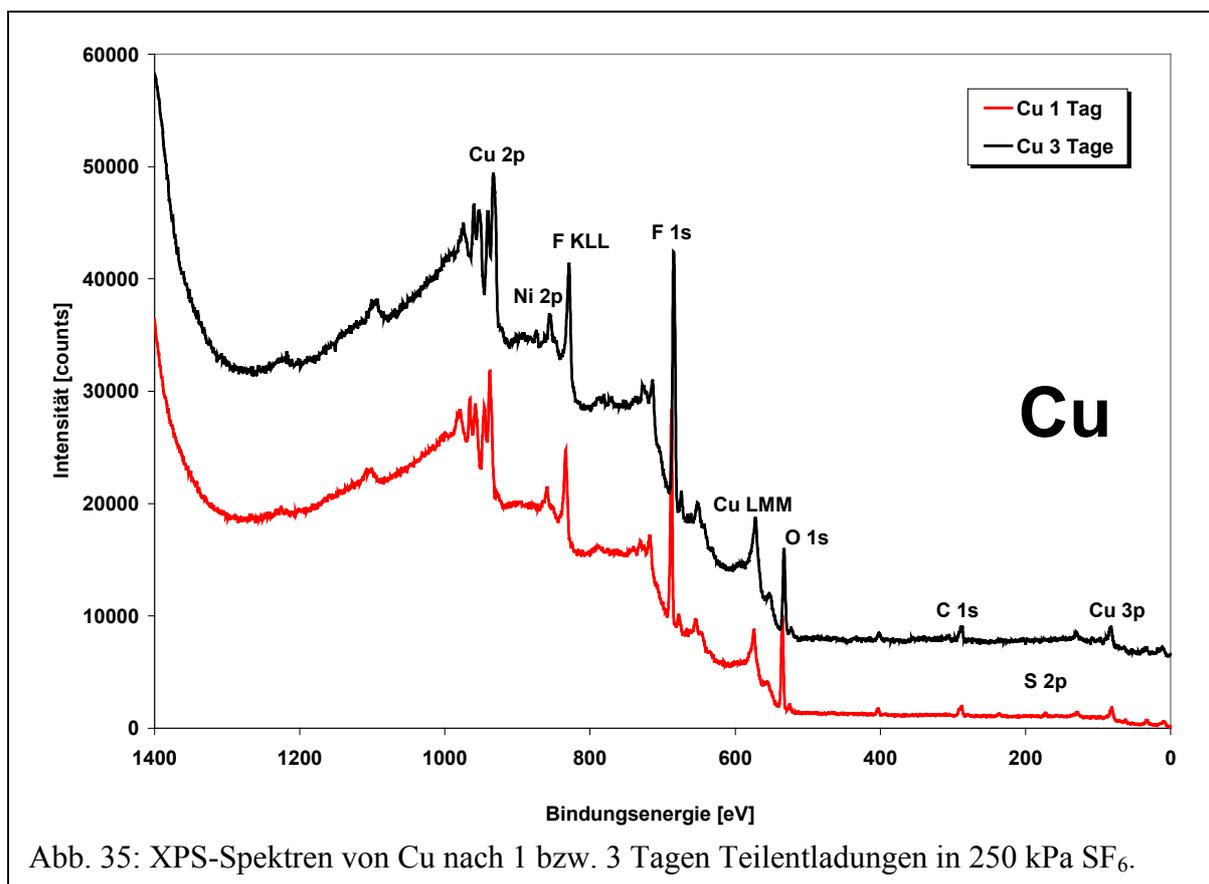
Material	Teilentladungszeit [d]	S-Konzentration [atom-%]	Informationstiefe z_i [μm]
Cu	1	0,58	2,37
Cu	3	1,02	2,37
Al	1	0,37	8,83
Al	3	0,46	8,83
Al	5	6,37	8,83
Ag	1	2,42	2,97
Ag	3	2,67	2,97
W	1	2,14	0,58
W	3	3,06	0,58
WCu	1	1,87	1,04
WCu	3	2,78	1,04

Auf Cu ist ein leichter Anstieg der S-Konzentration nach 3 Tagen gegenüber derjenigen Probe zu erkennen, die nur 24 h lang den Teilentladungen ausgesetzt war. Bei Al steigt die S-Konzentration mit Dauer der Teilentladungszeit an, wobei ein deutlicher Konzentrationsanstieg bei einer Teilentladungszeit von 5 Tagen zu beobachten ist (vgl. hierzu das Analyseergebnis für die Ablagerung, Abb. 34). In Ag bleibt die S-Konzentration nahezu konstant. Bei W steigt die S-Konzentrationen mit der Teilentladungszeit an und erreicht nach 3 Tagen den zweithöchsten Wert aller Metalle. Die WCu Legierung zeigt bezüglich der absoluten S-Konzentration und deren Steigerung von ca. 1 atom-% ein dem W ähnliches Verhalten.

Insgesamt ist zu beobachten, daß bei allen Probekörpern die S-Konzentration in der Oberfläche mit steigender Teilentladungszeit ansteigt. Dies deutet darauf hin, daß im Verlauf der Versuchsdauer immer mehr S-haltige Bestandteile auf und unterhalb der Oberfläche sorbiert oder durch chemische Reaktionen gebunden werden.

5.2. XPS-Ergebnisse

Mit Hilfe der XPS-Analysen wurden die chemischen Bindungsverhältnisse und Konzentrationen in den S-, F-, O- und C-haltigen Ablagerungen oberflächennah (nm-Bereich) untersucht. Abb. 35 zeigt die XPS-Spektren von Cu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungszeit, Tabelle 13a-c die zugehörigen qualitativen und quantitativen Ergebnisse. In Tabelle 13b und 13c addieren sich die angegebenen atom-% und mol-% jeweils zu 100 % Gesamtelement- bzw. Gesamtspeziesgehalt. Diese Bilanzierung über die Peakflächen ist im geräteeigenen Computerprogramm vorgegeben. Die beiden Cu-Spektren (Abb. 35) zeigen, daß sich nach den Teilentladungen erhebliche Mengen an F und O sowie geringere Mengen an C und S auf der Cu-Oberfläche abgelagert haben. Die O- und C-Anteile stammen aus Verunreinigungen des SF₆-Gases (s. Kap. 3), aus dem Pumpenöl und/oder von den Gefäßwänden. Auch eine nachträgliche Hydrolyse von oberflächlich gebildeten Fluoriden und Sulfiden in der Laboratmosphäre kann nicht ausgeschlossen werden. C wird praktischerweise als interner Standard zur Kalibrierung des Spektrums verwendet, was sind auch für alle weiteren XPS-Analysen zutrifft. Die Ergebnisse der qualitativen Auswertung gemäß Tabelle 13a machen deutlich, daß es durch Reaktion von Gasphasenbestandteilen mit der Metalloberfläche durchaus zur Bildung vieler chemischer Verbindungen gekommen ist. Die Konzentrationen der einzelnen Elemente auf der Cu-Oberfläche sind relativ unabhängig von der Teilentladungszeit (s. Tabelle 13b).



Der Cu^0 -Anteil auf der Oberfläche hat sich nach 3 Tagen jedoch deutlich verkleinert (s. Tabelle 13c). Dementsprechend steigen die Fluorid- und Oxidkonzentrationen mit der Zeit auf der Oberfläche an, da mit fortlaufender Entladungszeit ja auch die Konzentrationen an Fragmenten in der Gasphase immer größer werden. S liegt in Gegenwart von Cu bei Teilentladungen als Sulfat vor, was ein Blick auf den Peakfit beweist (s. Abb. 36). Der Sulfatanteil wird bei längerer Teilentladungszeit geringfügig verkleinert. Ein möglicher Grund wäre, daß mit der Zeit immer mehr der gebildeten Sulfationen von der Oberfläche an den Korngrenzen in den Festkörper hinein diffundieren.

Tab. 13a : Qualitative Analyse der Spezies auf Cu nach einem bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Region	E_b [eV]		Spezies	Region	E_b [eV]	
<u>Cu</u>		Analyse	Referenz [88]	<u>O</u>		Analyse	Referenz [88]
Cu^0	Cu 2p ^{3/2}	932,6	932,6-932,7	CuO	O1s	530,0	529,0-531,5
CuF_2	Cu 2p ^{3/2}	936,6	936,1-937,0	CuSO_4	O1s	532,6	532,0-532,7
CuO	Cu 2p ^{3/2}	933,6	933,6-933,7	CuCO_3	O1s	531,4	530,5-531,5
CuSO_4	Cu 2p ^{3/2}	935,5	934,9-935,5	-COO-	O1s	531,5	531,0-532,0
CuCO_3	Cu 2p ^{3/2}	934,7	934,5-935,0				
				<u>S</u>			
<u>C</u>				CuSO_4	S 2p ^{3/2}	169,4	168,0-171,0
-CH _x -	C1s	285,0	285,0				
CuCO_3	C1s	289,7	289,0-290,5	<u>F</u>			
-COO-	C1s	288,0	287,8-289,1	CuF_2	F1s	685,7	684,5-685,9
-CF ₂ -	C1s	290,8	290,5-292,0	-CF ₂ -	F1s	687,0	686,5-687,0
-CF ₃ -	C1s	292,5	292,5-293,3	-CF ₃ -	F1s	687,5	687,5-688,0

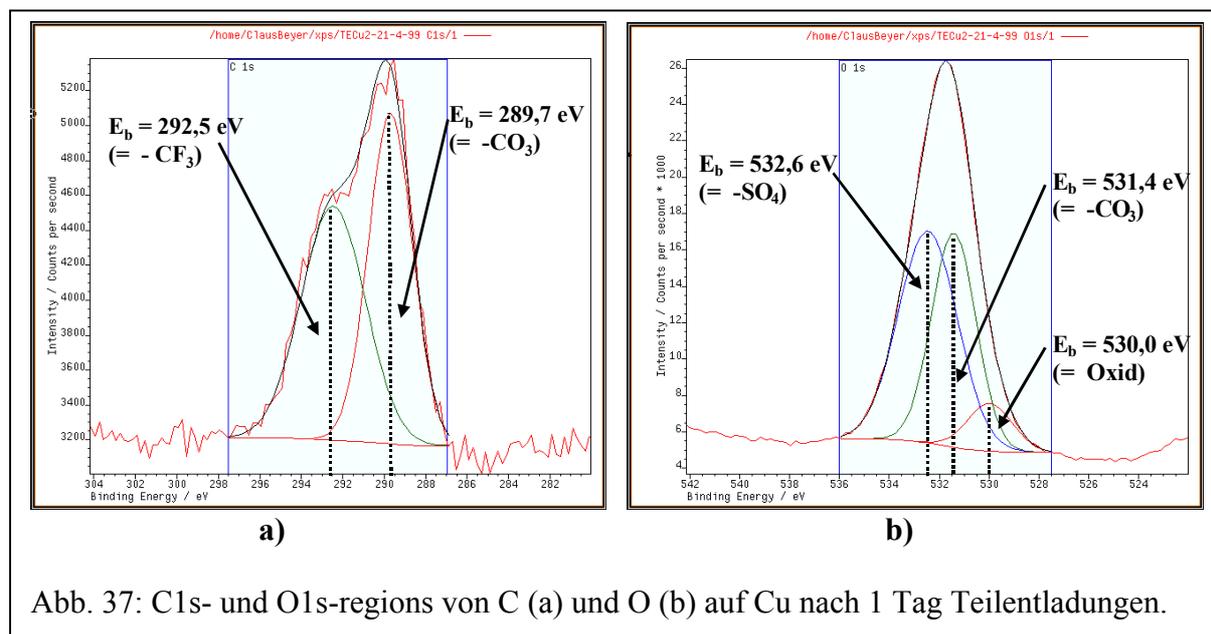
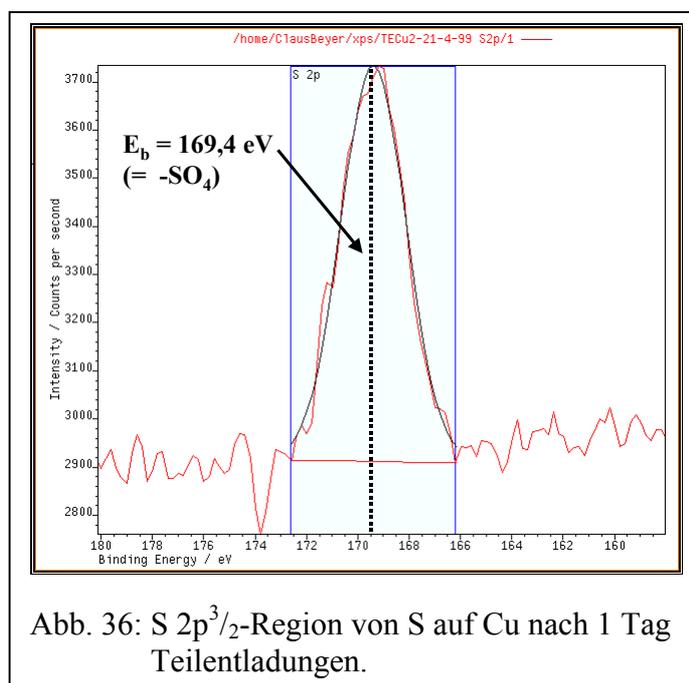
Tab. 13b : Konzentrationen der **Elemente** auf Cu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen (s. Abschn. 4.3.).

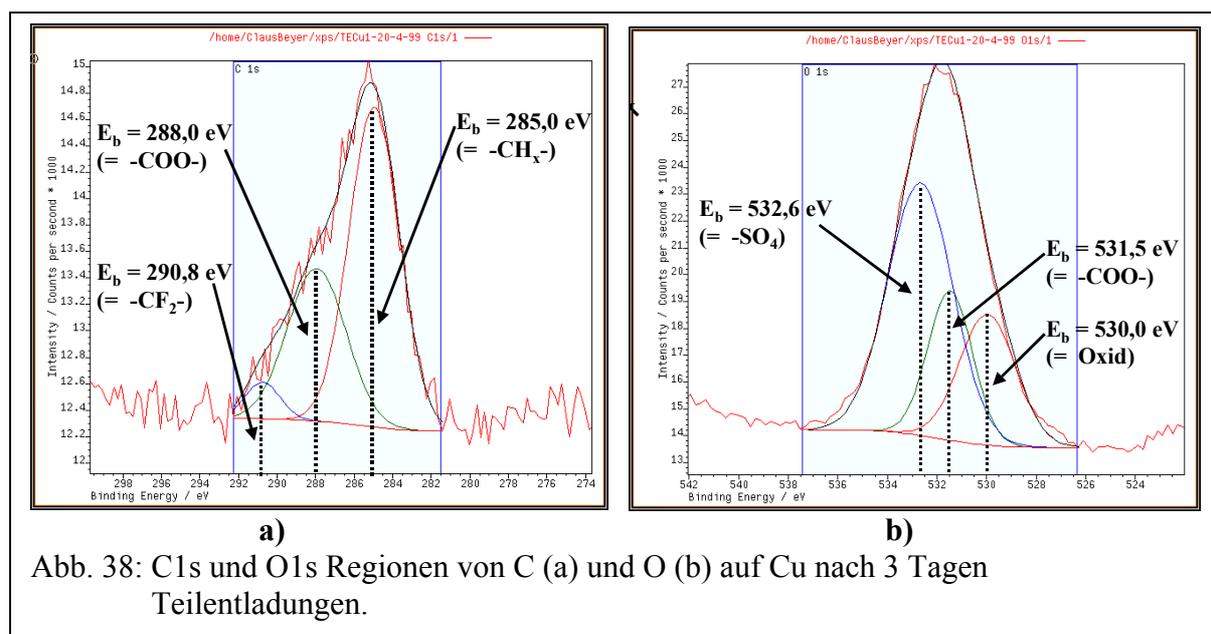
Element	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]	
	1 Tag	3 Tage
Cu	28	28
F	36	38
O	24	20
S	3	1
C	9	13

Tab. 13c : Konzentrationen der **Spezies** auf Cu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]		Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]	
	1 Tag	3 Tage		1 Tag	3 Tage
Cu ⁰	29	5	-CH _x -	0	22
CuF ₂	26	44	-COO-	0	7
CuO	9	15	-CF ₂ -	0	2
CuSO ₄	9	5	-CF ₃ -	18	0
CuCO ₃	9	0			

Carbonat wird offensichtlich nur bei kürzerer Entladungszeit gebildet, wohingegen bei längerer Entladungszeit anstelle von Carbonat geringe Anteile an carboxylhaltigen Fragmenten auf der Oberfläche auftreten. Dabei ist davon auszugehen, daß im Gegensatz zum Carbonat das Carboxyl nicht unmittelbar an Cu gebunden, sondern höchstwahrscheinlich Teil von sorbierten C-Ketten ist. Diese Annahme wird durch die Konzentration von aliphatischen C-Anteilen unterstützt,





da diese ebenfalls nur bei längerer Entladungszeit auf der Oberfläche auftreten (s. Tab. 13c). Die Unterscheidungen zwischen Carbonat und Carboxyl ist wiederum nur mit Hilfe der zugehörigen Peakfittings möglich (s. Abb. 37 + 38).

Wenn man zur Charakterisierung der O-Spezies nur die O-Regionen benutzen würde, dann könnte man nicht zwischen Carbonat (531,4 eV (Abb. 37b) und Carboxyl (531,5 eV (Abb. 38b) entscheiden, weil die O-Elektronen in beiden Verbindungen die nahezu identischen Bindungsenergien E_b haben. Nur durch Zuhilfenahme der C1s-Regions wird klar, wie sich der Sauerstoff jeweils verteilt, weil die Bindungsenergien der C-Elektronen für beide Spezies mit 288,0 eV (Abb. 38a) und 289,7 eV (Abb. 37a) deutlich voneinander verschieden sind. Dieses Beispiel soll zeigen, wie eine exakte Charakterisierung der Bindungsverhältnisse mittels XPS erfolgt. Der Trifluormethylanteil nimmt wie der Sulfatanteil prozentual ab und tritt nach 3 Tagen Teilentladungen auf der Oberfläche nicht mehr auf. Beim Trifluormethyl könnte also der gleiche Diffusionseffekt wie beim Sulfat eine Rolle spielen, oder es könnten die zunächst gebildeten Trifluormethylanteile auf der Oberfläche wieder zersetzt werden. Dies kann anhand der XPS-Oberflächenanalysen nicht beantwortet werden, sondern möglicherweise mit Hilfe der SNMS-Tiefenprofile. Das Auftreten des Ni-Peaks bei allen Probekörpern wird später erläutert und wird auch nicht in die Quantifizierung mit einbezogen, da Ni nur einen unbedeutenden Metallanteil auf den Oberflächen darstellt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die tabellierten Werte lediglich die durchschnittliche Zusammensetzung der obersten Schicht (nm-Tiefenbereich) dokumentieren und deshalb nicht mit den Ergebnissen der EDX-Analyse (μm -Tiefenbereich) zu vergleichen sind. Mit den SNMS-Ergebnissen der obersten nm sollten sie jedoch vergleichbar sein (s.u. Abschn. 5.3.).

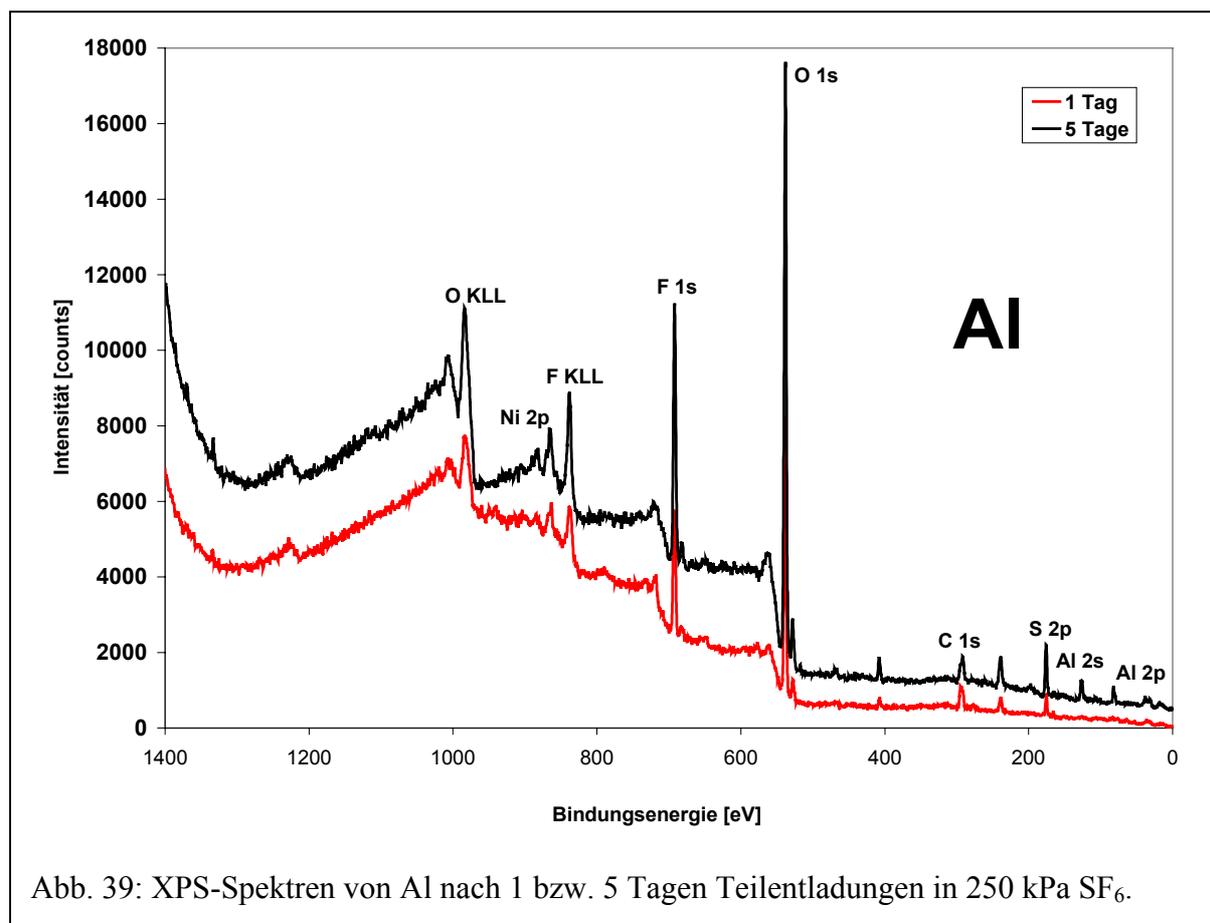


Abb. 39: XPS-Spektren von Al nach 1 bzw. 5 Tagen Teilentladungen in 250 kPa SF₆.

Tab. 14a : Qualitative Analyse der Spezies auf Al nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Region	E _b [eV]		Spezies	Region	E _b [eV]	
<u>Al</u>		Analyse	Referenz [88]	<u>O</u>		Analyse	Referenz [88]
Al ⁰	Al 2p	72,8	72,8-72,9	Al ₂ O ₃	O1s	530,9	530,9-531,8
AlF ₃	Al 2p	76,3	76,3	Al(OH) ₃	O1s	531,4	531,4-531,5
Al ₂ O ₃	Al 2p	73,7	73,7-74,7	-COO-	O1s	531,5	531,0-532,0
Al ₂ S ₃	Al 2p	74,6	74,6	<u>S</u>			
Al(OH) ₃	Al 2p	74,2	74,0-74,2	Al ₂ S ₃	S 2p	163,9	162,5-164,0
<u>C</u>				SF ₅ [*]	S 2p	174,2	174,4-177,2*
-CH _x -	C1s	285,0	285,0	<u>F</u>			
-COO-	C1s	288,0	287,8-289,1	AlF ₃	F1s	686,0	685,0-686,4
-CF ₂ -	C1s	290,8	290,5-292,0	-CF ₂ -	F1s	687,0	686,5-687,0
				SF ₅	F1s	684,2	683,9*

*s.u. Diskussion und Abb. 40.

Tab. 14b : Konzentrationen der **Elemente** auf Al nach 1, 3 und 5 Tagen Teilentladungen.

Element	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]		
	1 Tag	3 Tage	5 Tage
Al	10	11	12
F	32	21	29
O	37	34	31
S	4	5	7
C	26	29	21

Tab. 14c : Konzentrationen der **Spezies** auf Al nach 1, 3 und 5 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]			Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]		
	1 Tag	3 Tage	5 Tage		1 Tag	3 Tage	5 Tage
Al ⁰	6	3	3	SF ₅	3	5	11
AlF ₃	6	8	9	-CH _x -	17	42	37
Al ₂ O ₃	3	2	3	-COO-	39	28	23
Al ₂ S ₃	3	2	3	-CF ₂ -	17	2	0
Al(OH) ₃	6	8	11				

Für **Al** ist im Spektrum Abb. 39 die Messung der Probe nach 3 Tagen Teilentladungen aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. In den Tabellen 14a-c sind jedoch auch die Ergebnisse mit 3 Tagen Entladungszeit aufgeführt. Ähnlich wie bei Cu zeigt das Spektrum in Abb. 39 hohe Anteile an F und O auf der Al-Oberfläche. Im Gegensatz zu Cu ist beim Al ein deutlicherer S-Peak im Spektrum zu erkennen. Die Ergebnisse der qualitativen Auswertung in Tab. 14a zeigen, daß auch bei Al eine Vielzahl von chemischen Produkten aus möglichen Gas-Festkörperreaktionen entsteht. Im Gegensatz zu Cu wird auf Al anstelle von Carbonat Al(OH)₃ gebildet, wobei davon auszugehen ist, daß es sich hierbei um das Hydrolyseprodukt von oberflächennahem Al₂S₃ handelt:



Da kein H₂S im SF₆ nachgewiesen wurde, muß sich die Hydrolyse beim Kontakt mit der Laborluft während des Öffnens der Kammer oder beim Einschleusen in die Analysengeräte vollzogen haben, da Al₂S₃ in Gegenwart von Feuchte sehr schnell und vollständig hydrolysiert. Das gefundene Sulfid (s. Tab. 14a) kann sich deshalb auch nicht in der obersten Atomlage

befinden, sondern muß mindestens einige Atomlagen tief in Al vergraben sein, was bei einer Informationstiefe von einigen nm durchaus möglich ist. Ein weiteres Indiz für die Hydrolyse ist die Zunahme der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Konzentration auf der Oberfläche mit der Entladungszeit. Es ist anzunehmen, daß mit zunehmender Entladungszeit auch mehr Sulfid auf der Oberfläche gebildet wird, welches dann hydrolysiert und somit den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Befund verständlich macht. Bei der qualitativen XPS-Analyse S-haltiger Ablagerungen wurde neben Sulfid noch eine weitere sehr überraschende Entdeckung gemacht, wie das XPS-Spektrum der S2p-Region in Abb. 40 zeigt. Neben dem Sulfidpeak bei 163,9 eV ist ein größerer Peak bei 174,2 eV vorhanden. Diese Verschiebung auf über 170 eV Bindungsenergie kann bei S-Elektronen nur ausschließlich durch direkt benachbarte gebundene F-Atome erfolgen. Im Vergleich hierzu liegt die Bindungsenergie von S-Elektronen in SO_2 mit 170,0 eV deutlich niedriger

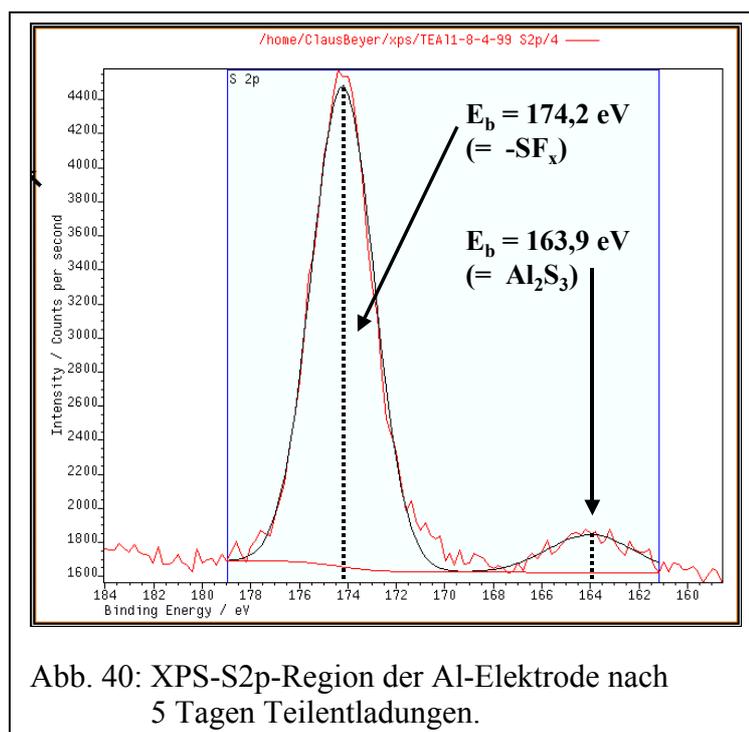


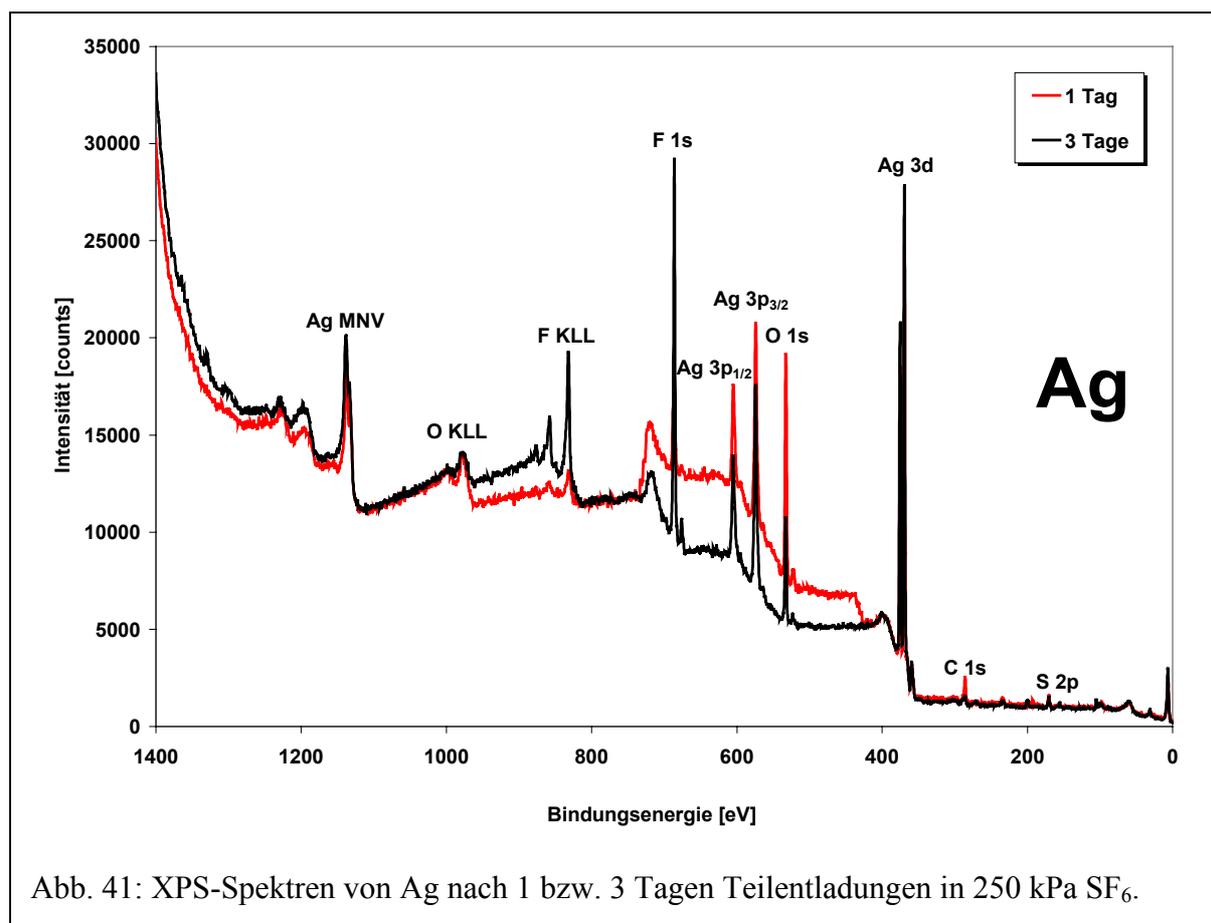
Abb. 40: XPS-S2p-Region der Al-Elektrode nach 5 Tagen Teilentladungen.

[88]. Für reines SF_6 liegt dieser Wert zwischen 174,4-177,2 eV und wurde aufgrund fehlender Literaturangaben für SF_5 -Fragmente auch so als Referenzwert für die gefundenen „ SF_x “-Fragmente eingesetzt (Tab. 14a, Abb. 40). Bei der Beantwortung der Frage, um wie viele F-Atome es sich in den „ SF_x “-Fragmenten handelt, sprechen drei Fakten für die Zahl $x = 5$. Erstens liegt die gemessene Bindungsenergie mit 174,2 eV sehr nahe an dem Werteintervall 174,4-177,2 eV für SF_6 . Zweitens ist das SF_5^- -Ion aufgrund seiner pseudo-oktaedrischen Struktur (5 F-Atome + ein freies Elektronenpaar) das stabilste aller möglichen SF_x -Fragmente. Drittens konnte im F1s Peak ein Teilpeak einer Bindungsenergie von 684,2 eV zugeordnet werden (s.o. Tab. 14a), die nahe dem angegebenen Referenzwert liegt. Letzterer stammt von Messungen mit KSbF_5 , also mit einem Zentralatom welches mit einer Elektronegativität (EN) von 1,8 eine vergleichbare EN wie S mit 2,5 besitzt, und somit durchaus vergleichbare E_b -Werte für F-Elektronen in einer SF_5 -ähnlichen Struktur liefert. Die Beantwortung der Frage, in welcher Form (monomolekular oder komplexartig) und an welchen Partner die SF_5 -Fragmente gebunden sind, ist dagegen sehr schwer. Die SF_5 -Fragmente müssen aber

auf jeden Fall chemisch an der Oberfläche gebunden sein, da sie als physisorbierte Moleküle im Hochvakuum der XPS sofort von der Oberfläche desorbieren würden. In Tab. 14c ist zu erkennen, daß insbesondere nach 5 Tagen Teilentladungen die Konzentration für SF₅ stärker ansteigt. Dies könnte einen Zusammenhang mit den mittels REM-EDX (s.o. Abschn. 5.1.) erfaßten Ablagerungen („Körnchen“) darstellen, welche ebenfalls mit der Teilentladungszeit zunehmen. Durch die Berechnung der REM-EDX-Informationstiefen konnte ja gezeigt werden, daß diese Ablagerungen aus F, S und wahrscheinlich auch aus Al bestehen. Demzufolge könnte nun mit Hilfe der XPS-Ergebnisse diesen Ablagerungen eine Al-haltige Komplexstruktur zugesprochen werden, die ungefähr die Stöchiometrie von [Al(SF₅)₃] haben müßte. Eine solche Annahme erscheint im Hinblick auf die Existenz von Komplexen wie Al(BH₄)₃ nicht aus der Luft gegriffen. Die SF₅-Fragmente könnten aber auch an Teilen von C-Ketten gebunden sein. Da aber derartige Aussagen unsicher sind, wurden die SF₅-Fragmente nur für sich quantitativ erfaßt und nicht in die Stöchiometrie der in Tab. 14c dargestellten Al-Spezies mit einbezogen.

Wie die Auswertung in Tab. 14c weiterhin verdeutlicht, sinkt der metallische Anteil auf der Al-Oberfläche schon nach 1 Tag Teilentladungen auf einen sehr niedrigen Wert von 6 mol-%. Bei längerer Entladungszeit wird dieser Wert sogar noch halbiert, d.h. daß es kaum noch metallische Bereiche auf Al gibt. Der Fluoridanteil steigt wie bei Cu mit der Teilentladungszeit an, was wiederum mit der vermehrten Bildung von F⁻-Ionen in der Gasphase zu erklären ist. -CF₃-Fragmente werden in Gegenwart von Al-Elektroden nicht gebildet, dafür umso mehr carboxylhaltige Fragmente.

Bei **Ag** waren optische Veränderungen auf der Oberfläche am deutlichsten erkennbar. Auf beiden Ag-Proben bildeten sich sehr dunkel schimmernde Beläge, so wie es aus dem Alltag beim „Anlaufen“ von Silbergeschirr oder silberhaltigen Zahnplomben bekannt ist. Allein dieser optische Befund läßt also auf eine vermehrte Bildung von Korrosionsprodukten auf den Ag-Oberflächen schließen. Allerdings kann nur durch diesen optischen Effekt nicht gesagt werden, um welche Art der Ablagerungen es sich handelt, da zwar nicht die meisten Silberhalogenide, jedoch Silbersulfide und Silberoxide, welche als potentielle Verbindungen in Frage kommen, eine dunkel braun-schwarze Farbe haben. Die zu den beiden Ag-Proben gehörigen XPS-Übersichts-Spektren beider Proben sind in Abb. 41, die qualitativen und quantitativen Ergebnisse in den Tabellen 15a-c dargestellt.



Tab. 15a : Qualitative Analyse der Spezies auf Ag nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Region	E _b [eV]		Spezies	Region	E _b [eV]	
Ag		Analyse	Referenz [88]	O		Analyse	Referenz [88]
Ag ⁰	Ag 3d ^{5/2}	368,3	368,1-368,3	Ag ₂ O	O1s	529,2	529,2
AgF ₂	Ag 3d ^{5/2}	367,3	367,3	Ag ₂ SO ₄	O1s	532,4	532,1-532,4
Ag ₂ O	Ag 3d ^{5/2}	367,8	367,8-368,4	-COO-	O1s	531,5	531,0-532,0
Ag ₂ S	Ag 3d ^{5/2}	368,1*	368,1	S			
Ag ₂ SO ₄	Ag 3d ^{5/2}	368,1*	367,8-368,3	Ag ₂ S	S 2p	160,3	160,1-161,5
				Ag ₂ SO ₄	S 2p	169,1	167,8-169,6
C				F			
-CH _x -	C1s	285,0	285,0	AgF ₂	F1s	685,8	685,5-685,8*
-COO-	C1s	288,0	287,8-289,1	-CF ₂ -	F1s	687,0	686,5-687,0
-CF ₂ -	C1s	290,8	290,5-292,0	-CF ₃ -	F1s	687,5	687,5-688,0
-CF ₃ -	C1s	292,5	292,5-293,3				

*s.u. Diskussion

Tab. 15b : Konzentrationen der **Elemente** auf Ag nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]	
	1 Tag	3 Tage
Ag	29	29
F	14	52
O	34	5
S	4	2
C	19	12

Tab. 15c : Konzentrationen der **Spezies** auf Ag nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]		Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]	
	1 Tag	3 Tage		1 Tag	3 Tage
Ag ⁰	24	15	-CH _x -	26	0
AgF ₂	17	29	-COO-	19	0
Ag ₂ O	5	15	-CF ₂ -	0	12
Ag ₂ S	0	6	-CF ₃ -	0	23
Ag ₂ SO ₄	9	0			

Bei Ag tritt der überraschende Effekt auf, daß nur F als „Korrosionselement“ mit der Dauer der Teilentladungszeit auf der Oberfläche zunimmt, wohingegen alle anderen Elemente abnehmen (Tab. 15b). Während der metallische Anteil auf der Ag-Oberfläche mit der Dauer der Teilentladungen abnimmt, sind Oxid- und Fluoridanteile bereits nach einem Tag deutlich vertreten (Tab. 15c). Beim Fluorid handelt es sich ausschließlich um AgF₂, dessen F-Elektronen eine Bindungsenergie von 685,5-685,8 eV besitzen. In AgF hätten die F-Elektronen eine Bindungsenergie von 682,7 eV, die aber weit von den gemessenen 685,8 eV entfernt liegt (Tab. 15a). Diese klare Unterscheidung ist übrigens an Hand der Ag-Elektronen nicht möglich, weil dort der Unterschied der Bindungsenergien der Ag-Elektronen in den beiden Fluoridspezies bei nur 0,4 eV liegt [88]. Dies gilt auch für die Zuordnung von Sulfat und Sulfid gilt, wo es keine Unterscheidungsmöglichkeit bei den Ag-Elektronen gibt (Tab. 15a). Der nicht nur bei Ag sondern auch bei Cu auftretende Effekt der F-Sättigung in Metallfluoriden ist wahrscheinlich auf das „Überangebot“ an reaktionsfreudigen F-Atomen im geschädigten SF₆-Gas zu sehen, in welchem schon von der Stöchiometrie her ein 6:1 Verhältnis an F:S besteht. Eine mögliche Hydrolyse von AgF₂ zu AgF, HF und O₂ an der Laborluft, wie dies beim Öffnen von Behältern mit AgF₂-Pulver unter starker Rauchentwicklung geschieht, scheint nicht

stattgefunden zu haben. S-haltige Ablagerungen treten innerhalb der ersten 24 h auf der Oberfläche nur als Sulfat auf. Bei längerer Teilentladungszeit bildet sich ausschließlich Sulfid als S-haltige Oberflächenkomponente. Anscheinend wird zu Beginn, bei höherem O-Atom-Angebot aus Feuchte und O₂-Anteil im Gas, bevorzugt Sulfat gebildet. Später, bei nachlassender O-Atomkonzentration, können im SF₆ fragmentierte S-Atome direkt mit den Ag-Atomen der Oberfläche reagieren. SF_x-Fragmente, in welchen die S-Elektronen eine Bindungsenergie von über 170 eV besitzen müßten, treten bei Ag nicht auf der Oberfläche auf. Es ist auch nicht anzunehmen, daß sich z.B. Ag(SF_x)_y-Komplexe bilden, da schon aufgrund der Größe des Ag-Zentralatoms (ca. doppelt so groß wie Al) solche Komplexe koordinativ kaum realisierbar wären. Die C-Konzentration auf der Oberfläche nimmt mit zunehmender Teilentladungsdauer insgesamt ab (s.o. Tab. 15b). Bei den C-haltigen Korrosionsprodukten fällt auf, daß mit Ag-Elektroden zunächst nur aliphatische und carboxylhaltige entstehen. Anscheinend reagieren die in dieser Periode gebildeten F-Atome im Gas primär mit Ag-Atomen auf der Oberfläche, so daß zunächst nur Fluorid entsteht. Bei längerer Teilentladungszeit und zunehmender SF₆-Fragmentierung entstehen dann nebeneinander auch -CF₂- und -CF₃-haltige Komponenten.

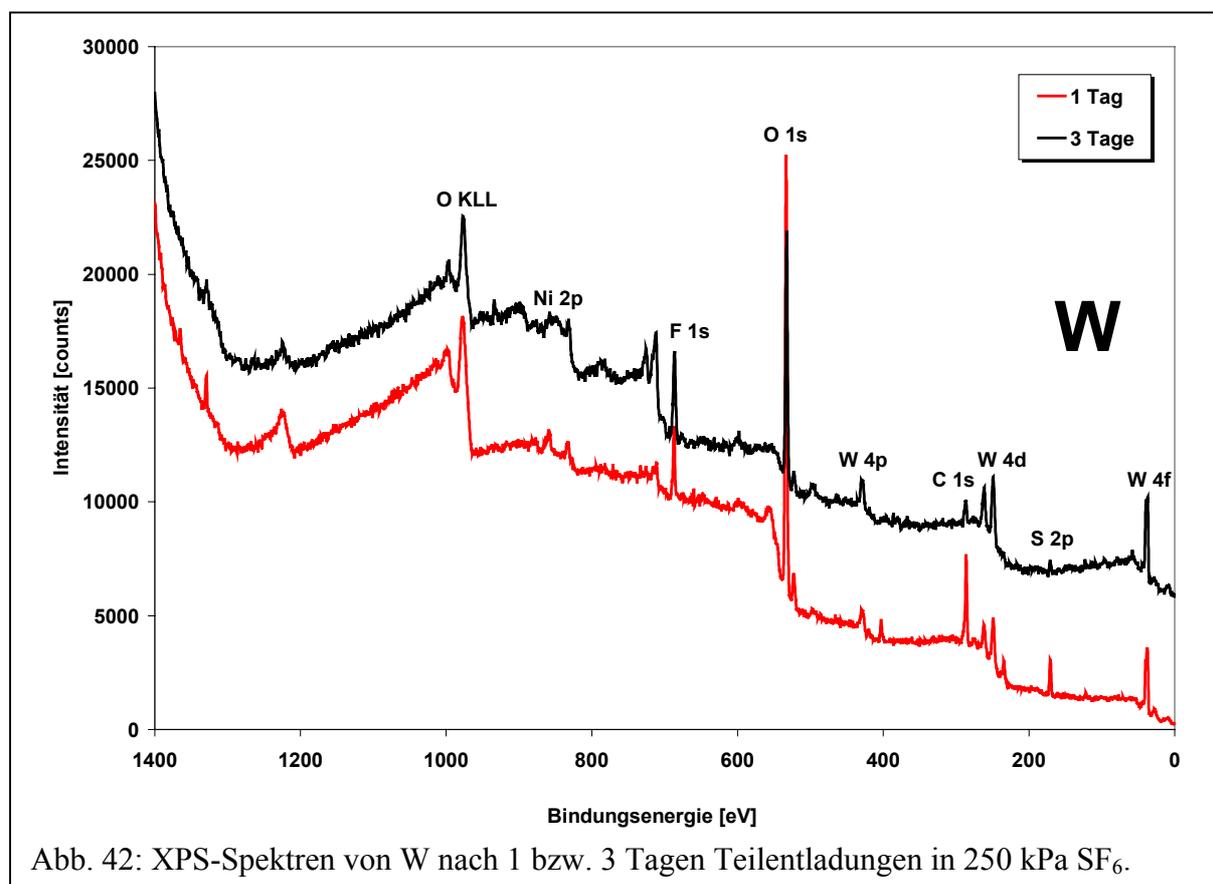


Abb. 42: XPS-Spektren von W nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen in 250 kPa SF₆.

Tab. 16a : Qualitative Analyse der Spezies auf W nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Region	E _b [eV]		Spezies	Region	E _b [eV]	
		Analyse	Referenz [88]			Analyse	Referenz [88]
W				O			
W ⁰	W 4f	31,4	31,4	WO ₃	O1s	530,4	530,4-530,6
WO ₃	W 4f	35,8	35,8	-COO-	O1s	531,5	531,0-532,0
WS ₂	W 4f	33,2	33,2				
				S			
C				WS ₂	S 2p	162,2	162,1-163,0
-CH _x -	C1s	285,0	285,0	SF ₃	S 2p	172,6-9*	174,4-177,2*
-COO-	C1s	288,0	287,8-289,1				
-CF ₂ -	C1s	290,8	290,5-292,0	F			
				SF ₃	F1s	685,1	684,5-685,3
				-CF ₂ -	F1s	687,0	686,5-687,0

*s.u. Diskussion

Tab. 16b : Konzentrationen der Elemente auf W nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]	
	1 Tag	3 Tage
W	15	20
F	9	20
O	44	40
S	5	2
C	27	18

Tab. 16c : Konzentrationen der Spezies auf W nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]		Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]	
	1 Tag	3 Tage		1 Tag	3 Tage
W ⁰	11	25	-CH _x -	31	15
WO ₃	20	25	-COO-	29	12
WS ₂	2	0	-CF ₂ -	0	18
-SF ₃	7	5			

Da metallisches **W** von Natur aus fast schwarz ist, wären auf den W-Proben, die 1 bzw. 3 Tagen den Teilentladungen ausgesetzt waren, nur sehr schlecht optische Veränderungen zu

erkennen gewesen. Die Spektren in Abb. 42 zeigen, daß die W-Peaks nach 3 Tagen Teilentladungen höher sind als nach nur einem Tag. Umgekehrt erscheinen die Kontaminationspeaks von C, S und insbesondere O nach einem Tag intensiver als nach 3 Tagen. Die Auswertung in Tabelle 16c zeigt, daß die Intensitätszunahme der W-Peaks hauptsächlich auf die Erhöhung des metallischen W-Anteils auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Dieser überraschende Effekt tritt unter Teilentladungen ansonsten nur noch bei WCu auf (s.u.) und ist vermutlich auf die fehlende Bildung fester Fluoride zurückzuführen. W bildet bekanntermaßen mit F Verbindungen, die bei Raumtemperatur bereits gasförmig sind (z.B. WF_6 , Sdp.: $17,5\text{ }^\circ\text{C}$), so daß sich ständig ein gewisser W-Anteil von der Oberfläche verflüchtigt und „neues“ metallisches W in der obersten Atomlage zurückbleibt. Ähnlich wie bei Al ist S, neben geringen sulfidischen Spuren, auch in Form abgelagerter SF_x -Fragmente auf der Oberfläche zu finden. Allerdings deuten die gemessenen Bindungsenergien der S-Elektronen mit 172,6 und 172,9 eV darauf hin, daß im Vergleich zu den SF_5 -Fragmenten (174,4 eV) bei Al sich hier weniger F-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft zum S-Atom befinden. Am ehesten kommen SF_3 -Fragmente in Frage, da SF_3^- -Ionen nach SF_5^- -Ionen die zweitstabilsten SF_x -Spezies sind. Des weiteren liegen die gemessenen S-Bindungsenergien zwischen denen von SF_5 und SOF_2 . Der aliphatische Kohlenstoffanteil und auch der Carboxylanteil nimmt mit der Teilentladungszeit ab, wohingegen CF_2 -Anteile erst nach 3 Tagen auf der Oberfläche gebildet werden.

Bei **WCu** waren visuell weder nach einem noch nach 3 Tagen Teilentladungszeit Ablagerungen auf der Probenoberfläche zu erkennen. Alle Probenkörper wirkten im Vergleich zum Ausgangszustand im Ganzen etwas dunkler. Im XPS-Spektrum von WCu (Abb. 34) fällt auf, daß alle W- und Cu-Peaks im Spektrum nach 3 Tagen Teilentladungen höher sind als im Spektrum nach nur 1 Tag. Wie die Auswertungen in den Tabellen 17a-c zeigt, ist dies, ähnlich wie bei W, im wesentlichen auf einen Anstieg des metallischen W- und Cu-Anteils zurückzuführen. Dieser aus elektrotechnischer Sicht durchaus wünschenswerte Effekt tritt im Vergleich zu den anderen Metallen nur noch bei reinem W auf. Das atomare W:Cu-Verhältnis verschiebt sich von ursprünglich 72:28 auf 25:75 nach 1 Tag Teilentladungen bzw. auf 32:68 nach 3 Tagen Teilentladungen, vermutlich durch die Bildung flüchtiger W-Verbindungen (s. unter W). Auf dieser Legierung kommt es unter Teilentladungsbedingungen nicht zur Sulfidbildung. Wie bei Al und W ist S auf der Oberfläche nur in Form gebundener SF_x -Fragmente zu finden, die aufgrund der Ähnlichkeit der S-Elektronenbindungsenergie mit der auf W gemessenen SF_3 -Fragmente sein dürften.

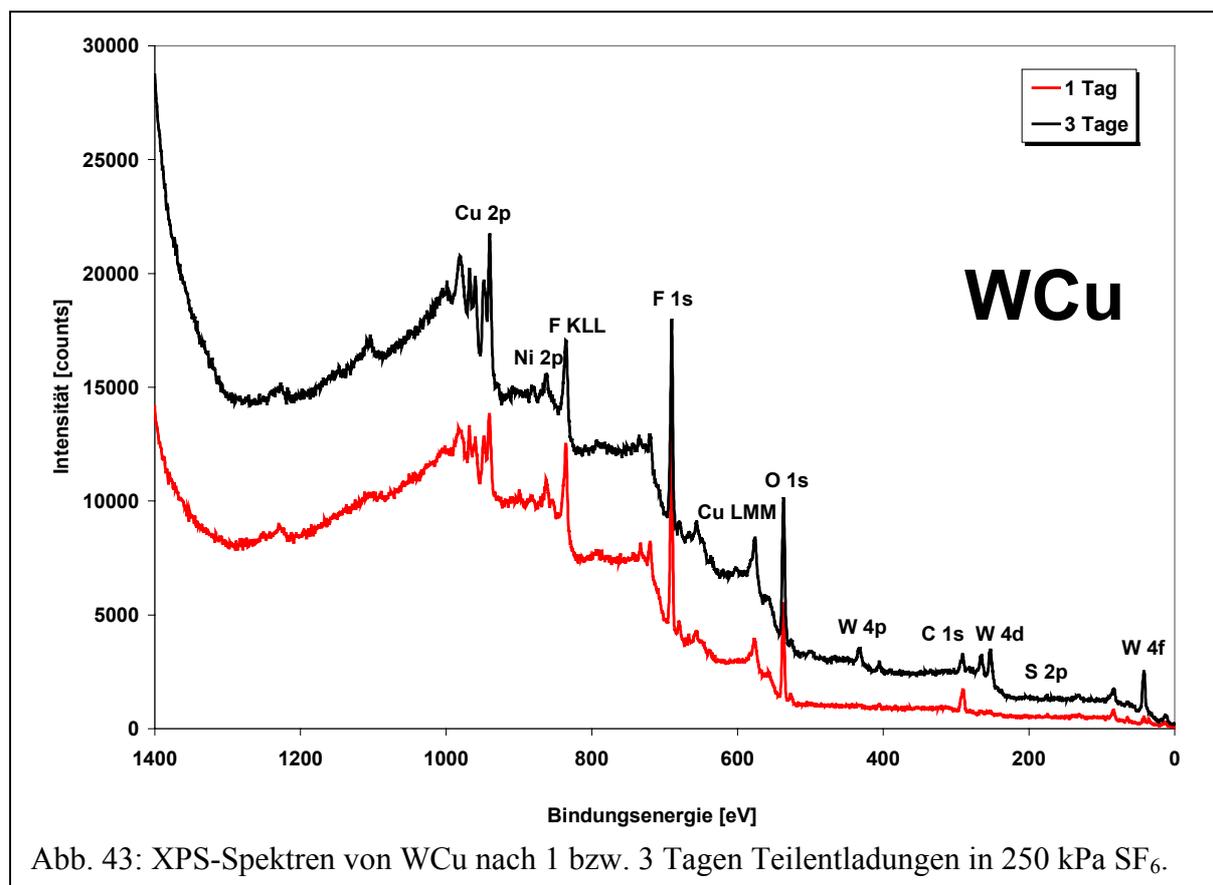


Abb. 43: XPS-Spektren von WCu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen in 250 kPa SF₆.

Tab. 17a: Qualitative Analyse der Spezies auf WCu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Region	E _b [eV]		Spezies	Region	E _b [eV]	
		Analyse	Referenz [88]			Analyse	Referenz [88]
<u>W</u>				<u>O</u>			
W ⁰	W 4f	31,4	31,4	WO ₃	O 1s	530,4	530,4-530,6
WO ₃	W 4f	35,8	35,8	CuO	O 1s	530,0	529,0-531,5
				-COO-	O 1s	531,5	531,0-532,0
<u>Cu</u>				<u>S</u>			
Cu ⁰	Cu 2p ^{3/2}	932,6	932,6-932,7	SF ₃	S 2p	172,4-7*	174,4-177,2
CuF ₂	Cu 2p ^{3/2}	936,6	936,1-937,0				
CuO	Cu 2p ^{3/2}	933,6	933,6-933,7	<u>F</u>			
<u>C</u>				CuF ₂	F 1s	685,7	684,5-685,9
-CH _x -	C 1s	285,0	285,0	SF ₃	F 1s	685,1	684,5-685,3
-COO-	C 1s	288,0	287,8-289,1	-CF ₂ -	F 1s	687,0	686,5-687,0
-CF ₂ -	C 1s	290,8	290,5-292,0				

*s.u. Diskussion

Tab. 17b : Konzentrationen der **Elemente** auf WCu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]	
	1 Tag	3 Tage
W	3	8
Cu	9	17
F	37	25
O	26	31
S	1	1
C	24	18

Tab. 17c : Konzentrationen der **Spezies** auf WCu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]		Spezies	Spezieskonzentration [mol-%]	
	1 Tag	3 Tage		1 Tag	3 Tage
W ⁰	3	9	SF ₃	3	2
WO ₃	5	9	-CH _x -	3	7
Cu ⁰	13	25	-COO-	27	21
CuF ₂	11	11	-CF ₂ -	35	14
CuO	0	2			

Abtrag von der Oberelektrode

Wie bereits oben erwähnt, wurden in allen XPS-Spektren neben den zu erwartenden Element-peaks auch Ni-Peaks detektiert. Die daraus berechneten oberflächennahen Ni-Konzentrationen sind zwar gering, liegen aber dennoch deutlich über den in Blindproben gemessenen Ni-Konzentrationen. Das Ni mußte sich demnach während der Teilentladungszeit von anderen Teilen des Aufbaus auf den Proben abgelagert haben. In Betracht kommt dabei nur die Oberelektrode (vernickelte Nähnadel), da sie, wie es die Abb. 44 verdeutlicht, ebenfalls direkt am Entladungsprozeß beteiligt ist. REM-Aufnahmen der Oberelektrode zeigen, daß sich innerhalb der Teilentladungszeit von 3 Tagen die Oberfläche der Nadelspitze deutlich verändert hat. Vor den Entladungen (Abb. 44a) besitzt die Spitze eine Zäpfchenform. Nach 3 Tagen (Abb. 44b) erscheint sie teils aufgequollen, teils sind deutliche Abtragungen zu sehen. Die Vergrößerung in Abb. 44c zeigt auf der Nadeloberfläche die Übergangszone zwischen dem

hellen geschädigten Bereich links und dem dunklen unversehrten Bereich rechts. In dieser Zone wurde mit einem REM-EDX-Scan der Verlauf des Ni-Signals gemessen. F und S wurden dort nicht detektiert. Das Ergebnis verdeutlicht, daß im morphologisch veränderten Bereich die Anzahl der Ni-Atome je Volumeneinheit deutlich geringer ist. Es ist anzunehmen, daß beim Teilentladungsprozeß auf der Nadeloberfläche hohe Temperaturen entstehen. Durch diese thermische Energiezufuhr könnten Ni-Atome aus den obersten Atomlagen sublimiert und als Ni^+ -Ionen in die Gasatmosphäre gelangt sein. Diese freigesetzten Ni^+ -Ionen könnten dann mit anderen Gasfragmenten in der SF_6 -Atmosphäre chemisch reagieren und sich anschließend auf der Oberfläche der Unterelektrode ablagern. Die Verdickung der Nadelspitze ist möglicherweise eine Folge der thermischen Zerstörung der regulären kubischen Ni-Kristallstruktur durch die fortlaufenden Teilentladungen. Bei einer kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur befinden sich 14 Atome in einer Elementarzelle. Durch die entladungsbedingte Zerstörung ist davon auszugehen, daß durch die teilweise thermische Emission von Ni-Atomen diese Strukturen aufbrechen und „lockerer“ werden. Des weiteren ist anzunehmen, daß die Entladung immer dort stattfindet, wo der kürzeste Weg zwischen Ober- und Unterelektrode besteht. Dadurch erfolgt zwangsläufig ein vermehrter Abtrag von Ni-Atomen an der Spitze, wodurch automatisch eine Abrundung der Nadelspitze erfolgt. Diese Untersuchung der Oberelektrode zeigt, daß es durchaus möglich ist, daß sich bei den Entladungen Metallspezies durch die Gasphase von einer Elektrode zur anderen bewegen können.

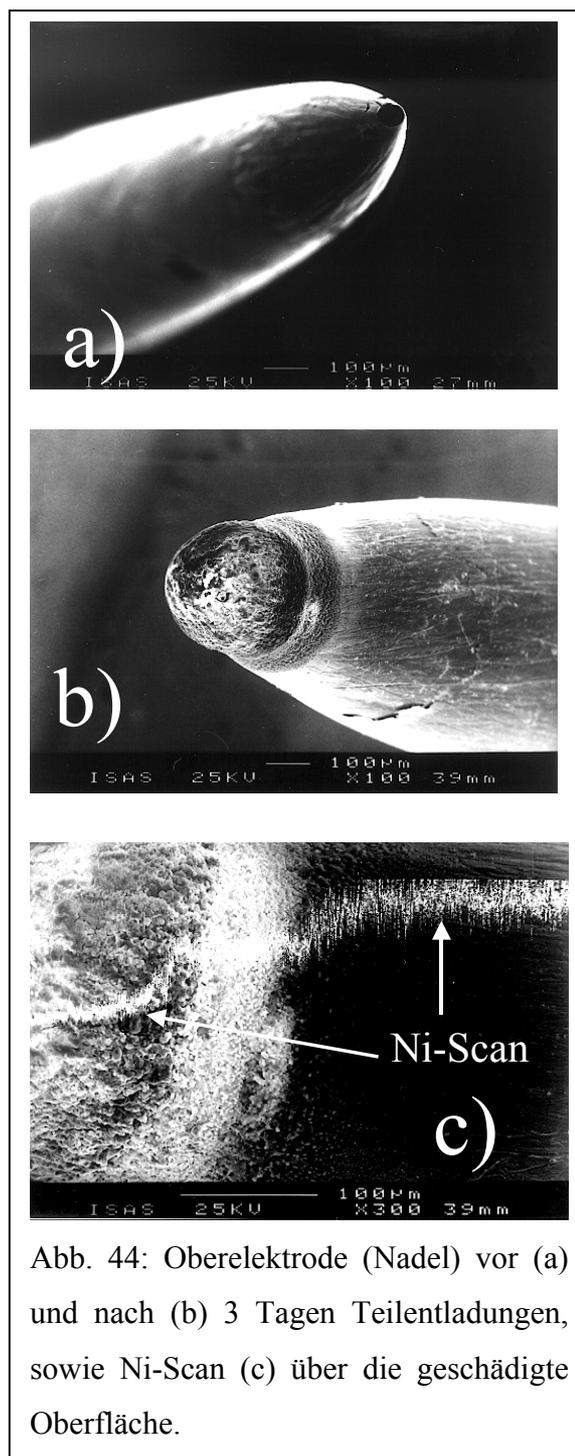


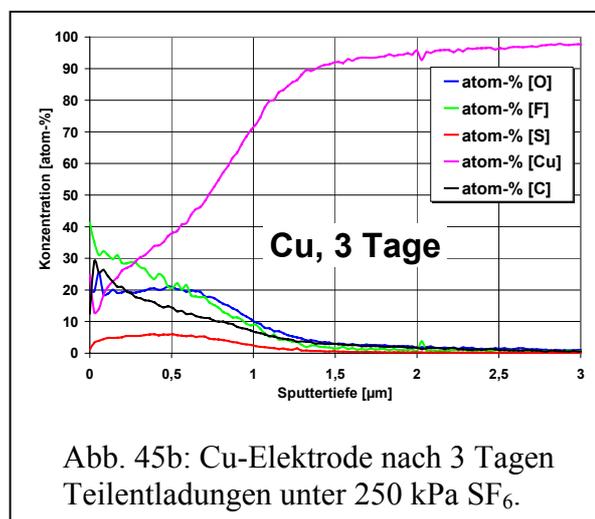
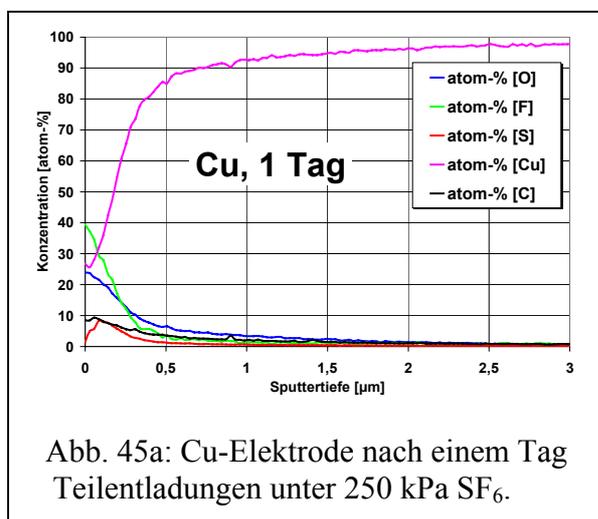
Abb. 44: Oberelektrode (Nadel) vor (a) und nach (b) 3 Tagen Teilentladungen, sowie Ni-Scan (c) über die geschädigte Oberfläche.

5.3. SNMS-Ergebnisse

Vor der Darstellung der SNMS-Ergebnisse sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Konzentrationsverläufe in den Spektren die jeweils lateralen Durchschnittskonzentrationen des SNMS-Analysenbereichs (Maskendurchmesser stets 3 mm) repräsentieren. Dies gilt für alle dargestellten SNMS-Tiefenprofile. Bei den Teilentladungs- und den Funkenentladungsexperimenten mit 0,15 J/Funke lag der Abfunktbereich immer innerhalb des Maskendurchmessers. Bei den Funkenexperimenten mit 1 J/Funke war der Abfunktbereich teilweise größer (max. 4,5 mm Durchmesser). Bei der Bilanzierung der Stoff- und Energiemengen (s. Kap. 7) wurde diese Besonderheit durch Umrechnung vom vorgegebenen Analysenbereich zum tatsächlichen Abfunktbereich mit berücksichtigt.

Cu

Anhand der SNMS-Analysen läßt sich feststellen, ob sich die o.a. Korrosionsprodukte nur nahe der Oberfläche bilden (nm-Tiefenbereich), oder ob sie sich auch in tiefer gelegenen Schichten (μm -Tiefenbereich) im Metallkörper wiederfinden. In den nachfolgend diskutierten SNMS-Ergebnissen bezeichnet „fremdelementhaltige Schicht“ den Tiefenbereich mit noch mindestens 1 atom-% Fremdelementgehalt. Das bedeutet z.B. für die Cu-Probe nach 3 Tagen Teilentladungszeit (s.u. Abb. 45b) eine C-haltige Schichtdicke von 2,6 μm , eine O-haltige von 2,8 μm , eine F-haltige von 1,9 μm und eine S-haltige von 1,3 μm . Im Gegensatz zu den XPS-Analysen konnte C in den SNMS-Tiefenprofilen aufgrund fehlender Standards nicht direkt quantifiziert werden. Die C-Quantifizierung erfolgte indirekt mit Hilfe der quantifizierten XPS-Werte für C, indem die mit XPS gemessenen C-Konzentration auf der Oberfläche als kalibrierter Startwert auf den C-Konzentrationsverlauf im SNMS-Spektrum übertragen wurde. Die Tiefenprofilanalysen der beiden **Cu**-Elektroden (Abb. 45a + b) verdeutlichen, daß es bei



den Teilentladungsexperimenten zu Oxidationsprozessen auch in tiefer gelegenen Schichten der Elektrode kommt, wodurch diese nachhaltig geschädigt wird und mit der Zeit allmählich korrodiert. Die Dicken der fremdelementhaltigen Schichten sind erwartungsgemäß nach 3 Tagen größer als nach einem Tag (Werte s. Tabelle 18), wohingegen die Fremdelementkonzentrationen auf der Oberfläche für beide Elektroden nahezu gleich sind (s. Tab. 18). Zum Vergleich der Richtigkeit der SNMS-Werte sind die oben ermittelten XPS-Werte in Tabelle 18 mit angegeben. An dieser Stelle wird die Berechtigung der C-Kalibration mittels XPS deutlich.

Tab. 18: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen und Oberflächenkonzentrationen in Cu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

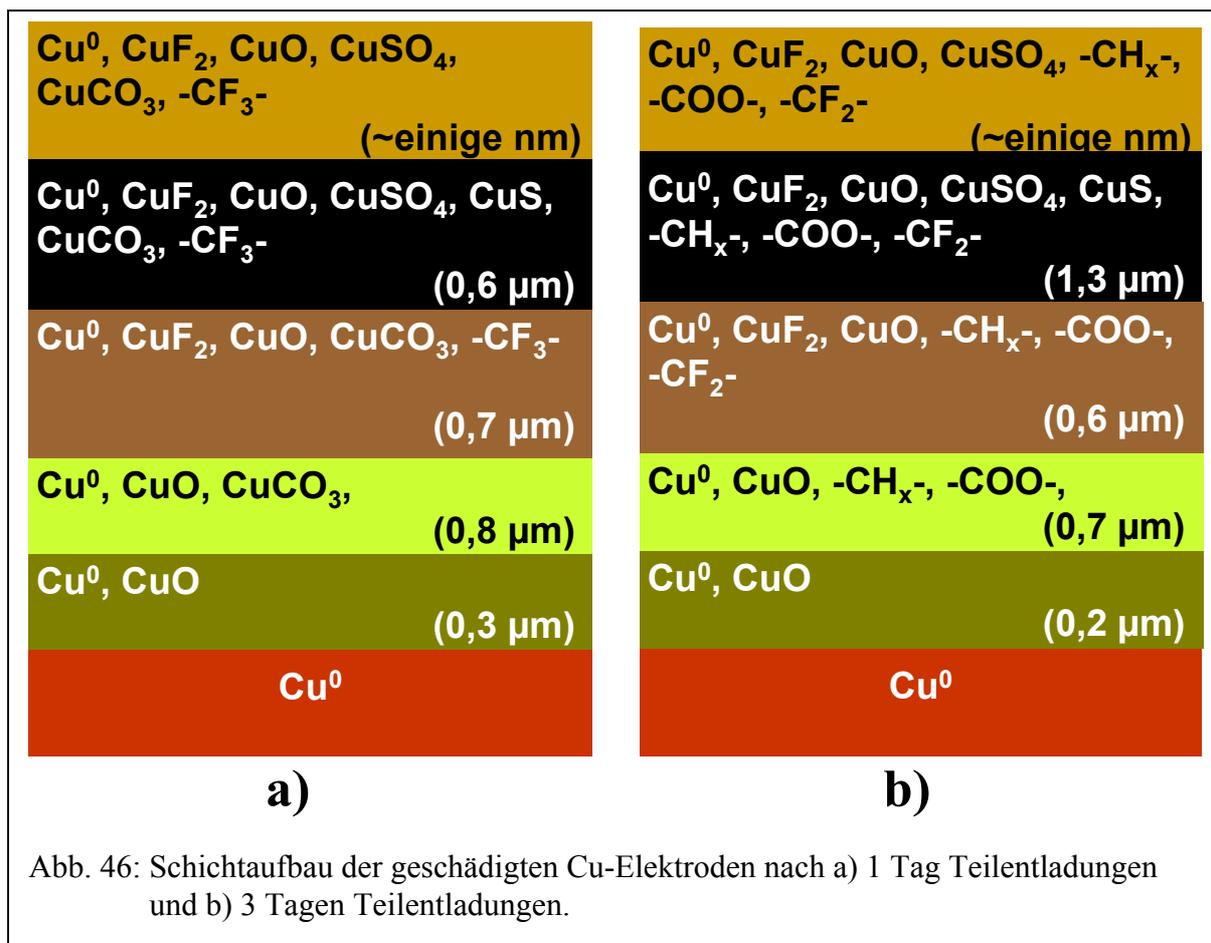
Element	Schichtdicke	Schichtdicke	Oberflächenkonzentration [atom-%], 1 Tag		Oberflächenkonzentration [atom-%], 3 Tage	
	1 Tag [μm]	3 Tage [μm]	SNMS	XPS	SNMS	XPS
Cu			26	28	25	28
F	1,3	1,9	39	36	41	38
O	2,4	2,8	24	24	20	20
S	0,6	1,3	2	3	1	1
C	2,1	2,6	9	9	13	13

Der Vergleich der oberflächennahen SNMS-Ergebnisse mit den quantifizierten XPS-Oberflächenkonzentrationen zeigt, daß die Werte relativ gut übereinstimmen und belegt, daß das in Kap. 4 beschriebene und neu entwickelte SNMS-Quantifizierungsverfahren für derartige technische Proben größenordnungsmäßig richtige Resultate liefert.

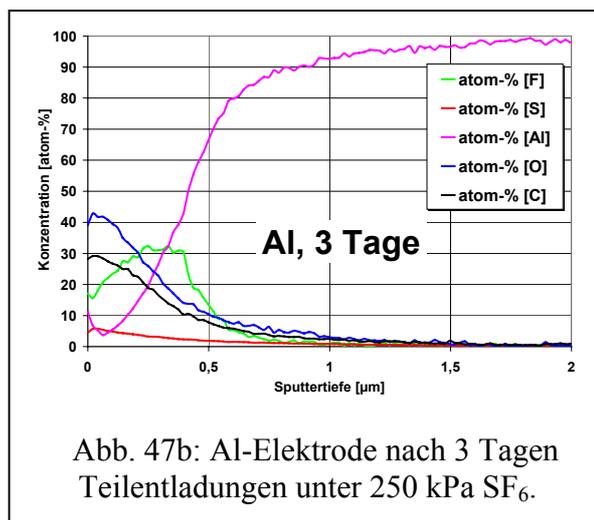
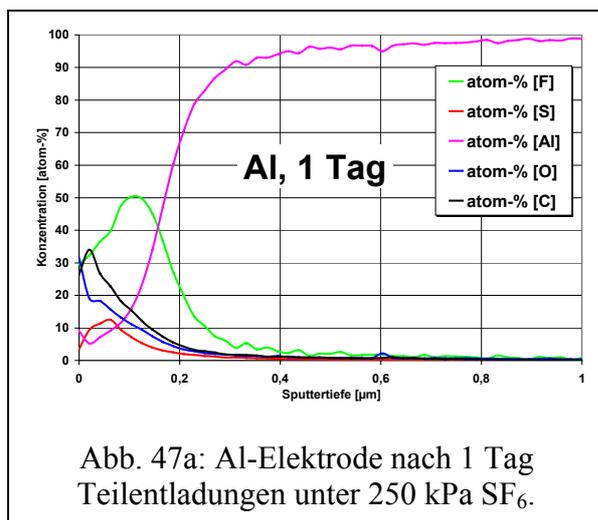
Bei der chemischen Interpretation der SNMS-Tiefenprofile ist die Zuhilfenahme der mit XPS ermittelten Konzentrationen der in Tab. 13c aufgeführten chemischen Verbindungen durchaus hilfreich. Auf diese Weise lassen sich mögliche chemische Konstellationen im Innern der Elektrode besser herleiten. Ein Beispiel sei dazu angeführt: In Abb. 45a sind bei einer Tiefe von 0,1 μm ca. 30 atom-% Cu, 32 atom-% F, 23 atom-% O, 8 atom-% C und 7 atom-% S vorhanden. Dies könnte folgende, aufgrund der XPS-Daten durchaus mögliche Verteilung im Elektrodenkörper in dieser Tiefe ergeben: 11 mol-% CuF_2 , 5 mol-% CuO , 8 mol-% CuSO_4 , 8 mol-% CuCO_3 , 11 mol-% CuS , 21 mol-% $-\text{CF}_3-$ und 36 mol-% Cu^0 . Dies ist zwar nur eine mögliche Variante der chemischen Zusammensetzung, ist aber gestützt auf die XPS-Ergebnisse eine wahrscheinliche. Diese Auswertung zeigt aber auch, daß die oberfläch-

lich gefundenen chemischen Verbindungen und deren Konzentrationen nicht zwangsläufig auch im Innern der Elektrode auftreten müssen. Der Anteil von 7 atom-% S bedingt das Vorhandensein einer weiteren S-haltigen Verbindung neben Sulfat, weil für dieses mindestens 28 atom-% O vorhanden sein müssten (gemessen wurden nur 24 atom-%). Die naheliegendste Verbindung zur Schließung dieser Lücke ist sicherlich CuS. Dies würde bedeuten, daß Sulfid nur im Innern der Elektrode entsteht und dort stabil ist. Auf der Oberfläche wird Sulfid wahrscheinlich zu Sulfat oxidiert, z.B. durch SO_4 . Des weiteren ist zu erkennen, daß bei beiden Elektroden sich die S-haltige Schicht unter der Oberfläche (nm) befindet. Die S-Konzentration erreicht im Innern ca. 5-7 atom-%, was in den oberflächennahen XPS-Analysen (1-3 atom-%) nicht zu erkennen, aber aufgrund der REM-EDX-Ergebnisse zu vermuten war (s.u. Vergleich mit REM-EDX-Werten in Abschn. 5.4.). Es läßt sich daher ableiten, daß zunächst auf der Oberfläche gebildete oder aus der Gasphase abgelagerte Sulfidionen und gebildete Sulfationen mit der Zeit entlang der Korngrenzen in den Festkörper hinein diffundieren. Dies würde auch die Abnahme der oberflächennahen Konzentration an Sulfationen, wie in Tab. 13c gezeigt, erklären.

Bei der Elektrode, die 3 Tage den Teilentladungen ausgesetzt war (Abb. 45b), ergibt die nach obigem Prinzip durchgeführte chemische Auswertung für die Beispieltiefe von 0,25 μm folgende Zusammensetzung: 17 mol-% CuF_2 , 6 mol-% CuO , 6 mol-% CuSO_4 , 4 mol-% CuS , 25 mol-% Cu^0 , 4 mol-% $-\text{COO}-$, 8 mol-% $-\text{CF}_2-$ und 30 mol-% $-\text{CH}_x$. Sicherlich ist es bei beiden Tiefenprofilen möglich, auch andere Zusammensetzungen zu berechnen, z.B. mehr Carbonat, weniger Sulfat, mehr Fluorid...etc. Bei der Interpretation der SNMS-Tiefenprofile kommt es aber nicht so sehr auf den genauen Gehalt der chemischen Verbindungen in einer Tiefe z an, sondern auf die fremdelementhaltigen Schichtdicken. Die beiden Beispielrechnungen sollen hier nur zeigen, daß es durchaus möglich ist, die ermittelten relativen Empfindlichkeitsfaktoren auf die SNMS-Tiefenprofile zu übertragen und den XPS-Ergebnissen entsprechende chemische Zusammensetzungen auch im Innern der Elektroden abzuleiten. Bei der Erstellung eines schematischen Tiefenprofils der geschädigten Elektroden werden deshalb die absoluten Fremdelementtiefen auch als Maßstab für die Eindringtiefen der chemischen Verbindungen verwendet (s. Abb. 46a + b). Dabei werden für die oberste nm-dicke Schicht die Ergebnisse der XPS-Analysen eingesetzt. Die darunter liegenden Schichten entsprechen dann den in Tabelle 18 angegebenen Werten für die einzelnen Fremdelementtiefen. In Abb. 46a + b sind die graphisch dargestellten Schichten rein schematisch zu sehen und nicht als maßstabsgetreue Wiedergabe der tatsächlichen Schichtdicken. Diesbezüglich ist zur besseren Orientierung die jeweilige reale Einzelschichtdicke zusätzlich als Zahlenwert eingefügt.



Al

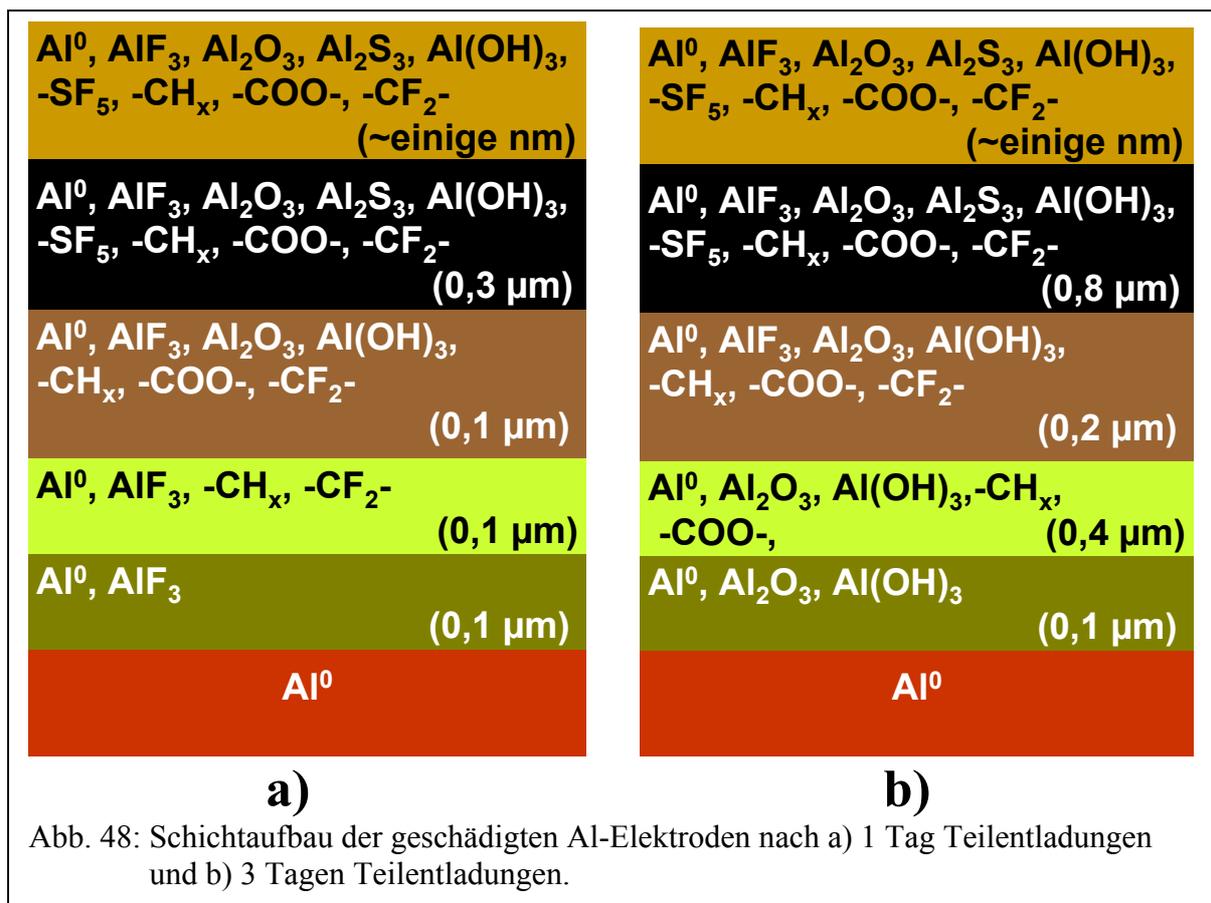


Bei Al (Abb. 47a + b) zeigt sich wie bei Cu eine Zunahme aller Schichtdicken nach 3 Tagen Teilentladungen (s.u. Tab. 19). Diese sind aber im Vergleich zu Cu nicht so tief und reichen nur maximal 1,5 μm in den Al-Festkörper hinein. Der Vergleich zwischen SNMS und XPS liefert auch bei Al eine gute Übereinstimmung der oberflächennahen Elementkonzentrationen.

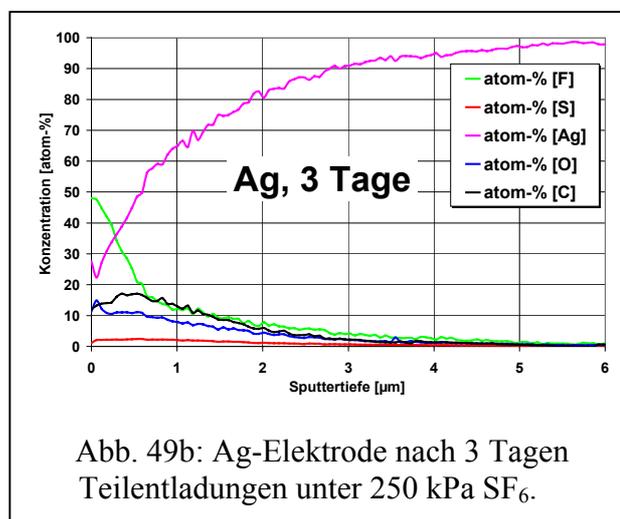
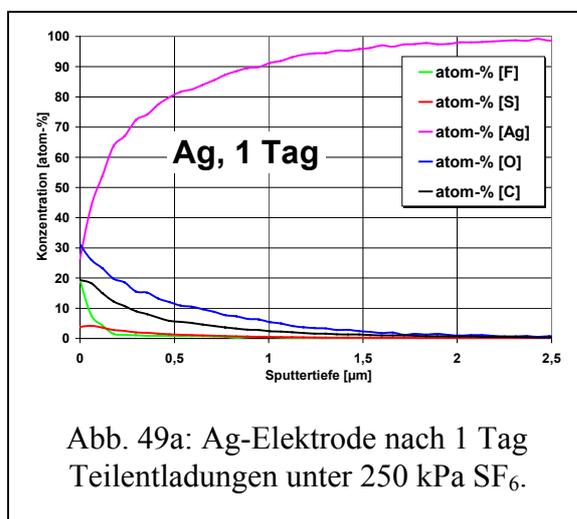
Tab. 19: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen und Oberflächenkonzentrationen in Al nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Schichtdicke	Schichtdicke	Oberflächenkonzentration [atom-%], 1 Tag		Oberflächenkonzentration [atom-%], 3 Tage	
	1 Tag [μm]	3 Tage [μm]	SNMS	XPS	SNMS	XPS
Al			9	10	11	11
F	0,8	1,0	30	32	17	1
O	0,4	1,5	3	37	39	34
S	0,3	0,8	3	4	4	5
C	0,5	1,4	26	26	29	29

Der O- und der C-Gehalt nehmen in beiden Elektroden von der Oberfläche nach innen stetig ab. Die S- und F-Konzentrationen zeigen insbesondere nach 1 Tag Teilentladungen (Abb. 47a) deutliche Maxima im Inneren der Elektrode (vergrabene S- und F-haltige Schichten). Nach 3 Tagen ist O am tiefsten in die Al-Elektrode eindiffundiert und hat diesbezüglich F übertroffen. Bei der chemischen Interpretation der Al-SNMS-Tiefenprofile stellt sich vor allem die Frage, ob die Existenz von SF_x -Fragmenten auch im Inneren der Elektrode anzunehmen ist. Dazu seien folgende 3 Fakten angeführt: 1. Es gibt im SNMS-Tiefenprofil einen qualitativen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der S- und der F-Konzentration. 2. Das atomare S/F-Verhältnis in den Tiefenprofilen liegt bei ca. 1/5. 3. Überträgt man die chemischen Verbindungen aus der XPS-Analyse auf die SNMS-Tiefenprofile, so läßt nur durch Einbeziehung von hypothetischen SF_5 -Fragmenten eine atomare Speziesbestimmung für das Innere der Elektrode durchführen. Beispiel: Nach 1 Tag Teilentladungen sind in 0,1 μm Tiefe 15 atom-% C, 11 atom-% O, 50 atom-% F, 8 atom-% S und 16 atom-% Al vorhanden. Dies ergibt folgende mögliche chemische Zusammensetzung: 20 mol-% Al^0 , 9 mol-% AlF_3 , 3 mol-% Al_2O_3 , 3 mol-% Al_2S_3 , 6 mol-% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 15 mol-% $-\text{SF}_5$, 17 mol-% $-\text{CH}_x$, 3 mol-% $-\text{COO}-$ und 24 mol-% $-\text{CF}_2-$. Ohne die Einbeziehung von SF_5 -Fragmenten kann wegen des hohen F-Anteils eine derartige Bilanzierung nicht plausibel durchgeführt werden. Diese Überlegungen und Berechnungen machen deutlich, daß es sehr wahrscheinlich auch im Inneren der Al-Elektroden $-\text{SF}_5$ -Fragmente gibt. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß SF_5^- -Ionen sehr stabil sind und somit durchaus in der Lage sein können, durch einen diffusionskontrollierten Prozeß in das Innere der Elektrode vorzudringen (s. dazu auch Abschn. 5.4.). Die aus den SNMS-Tiefenprofilen hervorgehende Verteilung der Spezies ist in Abb. 48a + b dargestellt.



Ag

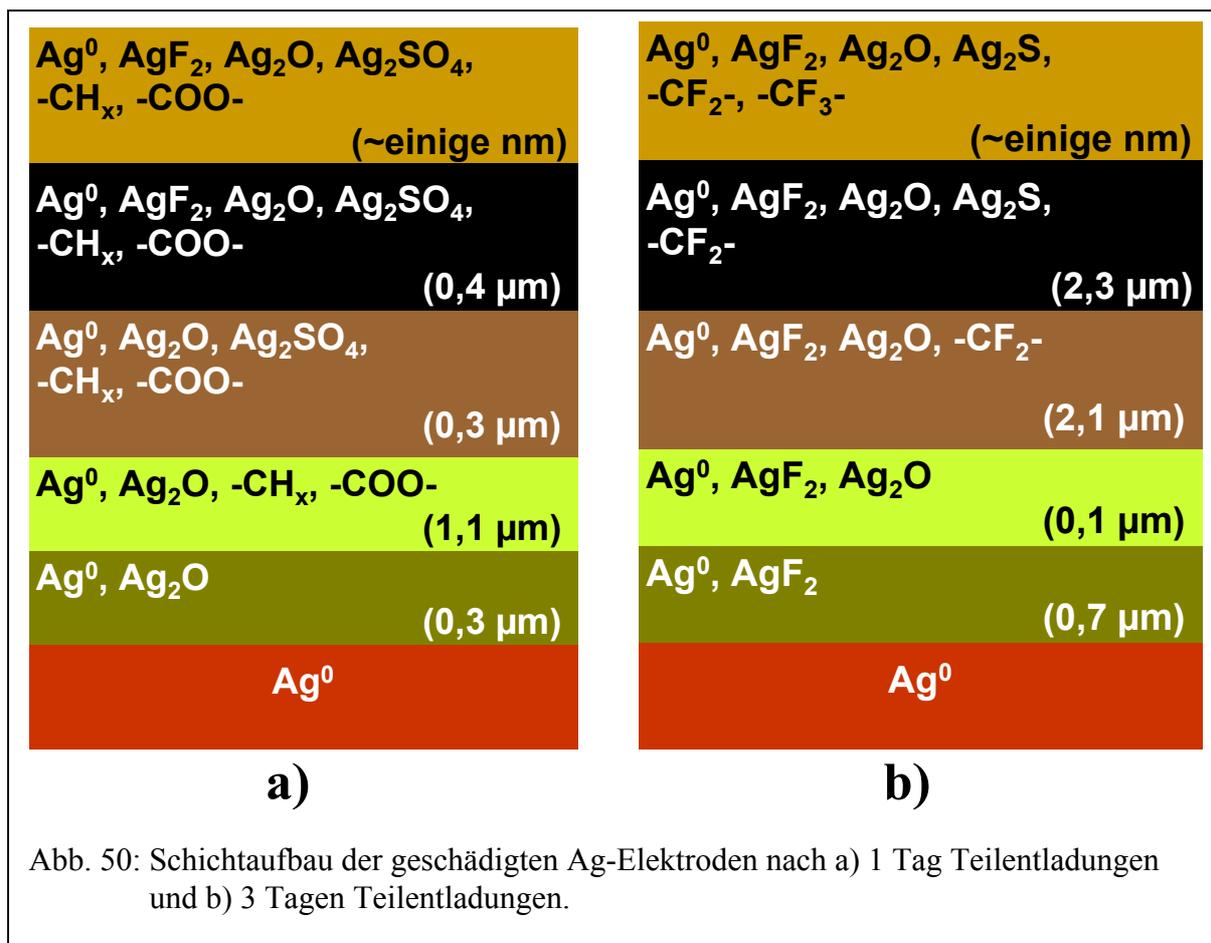


Auch bei Ag steigt die Menge an Fremdelementen in den Elektroden mit der Teilentladungsdauer an (Abb. 49a + b). In Ag bilden sich im Gegensatz zu Cu und Al nach 3 Tagen Teilentladungen Schichten, die sich wesentlich tiefer in den Metallkörper hineinziehen (s.u. Tab. 20). Bei Ag ändert sich mit der Zeit aber auch die Zusammensetzung der Schichten drastisch. Während nach 1 Tag (Abb. 49a) noch eine O-haltige Schicht dominierend ist, ist dies nach 3 Tagen (Abb. 49b) die F-haltige Schicht.

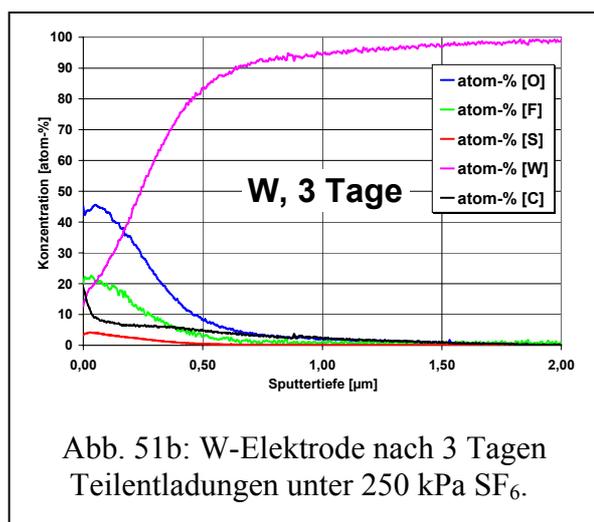
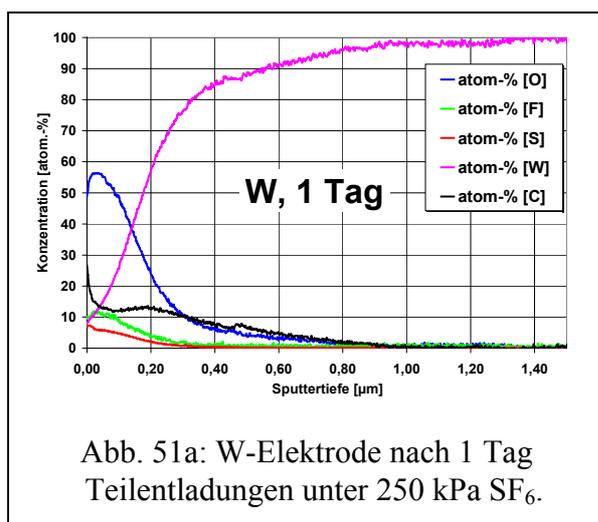
Tab. 20: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen und Oberflächenkonzentrationen in Ag nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Schichtdicke	Schichtdicke	Oberflächenkonzentration [atom-%], 1 Tag		Oberflächenkonzentration [atom-%], 3 Tage	
	1 Tag [μm]	3 Tage [μm]	SNMS	XPS	SNMS	XPS
Ag			27	29	28	29
F	0,4	5,2	19	14	48	52
O	2,1	4,5	31	34	11	5
S	0,7	2,3	4	4	1	2
C	1,8	4,4	19	19	12	12

Demnach wird innerhalb der ersten 24 h Teilentladungen mehr O, danach verhältnismäßig mehr F in der Elektrode abgelagert. Dieser Effekt kann mit Hilfe der oberflächennahen XPS-Analysen erklärt werden. Während der ersten 24 h bilden sich auf der Oberfläche Sulfat- und Carboxylanteile. Nach 3 Tagen Teilentladungen werden dort diese Produkte nicht mehr detektiert, allerdings können verstärkt AgF_2 , $-\text{CF}_2-$ und $-\text{CF}_3$ -Anteile gemessen werden (vgl. Tab. 15c). Außerdem ist in Abb. 49a zu erkennen, daß der Verlauf der O-Konzentration mit dem Verlauf der C- und der S-Konzentration korreliert, was auf das Vorhandensein einer CO- und einer SO-haltigen Komponente in der Elektrode hindeutet. Nach Abb. 49b korreliert der Verlauf der F-Konzentration insgesamt eher mit dem Verlauf der C-Konzentration, was auf das Vorhandensein von $-\text{CF}$ -Anteilen hinweist. Dies ist auch an folgenden Beispielrechnungen ersichtlich: 1. Gemäß Abb. 49a sind in einer Tiefe von $0,3 \mu\text{m}$ 9 atom-% C, 2 atom-% F, 2 atom-% S, 16 atom-% O und 71 atom-% Ag vorhanden. Das könnte einer chemischen Zusammensetzung von 81 mol-% Ag^0 , 1 mol-% AgF_2 , 3 mol-% Ag_2O , 3 mol-% Ag_2SO_4 , 8 mol-% $-\text{CH}_x-$ und 4 mol-% $-\text{COO}-$ entsprechen. 2. In Abb. 49b sind in einer Tiefe von $0,3 \mu\text{m}$ 15 atom-% C, 36 atom-% F, 2 atom-% S, 11 atom-% O und 36 atom-% Ag vorhanden. Das führt zu einer möglichen chemischen Zusammensetzung von 18 mol-% Ag^0 , 8 mol-% AgF_2 , 29 mol-% Ag_2O , 5 mol-% Ag_2S und 40 mol-% $-\text{CF}_2-$. Eine an den XPS-Ergebnissen orientierte chemische Zusammensetzung in dieser Beispieiltiefe ist nur unter Annahme von $-\text{CF}_2$ -Anteilen möglich (Verhältnis C/F zu groß für $-\text{CF}_3$), was das Vorhandensein von $-\text{CF}_3$ -Komponenten im Innern der Elektrode ausschließt (s.u. Abb. 50b). Bei Ag zeigt sich somit wiederum sehr deutlich, daß die meisten chemischen Reaktionsprodukte, die unmittelbar auf der Oberfläche vorhanden sind, sich auch weiter im Inneren der Elektrode ablagern (s. Abschn. 5.4.).



W



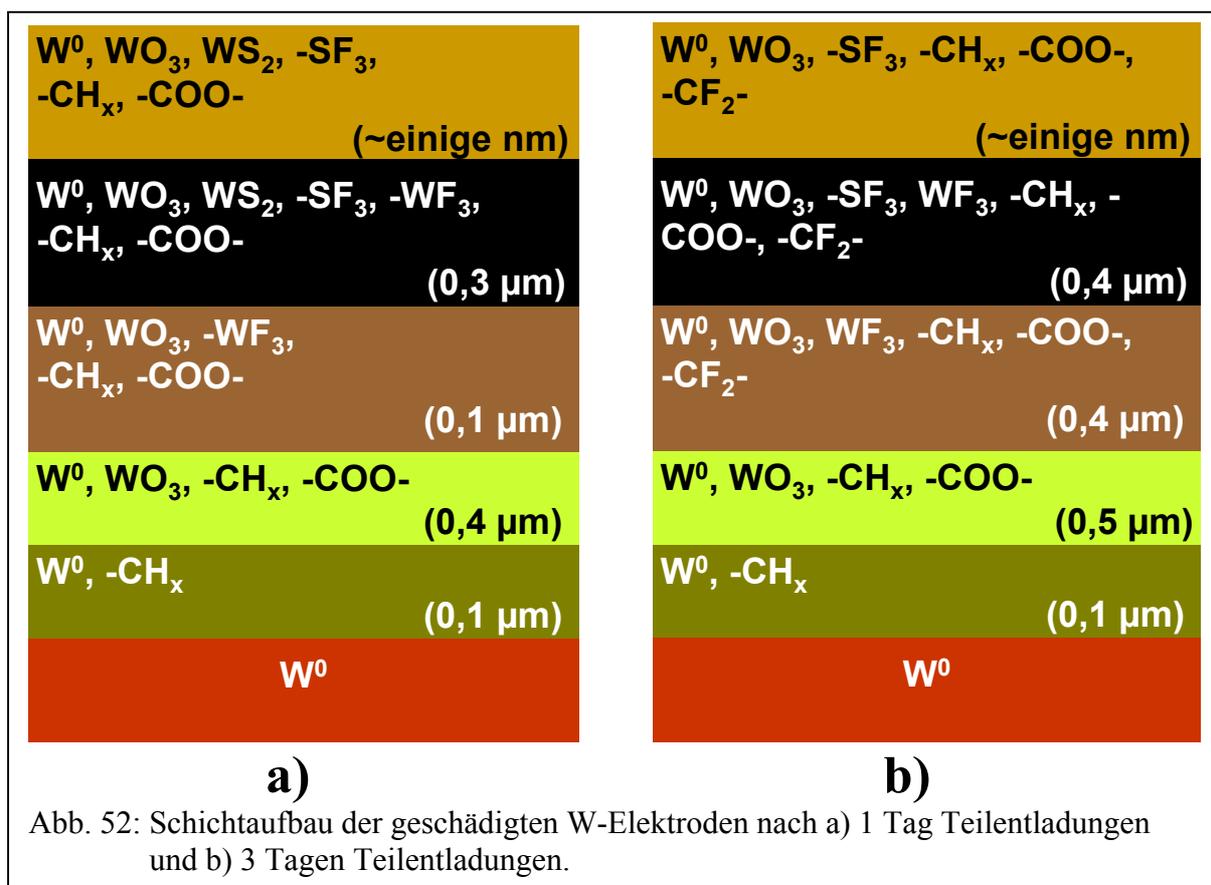
Bei W (Abb. 51a + b) ist ebenfalls ein Dickenwachstum der S-, F-, O- und C-haltigen Schichten mit der Zeit sichtbar, aber im Vergleich zu den anderen Metallen ist dieser Anstieg nicht so stark und beträgt nur einige hundert nm. Die Fremdelemente dringen in W insgesamt weniger tief ein als dies bei den anderen Metallen der Fall ist (s. Tab. 21).

Tab. 21: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen und Oberflächenkonzentrationen in W nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Schichtdicke	Schichtdicke	Oberflächenkonzentration [atom-%], 1 Tag		Oberflächenkonzentration [atom-%], 3 Tage	
	1 Tag [μm]	3 Tage [μm]	SNMS	XPS	SNMS	XPS
W			8	15	13	20
F	0,4	0,8	9	9	20	20
O	0,8	1,3	49	44	45	40
S	0,3	0,4	7	5	4	2
C	0,9	1,4	27	27	18	18

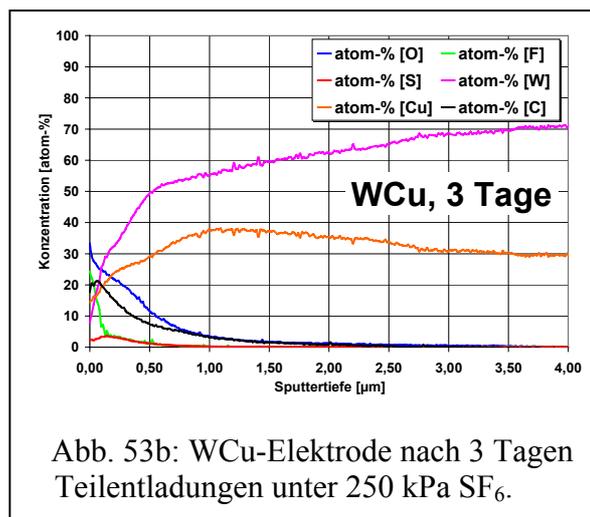
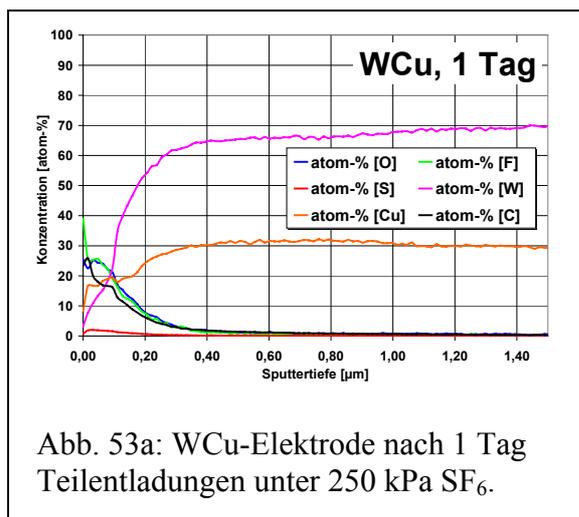
Die bei den anderen Metallen gute Übereinstimmung zwischen SNMS- und XPS-Oberflächenkonzentrationen setzt sich bei W fort (s. Tab. 21). Die Zusammensetzung der Schichten bleibt im Gegensatz zu Ag bei W mit der Zeit nahezu gleich. In beiden Elektroden dominiert eine O-haltige Schicht die Innere chemische Struktur. Die F-Konzentration in den Elektroden nimmt bei längerer Teilentladungszeit insgesamt zu, während die S- und C-Konzentrationen leicht abnehmen. Auch hier zeigen sich Parallelen zu den oberflächennahen XPS-Analysenergebnissen (vgl. Tab. 16c). Dort nahmen die SF_3 -, die WS_2 -, die $-\text{CH}_x$ - und die $-\text{COO}-$ Konzentrationen mit der Teilentladungszeit ab, während die $-\text{CF}_2$ -Konzentration deutlich zunahm. Bei W stellt sich - ähnlich wie bezüglich $-\text{CF}_3$ auf Ag - die Frage, ob sich die auf der Oberfläche detektierten SF_3 -Fragmente auch im Inneren der Elektrode ablagern. In Abb. 51a ist zu erkennen, daß sich in der Elektrode (0-0,4 μm) eine deutliche Menge an F befindet. Laut XPS-Analyse waren die SF_3 -Fragmente die einzige F-haltige Verbindung, die bei dieser Elektrode auf der Oberfläche zu detektieren war. Überträgt man wie bei den anderen Metallen diese nützliche Information auf das SNMS-Tiefenprofil, so kann die F-Konzentration in Abb. 51a nur durch das Vorhandensein von SF_3 -Fragmenten erklärt werden. Diese Annahme wird durch folgende Berechnung unterstützt: Nach Abb. 51a befinden sich in einer Tiefe von 0,1 μm 12 atom-% C, 46 atom-% O, 9 atom-% F, 5 atom-% S und 28 atom-% W. Das entspricht einer möglichen chemischen Zusammensetzung von 40 mol-% W^0 , 23 mol-% WO_3 , 2 mol-% WS_2 , 7 mol-% SF_3 , 9 mol-% $-\text{CH}_x$ und 19 mol-% $-\text{COO}-$. Ähnliches gilt auch für S als Bezugselement. Der in Abb. 51b dargestellte S-Konzentrationsverlauf kann anhand der XPS-Ergebnisse nur durch das Vorhandensein von $-\text{SF}_3$ -Fragmenten erklärt werden, da die andere mögliche S-haltige Verbindung, WS_2 , nach 3 Tagen Teilentladungen nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden ist (vgl. Tab. 16c). Insgesamt sprechen also diese Bilanzen für die Existenz von $-\text{SF}_3$ -Fragmenten im Inneren der W-Elektroden. Man könnte allerdings auch annehmen,

daß sich hier WF_x -Verbindungen bilden und ablagern, da sie sich aus der Tief nicht verflüchtigen können. Eine dem entsprechende stöchiometrische Berechnung mit z.B. WF_3 -Anteilen würde ebenfalls in sich schlüssige Ergebnisse liefern. Dies würde unter der Annahme geschehen, daß freie F-Atome bis zu einer Tiefe von $0,4 \mu\text{m}$ in die Elektrode eindiffundieren und erst dort mit W-Atomen reagieren. Ein solcher Vorgang erscheint wegen der sicherlich großen Beweglichkeit von freien F-Atomen unter der gegebenen Überdruckatmosphäre auch denkbar. Daher sind bei der Darstellung der Schichten beide F-haltige Spezies ($-SF_3$, WF_3) berücksichtigt worden (s. Abb. 52a + b).



WCu

Die WCu Legierung (Abb. 53a + b) zeigt im zeitlichen Verlauf der Korrosionsvorgänge ein ähnliches Verhalten wie die Reinstmetalle. Auch hier wachsen die fremdelementhaltigen Schichten, mit Ausnahme der F-haltigen Schicht, mit der Zeit an (s. Tab. 22). Auch bei der WCu-Legierung zeigt der Vergleich der Oberflächenkonzentrationen von SNMS und XPS eine gute Übereinstimmung der Werte, was belegt, daß das SNMS-Quantifizierungsverfahren nicht nur für Reinstmetalle sondern auch für Legierungen geeignet ist. Im Gegensatz zu reinem W existiert bei der WCu Legierung keine dominierende O-haltige Schicht. Die Konzentrationsverläufe von C, O und S sind nach 1 Tag Teilentladungen einander sehr ähnlich (s. Abb. 53a). Nach 3 Tagen Teilentladungen gilt dies nur noch für O und C (s. Abb. 53b).

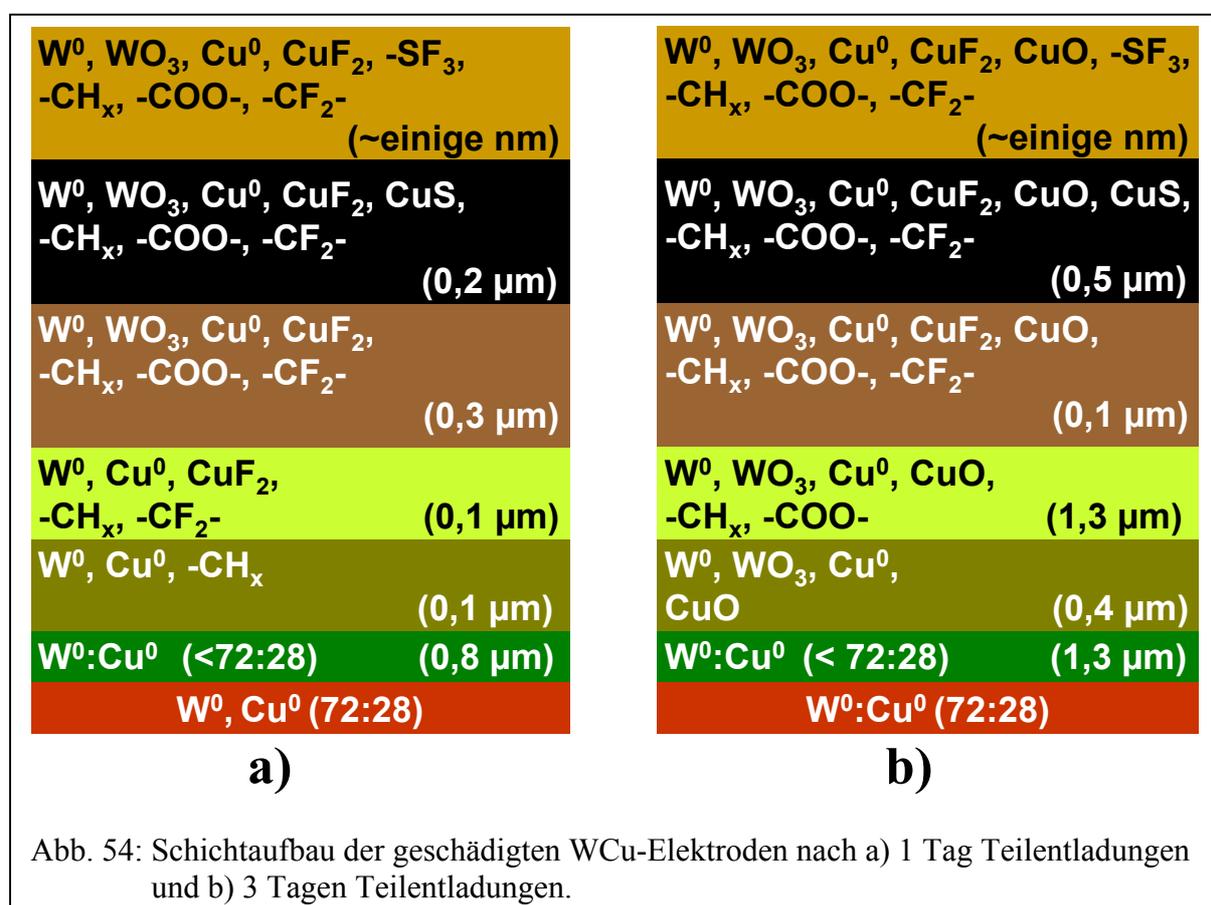


Tab. 22: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen und Oberflächenkonzentrationen in WCu nach 1 bzw. 3 Tagen Teilentladungen.

Element	Schichtdicke	Schichtdicke	Oberflächenkonzentration		Oberflächenkonzentration	
	1 Tag [μm]	3 Tage [μm]	SNMS	XPS	SNMS	XPS
W			3	3	8	8
Cu			8	9	15	17
F	0,6	0,6	39	37	24	25
O	0,5	2,2	5	26	33	31
S	0,3	0,5	1	1	2	1
C	0,7	1,8	24	24	18	18

Die Entwicklung des F-Gehalts in den WCu-Elektroden zeigt Parallelen zu dessen Verhalten in W, aber nicht in Cu. In Cu steigt der F-Gehalt mit der Zeit an, und die Dicke der F-haltigen Schicht wächst ebenfalls (s.o. Cu). Bei der WCu-Legierung bleibt die Dicke der F-haltigen Schicht auch nach 3 Tagen unter 1 μm , wie es bei reinem W der Fall ist. Für dieses von reinem Cu abweichende Verhalten dürfte bei der WCu Legierung sehr wahrscheinlich die Bildung flüchtiger WF_x-Verbindungen verantwortlich sein, wodurch eine Erhöhung des F-Gehalts im Festkörper vermieden wird und somit der F-Gehalt auf einem konstant niedrigen Niveau stagniert. S wiederum zeigt in WCu ähnliches Verhalten wie in Cu. Insbesondere in Abb. 53b ist die für Cu typische, vergrabene S-haltige Schicht zu erkennen, deren Dicke sich wie auch bei Cu mit der Zeit (von 1 Tag auf 3 Tage) fast verdoppelt. So wie bei Cu bereits diskutiert und begründet, dürfte dies ein Indiz für die Existenz von vergrabener CuS in den WCu-Elektroden sein, was durch folgende Berechnung weiter unterstützt wird: Nach Abb.

53b befinden sich in einer Tiefe von 0,2 μm 15 atom-% C, 22 atom-% O, 4 atom-% F, 4 atom-% S, 32 atom-% W und 23 atom-% Cu. Das entspricht einer möglichen chemischen Zusammensetzung von 42 mol-% W^0 , 3 mol-% WO_3 , 23 mol-% Cu^0 , 2 mol-% CuF_2 , 3 mol-% CuO , 6 mol-% CuS , 10 mol-% $-\text{CH}_x$, 10 mol-% $-\text{COO}-$ und 2 mol-% $-\text{CF}_2-$. Die Existenz von SF_3 -Fragmenten, die mit XPS auf der WCu-Oberfläche gemessen wurden, ist in dieser Tiefe stöchiometrisch aus dem SNMS-Tiefenprofil nicht abzuleiten, wenn man voraussetzt, daß dort CuF_2 und $-\text{CF}_2-$ die wahrscheinlicheren F-haltigen Spezies sind. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, daß aufgrund der S-Konzentration SF_3 -Fragmente nicht vorhanden sein können. Auch die F-Konzentration ist zumindest ab einer Tiefe von 0,2 μm dafür zu gering. Insgesamt betrachtet lassen diese Überlegungen den Schluß zu, daß sich bei der WCu Legierung die S-haltige Schicht aus vergrabenerm CuS und nicht aus abgelagerten SF_3 -Fragmenten besteht. In diesem Punkt weist die WCu-Legierung also eher Cu- statt W-Charakter auf. Obwohl die fremdelementhaltigen Schichten nach 1 und 3 Tagen (Abb. 54b) nur max. 0,7 bzw. 2,3 μm tief sind, ist darunter noch bis zu einer Tiefe von ca. 1,5 bzw. 3,6 μm ein deutliches W-Defizit gegenüber der „Soll“-Zusammensetzung von 72:28 erkennbar. Ursache hierfür ist vermutlich eine Cu-Diffusion aus dem Festkörperinneren an die Oberfläche. Solche Prozesse in Legierungen werden gängigen Diffusions-, Korrosions- und Schichtwachstumstheorien zugrunde gelegt. Die WCu Schichtdiagramme sind in Abb. 54a + b dargestellt.



5.4. Zusammenfassende Diskussion Teilentladungen

Anhand der Vergleiche der Oberflächenkonzentrationen von XPS und SNMS (S. Tab. 18-22) konnte bereits die größenordnungsmäßige Richtigkeit des hier entwickelten SNMS-Quantifizierungsverfahrens mittels relativer Empfindlichkeitsfaktoren gezeigt werden. Weiterhin sollte auch ein Vergleich mit den mittels REM-EDX gefundenen Konzentrationen vorgenommen werden, und zwar an Hand von Schwefel. Dazu wurden die in Tab. 12 aufgeführten Informationstiefen für S auf die SNMS-Tiefenprofile übertragen und die S-Durchschnittskonzentrationen in diesen SNMS-Tiefen mit den S-Durchschnittskonzentrationen der REM-EDX-Analysen aus Tab. 12 verglichen (s. Tab. 23).

Tab. 23: Vergleich der S-Durchschnittskonzentrationen von REM-EDX und SNMS.

Material	Teilent- ladungszeit	REM S-Konzentration [atom.-%]	SNMS S-Konzentration [atom.-%]	Informationstiefe z_i [μm]
Cu	1 Tag	0,58	1,33	2,37
Cu	3 Tage	1,02	2,88	2,37
Al	1 Tag	0,37	0,27	8,83
Al	3 Tage	0,46	0,36	8,83
Al	5 Tage	6,37	2,44	8,83
Ag	1 Tag	2,42	0,88	2,97
Ag	3 Tage	2,67	1,82	2,97
W	1 Tag	2,14	2,15	0,58
W	3 Tage	3,06	1,66	0,58
WCu	1 Tag	1,87	0,42	1,04
WCu	3 Tage	2,78	3,15	1,04

Dieser Vergleich zwischen REM-EDX- und SNMS-Ergebnissen zeigt z.T. eine gute Übereinstimmung der Werte und stellt somit die grundsätzliche Brauchbarkeit des SNMS-Quantifizierungsverfahrens nicht in Frage. Der größte Unterschied in den S-Konzentrationen tritt bei der Al-Probe auf, die 5 Tage lang den Teilentladungen ausgesetzt war. Diese Diskrepanz ist durch die vermehrten S-haltigen Ablagerungen (s.o. Abb. 33) auf der Oberfläche zu erklären. Diese Ablagerungen liefern bei vergleichbaren lateralen Analysenbereichen mit REM-EDX einen größeren Beitrag zur S-Durchschnittskonzentration, als dies bei der tiefenprofilanalytischen SNMS der Fall ist. Außerdem werden der Berechnung von Informationstiefen z_i Reinelemente zugrunde gelegt und nicht Mischstrukturen. Die durchschnittliche Abweichung der

Ergebnisse in Tab. 23 liegt bei einem Faktor von 2 und steht somit in erster Näherung im Einklang mit den Erfahrungen aus oberflächenanalytischen Methodenvergleichen.

Die Miteinbeziehung von C in die chemische Interpretation war ursprünglich nicht vorgesehen. Die Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen haben aber gezeigt, daß dies dringend erforderlich ist. Außerdem ist die Berücksichtigung von C bei den Korrosionsprozessen durchaus praxisnah zu sehen, da in den GIS sicherlich auch mit C-haltigen Kontaminationen zu rechnen ist. Bezüglich des Verhaltens von C ist folgender Aspekt von Interesse. In den Auswertungen der XPS-Analysen tritt $-CF_3$ nie in Gegenwart von $-COO-$ auf und umgekehrt. Der Grund hierfür ist das sehr selektive Fluorierungsverhalten von SF_4 , welches als Zersetzungsprodukt in der Gasphase entsteht. SF_4 fluoriert Carboxylgruppen direkt zu Trifluormethylgruppen sowie Aldehyd- und Ketogruppen direkt zu Difluormethylgruppen [18]. Da häufig Difluormethylgruppen auf der Oberfläche gefunden wurden, ist rückwirkend davon auszugehen, daß es dort zunächst zur Bildung von Aldehyd- und Ketogruppen gekommen ist. Insgesamt gesehen wird also der vorhanden C bei den Entladungen und Folgeprozessen zunächst oxidiert und dann je nach Material teilweise durch die Reaktion durch SF_6 -Fragmente fluoriert. Weiterhin könnten geringe Mengen an $-CF_2-$ und $-CF_3$ -Fragmente auch durch die Zersetzung von CF_4 bei den Entladungsprozessen gebildet werden. Da CF_4 aber nur als Spurenbestandteil ($< 0,1 \%$) im verwendeten SF_6 vorhanden war, ist diese „-CF-Quelle“ zu vernachlässigen.

Ein weiterer überraschender chemischer Befund bei den Teilentladungen ist das materialabhängige Auftreten von SF_x -Fragmenten. Dies können sowohl SF_5- als auch SF_3 -Fragmente sein. Es hat sich gezeigt, daß solche Bruchstücke nur bei Al, W und WCu auf der Oberfläche auftreten und sich bei Al und W sogar im inneren μm -tiefen Bereich der Elektroden ablagern.

Bei einer vorläufigen zusammenfassenden elektrotechnischen Betrachtung des Verhaltens aller verwendeter Materialien nach Teilentladungen, stehen zwei Befunde im Vordergrund: der auf der Oberfläche verbliebene Metallanteil nach der Entladungszeit und die Gesamtdicke der auf den Elektroden abgeschiedenen fremdelementhaltigen Schichten. Bezüglich des Restmetallanteils kann man die Materialien in jeweils 3 Gruppen einteilen. Nach 1 Tag Teilentladungen ist der metallische Anteil auf der Ag-Oberfläche mit 24 atom-% annähernd so groß wie bei Cu mit 29 atom-%. Beide Metalle zeigen unter diesen Bedingungen die geringste Korrosionsneigung. W und WCu zeigen mit 11 bzw. 16 atom-% (bei WCu: $W^0 + Cu^0$) schon ein deutlich schlechteres Korrosionsverhalten. Al ist mit nur 6 atom-% bereits nach 1 Tag Teilentladungen fast vollständig korrodiert. Nach 3 Tagen Teilentladungen haben W und

WCu mit 25 bzw. 34 atom-% den höchsten Metallanteil auf der Oberfläche. Der metallische Silberanteil wird auf 15 atom-% reduziert. Am deutlichsten macht sich die längere Entladungszeit bei Cu bemerkbar. Dort wird die Oberfläche mit verbleibenden 5 atom-% fast ebenso weitgehend korrodiert wie die von Al (3 atom-%). Bei der Betrachtung der Gesamtschichtdicke ist festzustellen, daß W nach 3 Tagen Teilentladungen die geringste Korrosion aller verwendeten Reinstmetalle aufweist, wenn man 90 atom-% Metallgehalt (s. Abb. 51a, b) zum Vergleich heranzieht. Insgesamt sind demnach W und WCu an Stellen, an denen es häufiger zu Teilentladungen kommen kann bevorzugt einzusetzen. Ag und Cu eignen sich eher dort, wo es wahrscheinlich nicht zu Teilentladungen kommt, wo aber eine hohe elektrische Leitfähigkeit gefordert ist, die diese Metalle von Natur aus mitbringen. Al ist unter diesen Gesichtspunkten sicherlich der am wenigsten geeignete Werkstoff.

6. Funkenentladungen

6.1. Übersicht

Die Experimente mit Funkenentladungen wurden unter 3 verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt: 1. 0,15 J/Funke Funkenenergie und 250 kPa SF₆; 2. 0,15 J/Funke Funkenenergie und 300 kPa SF₆; 3. 1 J/Funke Funkenenergie und 250 kPa SF₆. Die Experimente mit erhöhter Funkenenergie wurden gemacht, um möglichst nahe an die Entladungsenergien nicht realisierbarer Lichtbögen zu gelangen. In Tabelle 24 sind zur Übersicht alle Funkenexperimente mit den entsprechenden Materialien und Funkenanzahlen aufgeführt.

Tab. 24: Übersicht über die Funkenexperimente mit verschiedenen Funkenanzahlen.

Material	Funkenanzahlen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF ₆	Funkenanzahl bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF ₆	Funkenanzahl bei 1 J/Funke und 250 kPa SF ₆
Cu	50; 600; 1200; 1800; 3000; 6000; 12000	1200; 3000; 6000; 12000	300; 600; 1200; 3000
Al	50; 600; 1200; 1800; 3000	600; 1200; 1800; 3000	300; 600; 1200; 3000
Ag	50; 600; 1200; 1800; 3000; 6000; 12000	1200; 3000; 6000; 12000	300; 600; 1200; 3000
W	50; 600; 1200; 1800; 3000; 6000; 12000		
WCu	50; 600; 1200; 1800; 3000; 6000; 12000		

In der Hauptexperimentalreihe mit 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆ wurden mit allen Materialien bis auf Al Experimente mit gleichen Funkenanzahlen durchgeführt. Dabei dienten die Experimente mit nur 50 Funken den REM-EDX- und AES-Elementverteilungsanalysen in einzelnen Kratern (s.u. Abschn. 6.4. Mikrobereichsanalysen). Wie schon bei 250 kPa SF₆ lag auch bei 300 kPa SF₆ die Obergrenze mit Al-Elektroden materialbedingt bei 3000 Funken (s.u. Abschn. 6.2. Abfunkverhalten). Die weiterführenden Experimentalreihen mit 300 kPa SF₆ bzw. 1J/Funke wurden aus Gründen der Verfügbarkeit der Metalle und der zur Verfügung stehenden Versuchs- und Analysenzeit nicht mehr mit W und WCu durchgeführt. Bei diesen ergänzenden Experimenten wurde das Augenmerk nicht so sehr auf Veränderungen im Mi-

krobereich oder der Morphologie direkt auf der Oberfläche gelegt. Vielmehr sollten hierbei Unterschiede in Art und Umfang der auf der Oberfläche entstehenden chemischen Verbindungen (XPS-Analysen) untersucht werden und insbesondere die entstehenden Schichtdicken (SNMS-Tiefenprofile) im Vordergrund stehen. Aus material- und analysetechnischen Gründen lag die Obergrenze bei 1 J/Funke für alle Materialien bei 3000 Funken (s.u. Abschn. 6.7.).

6.2. Abfunkverhalten

Bei der Durchführung der Experimente zeigten sich bereits gravierende Unterschiede zwischen den verwendeten Materialien in Bezug auf die Regelmäßigkeit der Funkenfolge. In der **Hauptexperimentalreihe** zeigten **Cu**-Elektroden ein stark variierendes Abfunkverhalten. Zwischen 0-600 Funken war eine schnelle aber unregelmäßige Funkenfolge mit etwa 2 Funken/s wahrzunehmen. Im Bereich von 600-1000 Funken kam es zu längeren Pausen zwischen einzelnen Funken. Insgesamt sank die Funkenfrequenz auf unter 1 Funken/s. Ab 1000 Funken ging die Funkenfolge in eine langsame aber regelmäßige Frequenz von 10 Funken/min über, die dann zu höheren Funkenzahlen wieder schneller und auch regelmäßiger wurde. Für 3000 Funkenentladungen wurden bei Cu ca. 30 min benötigt, für 12000 Funken 200 min, d.h. es wurde eine durchschnittliche Funkenfrequenz von 1 Funken/s erreicht. Mit **Al**-Elektroden war zu Beginn jedes Experimentes bis zu 1000 Funken ein ähnliches Abfunkverhalten wie bei Cu zu beobachten. Bei höheren Funkenzahlen wurde die Funkenfolge allerdings immer langsamer bis hinunter zu 1 Funke/min, um schließlich bei 3000 Funken komplett abzuberechnen. Für diese 3000 Funken wurde eine Zeitspanne von ca. 60 min benötigt, d.h. durchschnittlich weniger als 1 Funken/s. Bei Al mußte die Veränderung der Oberfläche im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit offensichtlich anders sein als bei Ag und Cu (s. hierzu Abschn. 6.5. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Ergebnisse). Mit **Ag**-Elektroden konnte im Gegensatz zu Cu eine sehr schnelle und regelmäßige Funkenfolge vom Beginn bis hin zu 12000 Funken aufrecht erhalten werden. Bei Ag konnten 3000 Funken innerhalb von 15 min auf die Elektrodenoberfläche durchschlagen, d.h. mehr als 3 Funken/s. Bei **W** erwies sich das Überschlagen der Funken als insgesamt sehr regelmäßig aber auch sehr langsam. Für 3000 Funken wurden ähnlich wie bei Al 65 min benötigt, für die maximale Anzahl von 12000 Funken ca. 4 h. Die Funkenfolge war aber nie Variationen unterworfen noch brach sie zwischenzeitlich ab. Mit W-Elektroden war eine durchschnittliche Funkenfolge von 0,8 Funken/s zu beobachten. Im Gegensatz zu W zeigte die **WCu-Legierung** ein stark variierendes Abfunkverhalten. Zwischen 0-600 Funken waren durchschnittlich nur ca. 15 Funken/min mit zwischenzeitlich längeren Pausen zu registrieren. Danach wurde die Funkenfolge

schneller und auch regelmäßiger. 3000 Funken konnten nach ca. 70 min, 12000 Funken nach 3,5 h erreicht werden. Die Funkenfrequenz stieg somit bei diesem Material auf nahezu 1 Funken/s an, wobei bei den letzten 3000 Funken die Funkenfrequenz fast so hoch war wie bei Ag. Die WCu-Legierung zeigt demnach bei den ersten Entladungen in Bezug auf die Regelmäßigkeit eher Cu-Charakter und in Bezug auf die Geschwindigkeit eher W-Charakter, bei den späteren Entladungen hingegen Ag-Charakter auf der Oberfläche. Dies Verhalten mag zunächst unlogisch erscheinen, da zu Beginn der Experimente die Metalloberfläche noch unversehrt ist und somit eine bessere Leitfähigkeit aufweist. Demnach sollten zu Beginn die Entladungen schneller und regelmäßiger erfolgen. Wie aber bereits in Abschn. 2.2.3. unter „Unkontrollierte Entladungen“ erläutert, kommt es durch die zunehmende Kraterbildung (s.u. Abschn. 6.3. Morphologische Veränderungen) mit der daraus resultierenden Bildung von Unebenheiten auf der Oberfläche zu einer um bis zu 100 fach höheren Entladungswahrscheinlichkeit. Dieser Aspekt scheint speziell bei Cu und der WCu-Legierung zum Tragen zu kommen. Bei Ag ist die elektrische Leitfähigkeit wahrscheinlich stets so groß, daß dieser morphologische Effekt nicht derart deutlich hervortritt. Das Abfunkverhalten von Cu, Al und Ag unter **300 kPa** SF₆ war dem unter 250 kPa sehr ähnlich. Der einzige Unterschied war, daß bei **Cu** in allen Messungen unter 300 kPa ein regelmäßigeres Abfunken beobachtet wurde als unter 250 kPa. Bei einer Funkenenergie von **1 J/Funke** lag das Limit der Funkenanzahl bei allen Materialien bei 3000 Funken. Die Elektrodenoberfläche wurde durch die hohe Funkenenergie schon bei einer geringen Anzahl von Funken sichtbar stark geschädigt, so daß höhere Funkenanzahlen die Elektrode für die beabsichtigten Messungen unbrauchbar gemacht hätten. Daher wurden mit Cu, Al und Ag Experimente mit 300, 600, 1200 und maximal 3000 Funken durchgeführt. Bei allen Metallelektroden wurde für 1 J/Funke gegenüber der geringeren Funkenenergie von 0,15 J/Funke eine geringere Abfunkfrequenz beobachtet, was an der längeren Aufladungszeit des 10 nF Kondensators im Vergleich mit dem 1,2 nF Kondensator lag. Bei **Cu** lag die Funkenfrequenz in allen Experimenten bei 0,4 Funken/s. Diese Geschwindigkeit blieb auch bis 3000 Funken konstant. Bei **Al**-Elektroden lag die Funkenfrequenz bei 0,2 Funken/s, und bei Ag wiederum bei 0,4 Funken/s. In diesen beiden Fällen war die Funkenfolge ebenfalls gleichbleibend. Dieses fast gleiche Abfunkverhalten aller Metalle, welches unabhängig von der Funkenzahl war, zeigt, daß bei dieser hohen Funkenenergie elektrotechnische Parameter (Kapazität des Stoßkondensators; s. Abb. 15) für die Funkenfolge verantwortlich sind, und nicht materialspezifische Faktoren oder deren Änderungen.

6.3. Morphologische Veränderungen

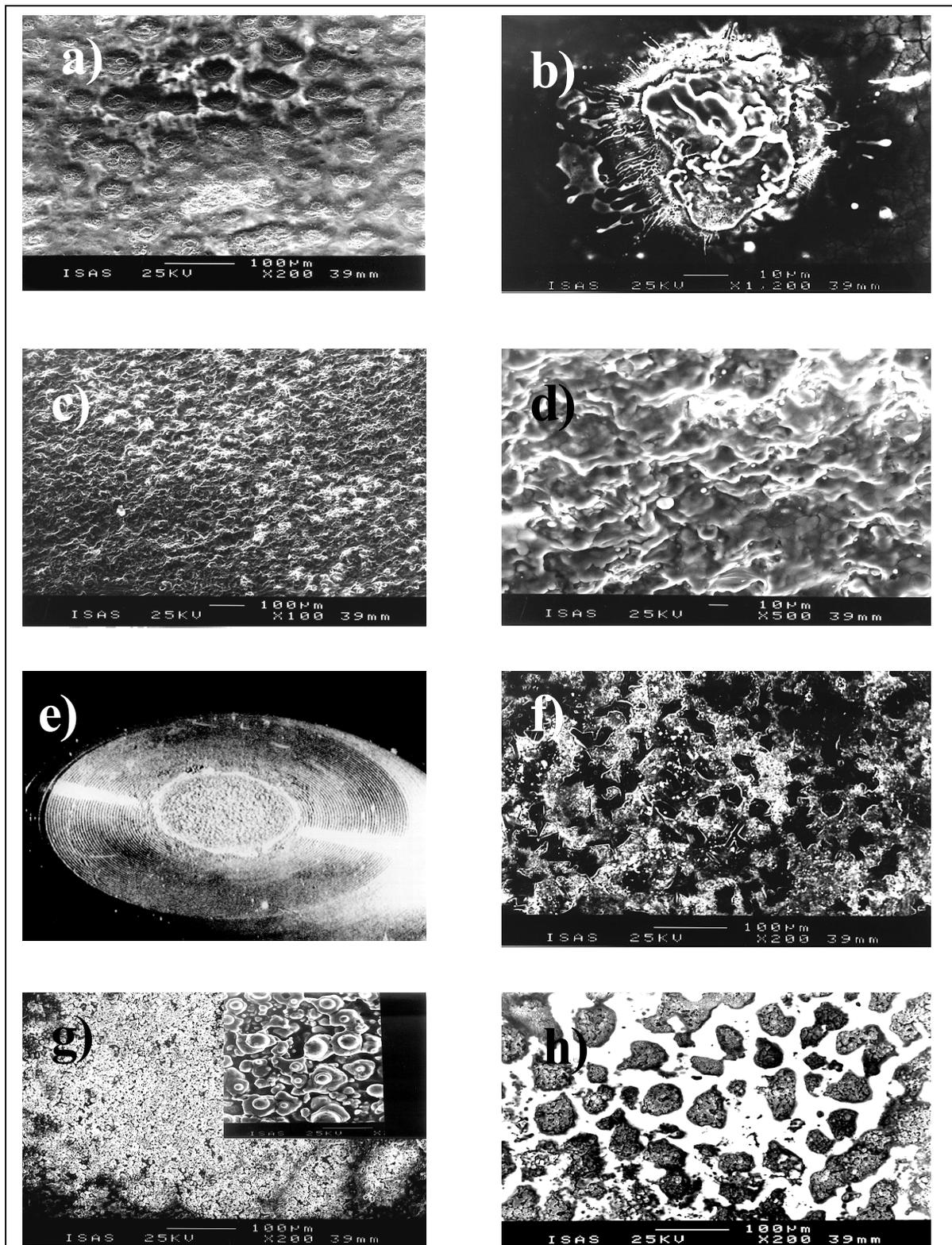


Abb. 55: REM-Aufnahmen von Elektroden nach 3000 Funken:

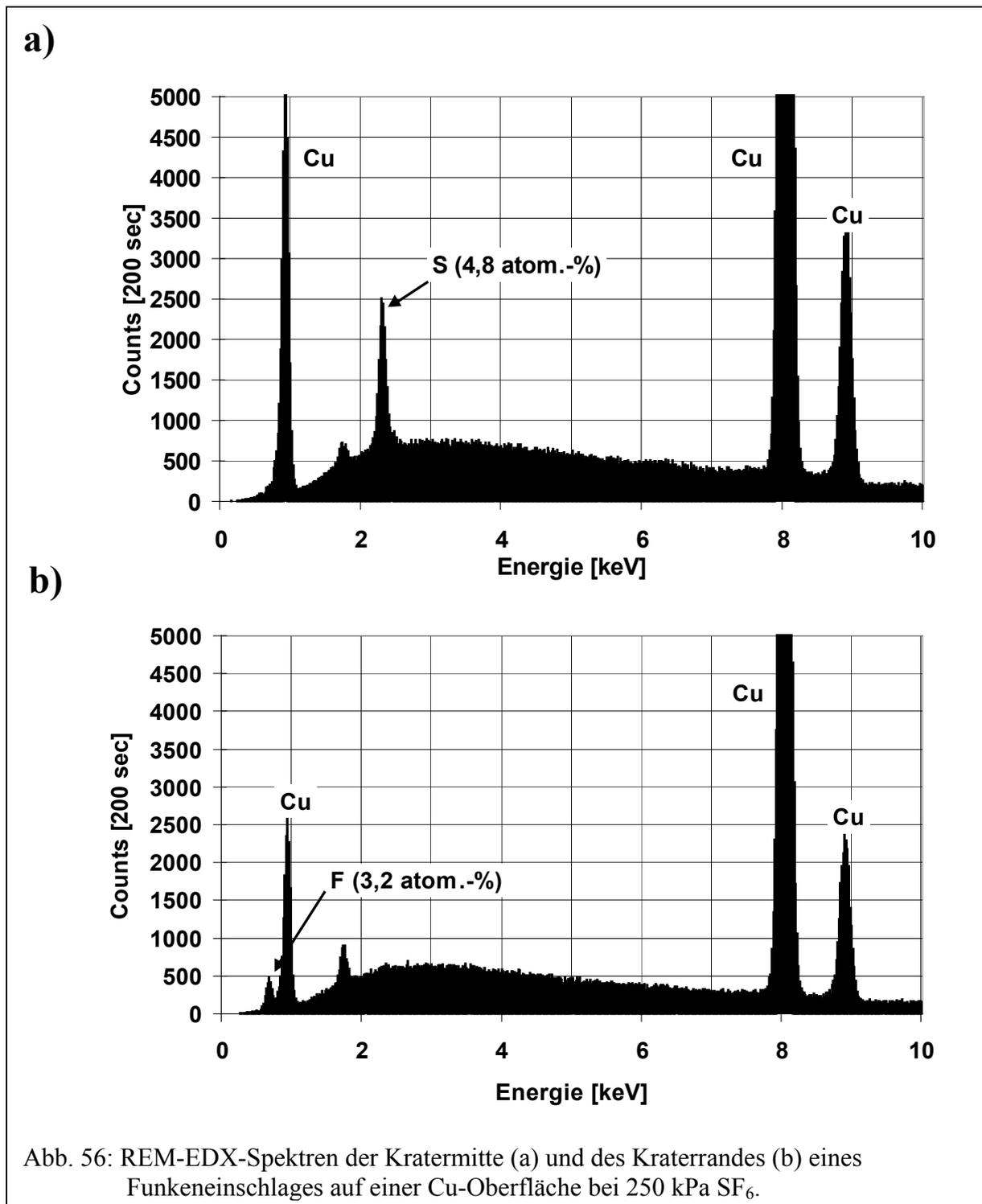
Cu in 200 facher Vergrößerung (a) und einzelner Krater auf Cu in 1200 facher Vergrößerung (b); Al in 100 facher (c) und 500 facher Vergrößerung (d); gesamte Ag-Probe (e) und in 200 facher Vergrößerung (f); W in 200 facher und 2000 facher Vergrößerung (g); WCu-Oberfläche in 2000 facher Vergrößerung (h).

Nach Beendigung der Funkenexperimente wurden zunächst visuelle Untersuchungen der Oberflächen durchgeführt. Dafür wurden von jedem Material die Proben mit Hilfe des REM untersucht. Der abgefunkte Bereich auf der Unterelektrode (Probe) war in allen Fällen scharf umrissen (Abb. 55e) und lag bei etwa 3 mm Durchmesser. Auf **Cu** waren im gesamten Entladungsbereich zahlreiche Krater mit einer Ausdehnung von max. ca. 50 μm und einer Tiefe von max. ca. 5 μm sichtbar (Abb. 55a). Die lokal erzeugten Temperaturen müssen so hoch gewesen sein, daß sie das Material kurzfristig zum Schmelzen brachten. Abb. 55b zeigt eindrucksvoll die zunächst geschmolzenen und anschließend wiedererstarteten Bereiche eines einzelnen Funkeneinschlags auf einer Cu-Oberfläche. Außerdem ist auf dem Bild 55a klar zu sehen, daß die Funkeneinschläge immer dicht nebeneinander erfolgten. Dies unterstützt die in Abschn. 2.2.3. dargelegte Hypothese von der Erhöhung der Entladungswahrscheinlichkeit durch Unebenheiten auf der Oberfläche, wodurch Entladungen bevorzugt in Regionen bereits geschädigter Bereiche stattfinden, der nächste Funke also dort einschlägt, wo in unmittelbarer Nachbarschaft bereits eine Entladung stattgefunden hatte. Außer bei Cu wurde eine Kraterbildung infolge Funkeneinschlägen nur noch bei Ag und bei der WCu Legierung gefunden. Bei **Ag** sind die Krater in ihrer lateralen Ausdehnung kleiner aber insgesamt tiefer als bei Cu (Abb. 55f), was auf darauf hindeutet, daß bei Ag mehr Energie in die Tiefe dissipiert wird als bei Cu. Die Anordnung der Krater ist nicht so regelmäßig wie bei Cu. Wie bereits oben vermutet, zeigt die Aufnahme, daß die Entladungen aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Ag in Bezug auf den Entladungsort eher willkürlich erfolgen. Die Oberflächenstruktur der **WCu**-Probe (Abb. 55h) ähnelt im Hinblick auf die Größe und Anordnung der Krater wiederum mehr der Cu-Oberfläche (die hier zu sehenden weißen Bereiche der Kraterränder stammen von Aufladungseffekten und sind bildtechnischer Natur). Vergleicht man das Bild der WCu-Legierung mit dem einer reinen W-Probe (Abb. 55g) bei gleicher Vergrößerung, dann ist ebenfalls festzustellen, daß die WCu-Legierung bezüglich der Morphologie eher Cu-Charakter zeigt. Bei **W** ist in dem vergrößerten Bildausschnitt (Abb. 55g oben rechts) erst bei 2000 facher Vergrößerung eine Mikrostruktur zu erkennen. Diese stammt aber nicht direkt von Funkeneinschlägen wie bei Cu und WCu, sondern ist eher die Folge von Ablagerungsprozessen. Bei einer W-Probe, die zur Mikrobereichsanalyse nur 50 Entladungen ausgesetzt war, zeigen sich wie bei Cu und WCu teilweise einzelne Krater mit einer lateralen Ausdehnung von ebenfalls ca. 50 μm (s.u. Abschn. 6.4. Mikrobereichsanalysen). Das bedeutet, daß sich bei W die Bereiche der einzelnen Funkeneinschläge bei höherer Funkenanzahl überlappen können. Da W mit 3410°C einen ca. dreimal höheren Schmelzpunkt als Cu und Ag besitzt, kommt es auf der W-Oberfläche auch nicht zu stark schmelzbedingten Kraterrandauf-

würfen wie z.B. bei Cu. Daher tritt bei W auch nicht der elektrotechnische Effekt der erhöhten Entladungswahrscheinlichkeit durch Oberflächenunebenheiten auf, so daß die Funkeneinschläge im gesamten Entladungsbereich eher willkürlich erfolgen (s. Abb. 55g). Bei der morphologischen Betrachtung aller Materialien bildet Al eine Ausnahme. Bei diesem Metall gibt es weder bei 100 facher (Abb. 55c) noch bei 500 facher Vergrößerung (Abb. 55d) eine ähnliche Struktur zu sehen wie bei den anderen Materialien. Nach 3000 Funken erscheint die Al-Oberfläche in ihrer Beschaffenheit relativ homogen. Es wurde auch versucht, auf einer Al-Probe nach 50 Entladungen Einzelkrater zu sichten, aber selbst bei dieser niedrigen Funkenzahl waren keine einzelnen Einschläge auf der Oberfläche zu erkennen. Da Al mit 660°C den niedrigsten Schmelzpunkt aller untersuchten Materialien besitzt, scheint die Oberfläche bei jeder Entladung fast glatt zu schmelzen und sich sofort wieder relativ glatt zu verfestigen, wobei jedoch chemische Reaktionen erfolgen und sich Ablagerungen bilden. Dieses Verhalten würde auch das oben beschriebene Abfunkverhalten von Al erklären. Eine genauere Aussage über die Beschaffenheit der Al-Oberfläche liefern die weiteren Oberflächenanalysen (s. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Ergebnisse).

6.4. Kombinierte Mikrobereichsanalysen (REM-EDX und AES) an einzelnen Kratern

Die Mikrobereichsanalysen sollten die Frage klären, ob die beim Freisetzen der Entladungsenergien entstehenden Temperaturunterschiede im Zentrum und am Rand eines Einschlages, Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung der dortigen korrosiven Ablagerungen zur Folge haben. Für die Analysen in diesem Mikrobereich (einzelne Einschläge) wurden mit Cu, Al, Ag, W und WCu Experimente mit lediglich 50 Funkenentladungen durchgeführt (s.o. Tab. 24). Nach Auswertung der oben gezeigten REM-Bilder war dies erforderlich, weil bei einer zu hohen Anzahl von Funkeneinschlägen die Krater zu dicht lagen oder wie bei W keine klaren Einschläge zu erkennen waren. Außer auf Al wurden auf den Proben zunächst mit Hilfe von REM einzelne Einschläge lokalisiert und diese anschließend mit EDX analysiert. Abb. 56 zeigt beispielhaft das REM-EDX-Spektrum der Kratermitte (56a) und des Kraterandes (56b) eines Funkeneinschlages auf einer Cu-Elektrode.



Die Spektren verdeutlichen, daß es bei einer Funkenentladung unter SF₆-Atmosphäre auf **Cu** im Tiefenbereich von ca. 2 µm kommt (Werte für Informationstiefen von S und F s. Tab. 11, Abschn. 5.1.). Während im Bereich der Kratermitte bevorzugt S-haltige Ablagerungen entstehen, bilden sich im Aufwurf des Kraterrandes vorzugsweise F-haltige Verbindungen. Der für F angegebene Wert von 3,2 atom-% ist an dieser Stelle lediglich als Richtgröße zu betrachten. Dies gilt auch für alle weiteren Angaben von F atom-% bei REM-EDX-Resultaten. (Weitere

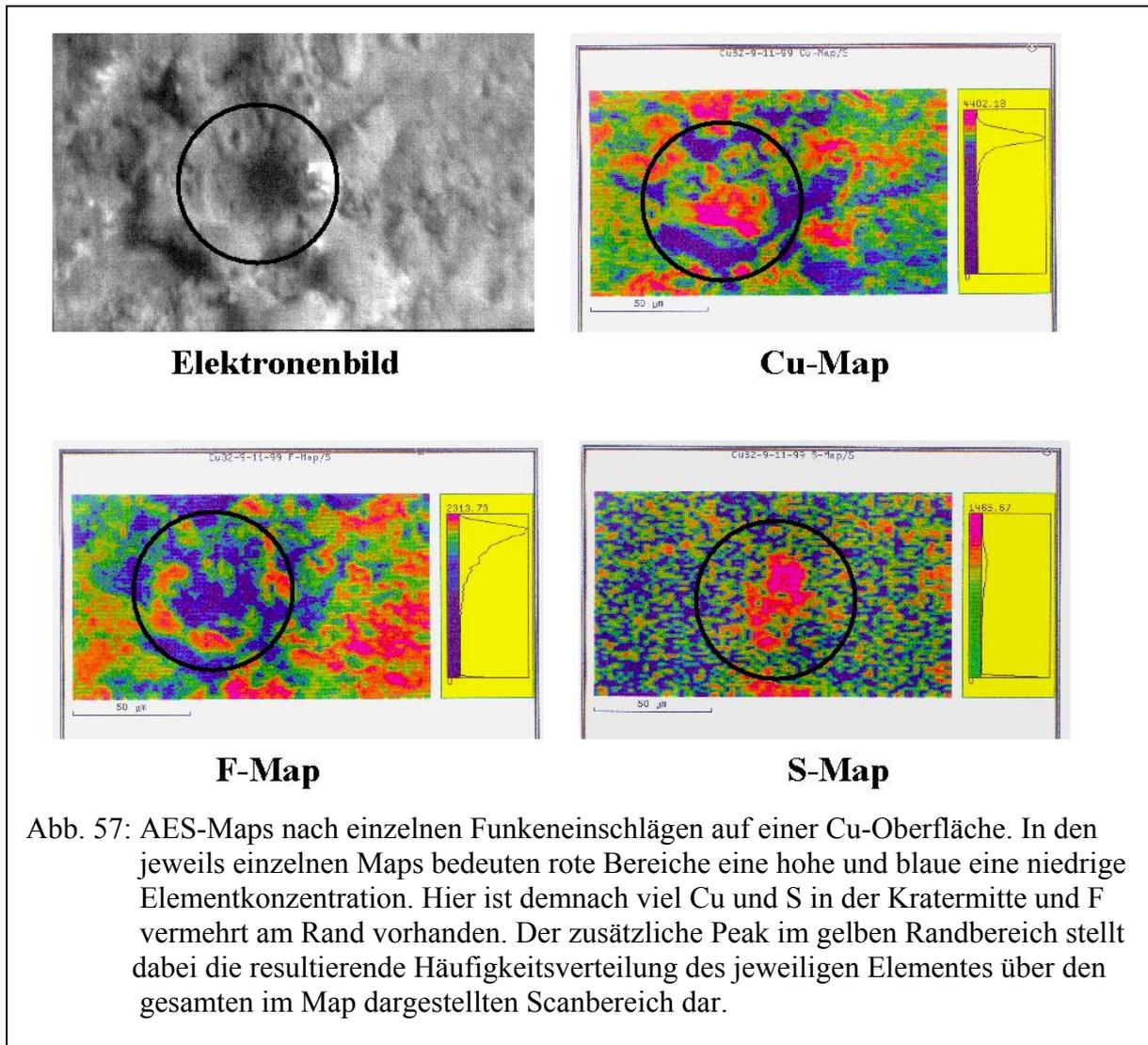
Details zur F-Quantifizierung mit REM-EDX s.o. Abschn. 5.1). Auf **Ag** konnte kein F nachgewiesen werden. Die atomare S-Konzentration ist wie bei Cu in der Kratermitte größer als am Rand. Bei **W** waren in der Kratermitte weder S noch F zu erkennen. Sie konnten lediglich am Kraterrand in einem Atom-Verhältnis von ca. 1:3 nachgewiesen werden. **WCu** spiegelt im Mikrobereich das Verhalten von Cu wieder, wobei die S- und F-Verteilungen hier noch klarer voneinander getrennt sind. Die Ergebnisse in Tab. 25 sind Mittelwerte aus jeweils 10 analysierten Funkeneinschlägen.

Tab. 25: Atomare S- und F-Konzentrationen nach Funkeneinschlägen in der Kratermitte und am Kraterrand.

Element	Kratermitte		Kraterrand	
	S [atom.-%]	F [atom.-%]	S [atom.-%]	F [atom.-%]
Cu	$2,9 \pm 0,1$	(0,3)	$0,7 \pm 0,1$	(3,1)
Ag	$4,9 \pm 0,2$	(< 0,2)	$1,7 \pm 0,1$	(< 0,2)
W	< 0,2	(< 0,2)	$1,2 \pm 0,1$	(3,5)
WCu	$4,2 \pm 0,2$	(< 0,2)	< 0,2	(3,3)

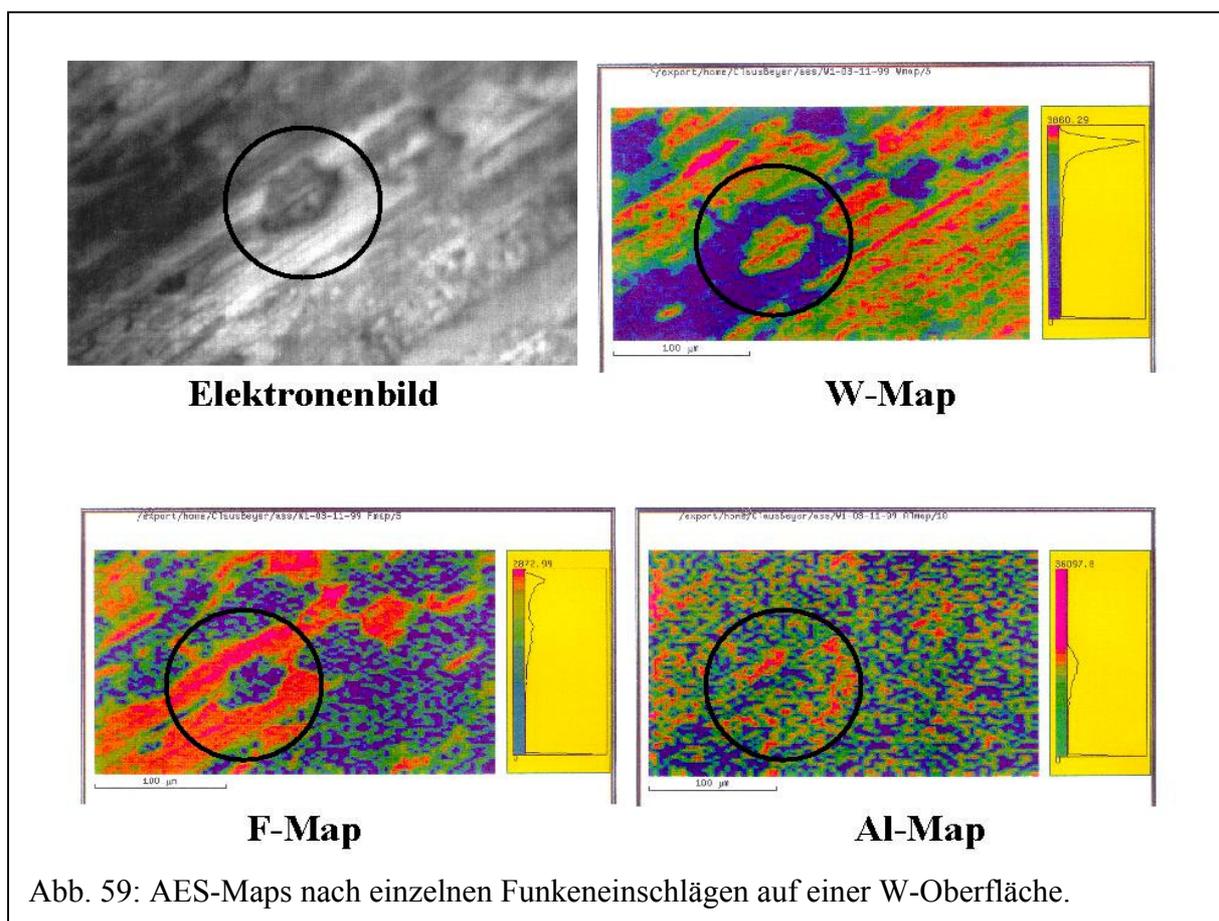
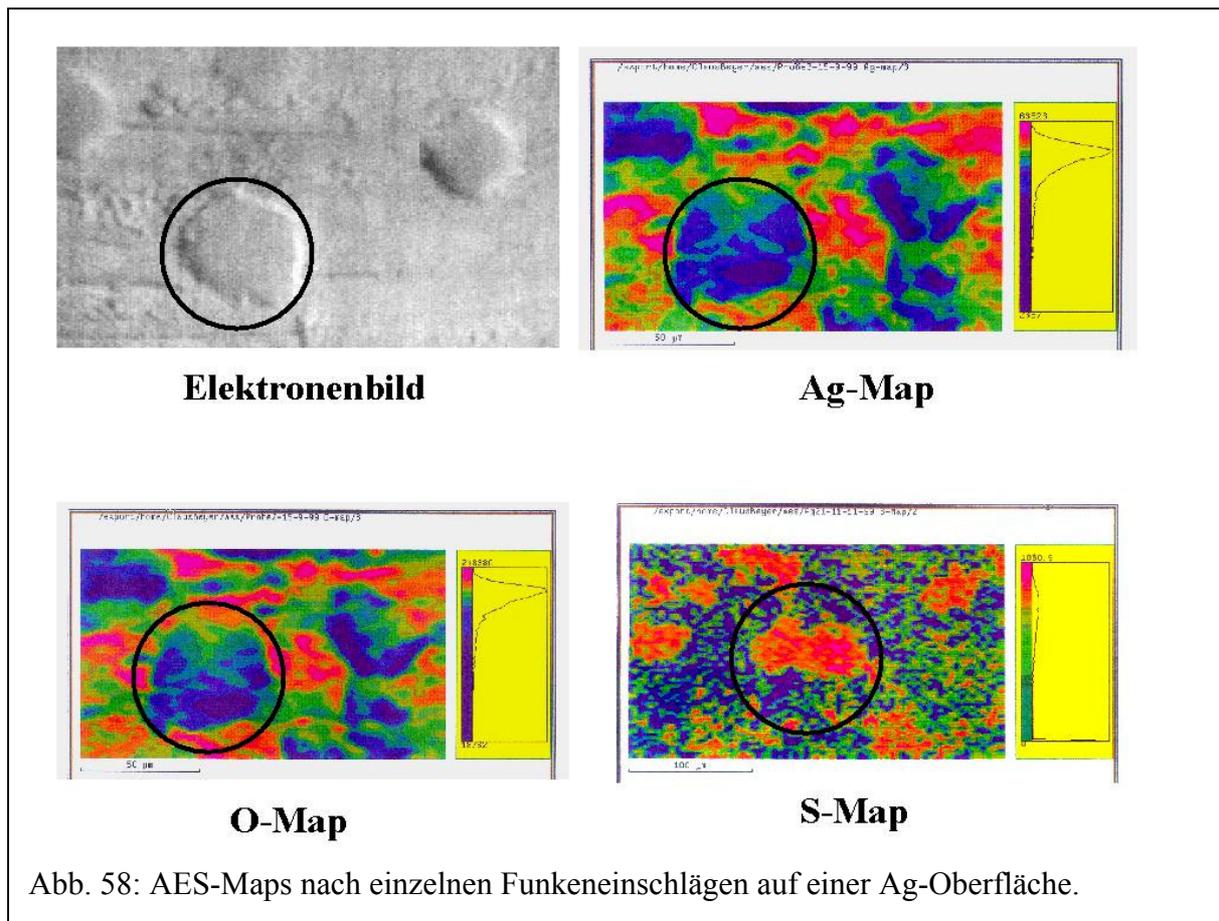
Die REM-EDX-Untersuchungen (einige μm -Tiefenbereich, s.o. Tab. 11, Abschn. 5.1.) hatten für die Mikrobereichsanalyse den Charakter einer Voruntersuchung auf laterale Unterschiede in der Elementverteilung bei einzelnen Funkeneinschlägen. Für detailliertere Betrachtungen wurden an den Proben mit nur 50 Funkeneinschlägen zusätzlich oberflächennahe (nm-Tiefenbereich) AES-Elementverteilungsanalysen durchgeführt (Maps).

Bei den AES-Maps wird zunächst ein Elektronenbild des zu analysierenden Bereichs aufgenommen. Anschließend werden von diesem Bereich (einige $100 \mu\text{m}^2$) hintereinander elementspezifische Scans der emittierten Auger-Elektronen angefertigt. Auf diese Weise entstehen die in Abb. 57-60 dargestellten Metall-, F-, O und S-Maps. C-Maps sind nicht dargestellt, da sie nahezu deckungsgleich mit den jeweiligen F- und O-Maps sind. Bei der Betrachtung der Maps ist zu berücksichtigen, daß für ihre Aufnahme eine Analysenzeit von teilweise mehr als 30 min pro Element benötigt worden ist, so daß, bedingt durch die instrumentelle Drift des Elektronenstrahls, nicht alle Maps einer Region absolut deckungsgleich sein können. Zur besseren Orientierung ist jeweils der für die Analyse interessante Bereiche markiert.



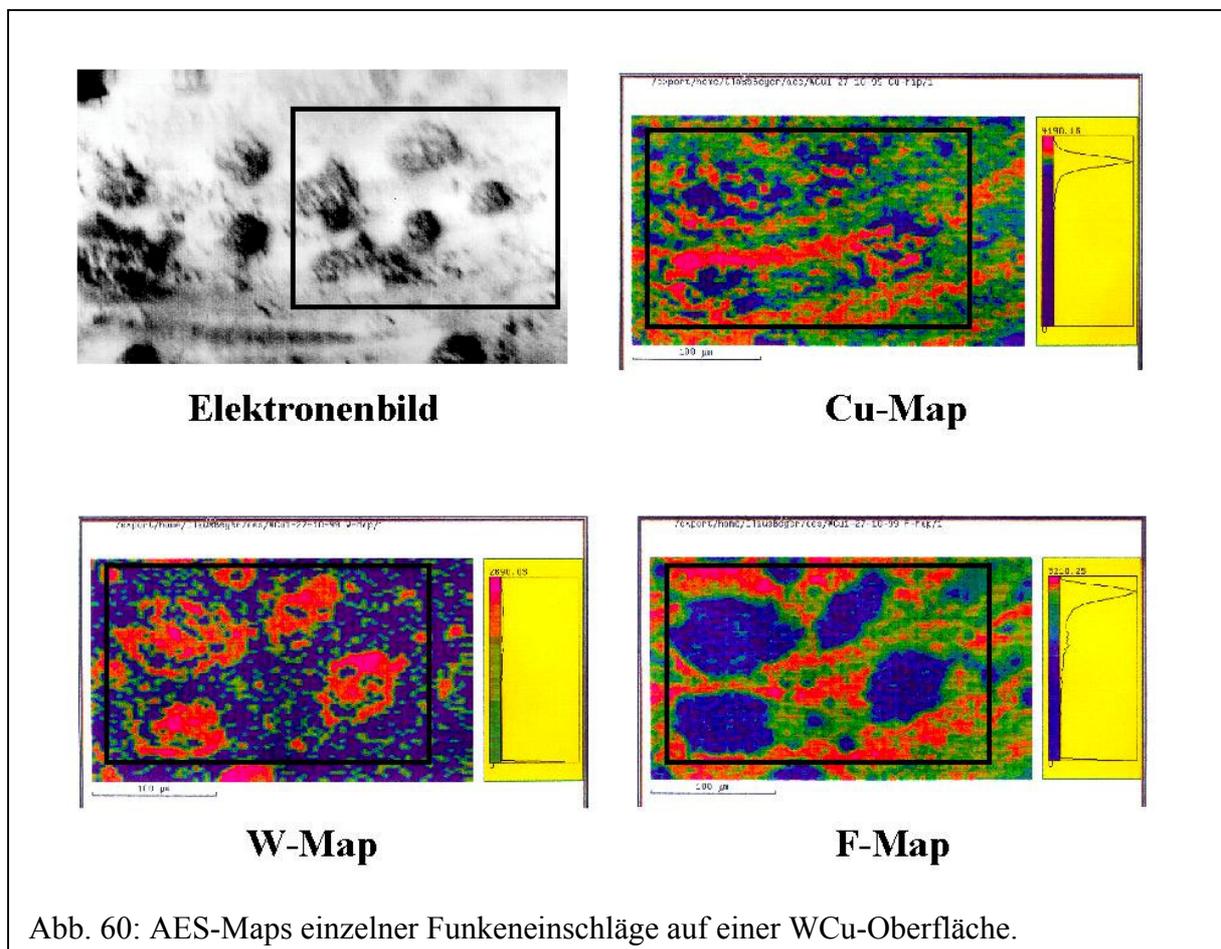
Bei **Cu** (Abb. 57) zeigt sich wie bei der REM-EDX-Analyse ein klarer Unterschied zwischen Einschlagsmitte und Rand bezüglich der F- und S-Verteilung. Auch in den AES-Maps ist zu erkennen, daß sich F eher am Kraterrand und S vorwiegend in der Kratermitte ablagert. Damit wird die in den REM-EDX-Analysen gefundene Elementverteilung für die obersten nm bestätigt. Beim Vergleich der einzelnen Maps miteinander ist zu erkennen, daß die Cu- und die S-Verteilung in der Kratermitte einander ähnlich sind. Es wurde auch ein O-Map aufgenommen. Dieses zeigt aber keine signifikanten lokalen Unterschiede in der Verteilung auf der Oberfläche.

Auf **Ag** (Abb. 58) war wie bei REM-EDX keine meßbare F-Belegung der Oberfläche zu lokalisieren. Die S-Map bestätigt den bereits mit REM-EDX gefundenen Trend der Häufung in der Kratermitte. O und Ag zeigen eine sehr ähnliche Verteilung auf der Oberfläche.



Auf **W** (Abb. 59) ist sehr deutlich der Unterschied in der Elementverteilung zwischen W und F zu erkennen. Beide Elemente grenzen sich auf der Oberfläche scharf voneinander ab. Dies gilt nicht nur für den Bereich des Funkeneinschlages (Kreismarkierung), sondern auch für die anderen Bereiche auf der W-Oberfläche. Dort wo relativ wenig W vorhanden ist findet sich F und umgekehrt. Im Bereich der Entladung ist W im Krater und F am Rand konzentriert. In Abb. 59 ist ebenfalls ein Al-Map dargestellt. Darauf ist eine leicht erhöhte Konzentration an Al am Kraterrand zu erkennen. Bei den XPS- (s.u. Abschn. 6.5.) und AES-Untersuchungen wurden Konzentrationen von ca. 10 atom-% an Al auf der W-Oberfläche gefunden, was einen Materietransfer von der bei W verwendeten Al-Oberelektrode (s. Tab. 5) zur Unterelektrode auch bei Funkenentladungen belegt.

Bei **WCu** (Abb. 60) wurde eine Region mit mehreren Einschlägen analysiert. Auch dort zeigt sich die bei W bereits bekannte gegensätzliche Elementverteilung von W und F auf der Oberfläche mit einer höheren W-Konzentration im Kraterzentrum und einer höheren F-Konzentration am Rand. Im Gegensatz zu reinem Cu konnten bei WCu meßbare S-Belegungen weder in der Kratermitte noch am Kraterrand oder in anderen Bereichen auf der Oberfläche detektiert werden.



Zusammenfassende Diskussion „Mikrobereichsanalysen“

Insgesamt wird durch die Mikrobereichsanalytik deutlich, daß sich bei den Korrosionsprozessen auf den Metalloberflächen unter dem Einfluß von relativ hohen Entladungsenergien im Mikrobereich teilweise sehr unterschiedliche und komplexe Vorgänge abspielen können. Ein möglicher Grund für die gefundenen Elementverteilungen im Mikrobereich könnten u.a. unterschiedliche Schmelztemperaturen nicht nur der Metalle sondern auch der sich dort ablagernden chemischen Verbindungen sein. Nach den REM-Bildern ist zu vermuten, daß die Temperatur beim Einschlag so hoch sein muß, daß das Metall schmilzt, d.h. bei Cu mehr als 1083°C, bei Ag mehr als 962°C usw. Dadurch, daß die Funkenenergie beim Einschlag sowohl lateral als auch in die Tiefe dissipiert, erfolgt auch die lokale Temperaturerhöhung im Kraterbereich von der Mitte zum Rand hin und in die Tiefe. Beim darauffolgenden Abkühlen der Einschlagstelle sinkt die Temperatur zunächst wieder am Rand und dann in der Mitte, weil dort stets der heißeste Punkt ist. Durch den Abkühlprozeß erstarrt das vorher geschmolzene Material zuerst am Rand und somit auch die möglicherweise gebildeten chemischen Verbindungen. Im Falle von Cu besitzt z.B. CuF_2 einen Schmelzpunkt von 950°C und CuS einen solchen von 507°C. Wenn also die Temperatur am Rand absinkt, dann würde hier zuerst Cu und dann CuF_2 erstarren, während die Kratermitte noch zu heiß wäre. CuS könnte sich zu diesem Zeitpunkt aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes noch nicht ablagern. So könnte es zu einer erhöhten Konzentration an Fluorid am Rand kommen. CuS würde so lange nicht gebildet bis die Temperatur auch im Kraterinneren so weit abgesunken ist, daß es dort erstarren kann. Dadurch könnte es zu einer erhöhten Konzentration von S in der Mitte des Kraters kommen. Bei Ag tritt ein ähnlicher Effekt auf. Dort besteht ebenfalls ein Unterschied in den Schmelztemperaturen zwischen Ag mit 962°C und z.B. Ag_2S mit 825°C. Auch hier befindet sich die Komponente mit dem niedrigeren Schmelzpunkt in der Kratermitte. Allerdings zeigt ein Vergleich mit dem O-Map auf Ag, daß sich am Kraterrand Ag_2O befinden muß, obwohl sich dieser erst unterhalb von 250°C bildet. Dieses Beispiel zeigt, daß allein mit dem Einfluß der Schmelztemperatur nicht auf die Mikroverteilung der fremdelementhaltigen Ablagerungen auf den Elektroden geschlossen werden kann. Sicherlich haben noch weitere Faktoren, wie die lokale Konzentration an Gasfragmenten beim Einschlag, die Kinetik der einzelnen chemischen Reaktionen oder auch die Flüchtigkeit von chemischen Verbindungen (die z.B. durch WF_6 mit 17,5°C Siedepunkt zur scharfen Trennung der W- und F-Verteilungen auf W-Oberflächen führt) einen Einfluß auf die Mikroverteilung, der aber an dieser Stelle nicht weiter verfolgt wird. Die durchgeführten Untersuchungen sollen hauptsächlich zeigen, daß derartige Fraktionierungen im Einschlagsbereich auftreten, und daß sie materialspezifisch sind.

6.5. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Bei den Teilentladungen (Kap.5) wurden die Analysenergebnisse **methodenmäßig** detailliert präsentiert und diskutiert, um besser zeigen zu können, wie man mit Hilfe der festgelegten Reihenfolge der Auswertung dieser Einzelergebnisse zu einer zusammenfassenden, methodenübergreifenden Interpretation der Korrosionsvorgänge kommt. Bei den im folgenden beschriebenen drei verschiedenen Funkenexperimentalreihen (Abschnitte 6.5., 6.6. und 6.7.) werden die Ergebnisse **materialmäßig** präsentiert, wobei jeweils die zu einem Material zugehörigen REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen und Ergebnisse aneinandergereiht und anschließend diskutiert werden. So können die Funkenenergieergebnisse in Anbetracht des bereits in Kap.5 dargelegten Auswertungs- und Interpretationsweges, der als Informationshintergrund dient, wesentlich kürzer dargestellt werden.

6.5.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen und Ergebnisse

Cu

REM-EDX / SNMS

Tab. 26: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,37 µm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	1,8	1,6
1200	2,1	4,1
1800	1,4	3,1
3000	1,0	3,0
6000	0,5	2,7
12000	0,4	1,6

XPS / SNMS

Tab. 27a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Cu	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
600	36 / 32	22 / 22	26 / 30	2 / 1	14 / 14
1200	28 / 26	24 / 23	24 / 26	2 / 3	22 / 22
1800	26 / 25	28 / 24	30 / 34	0 / 1	16 / 16
3000	15 / 14	10 / 14	40 / 46	0 / 2	25 / 25
6000	10 / 15	8 / 6	33 / 28	0 / 1	49 / 49
12000	8 / 8	8 / 9	34 / 31	0 / 3	50 / 50

Tab. 27b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

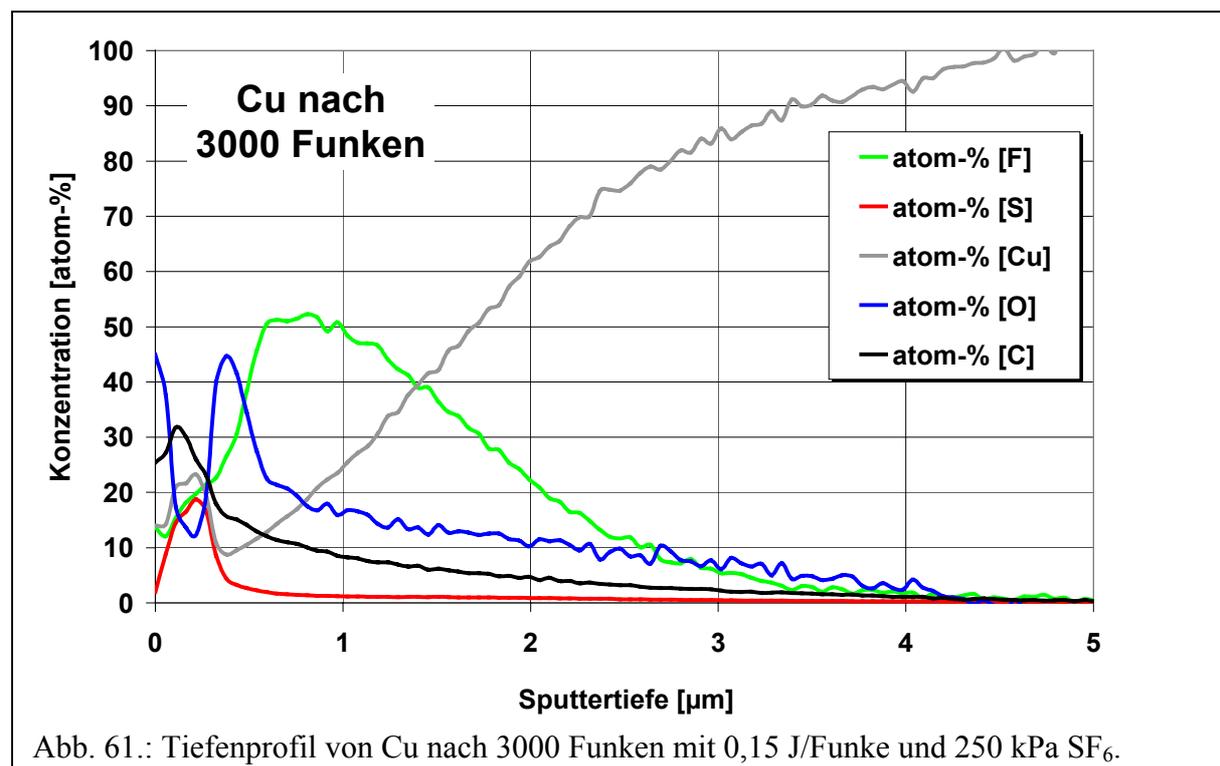
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Cu ⁰	CuF ₂	CuS	CuO	-COO-	-CH _x
600	18	22	4	28	12	16
1200	12	24	4	16	16	28
1800	10	35	0	15	30	10
3000	15	13	0	10	17	45
6000	9	7	0	2	27	55
12000	7	7	0	0	29	57

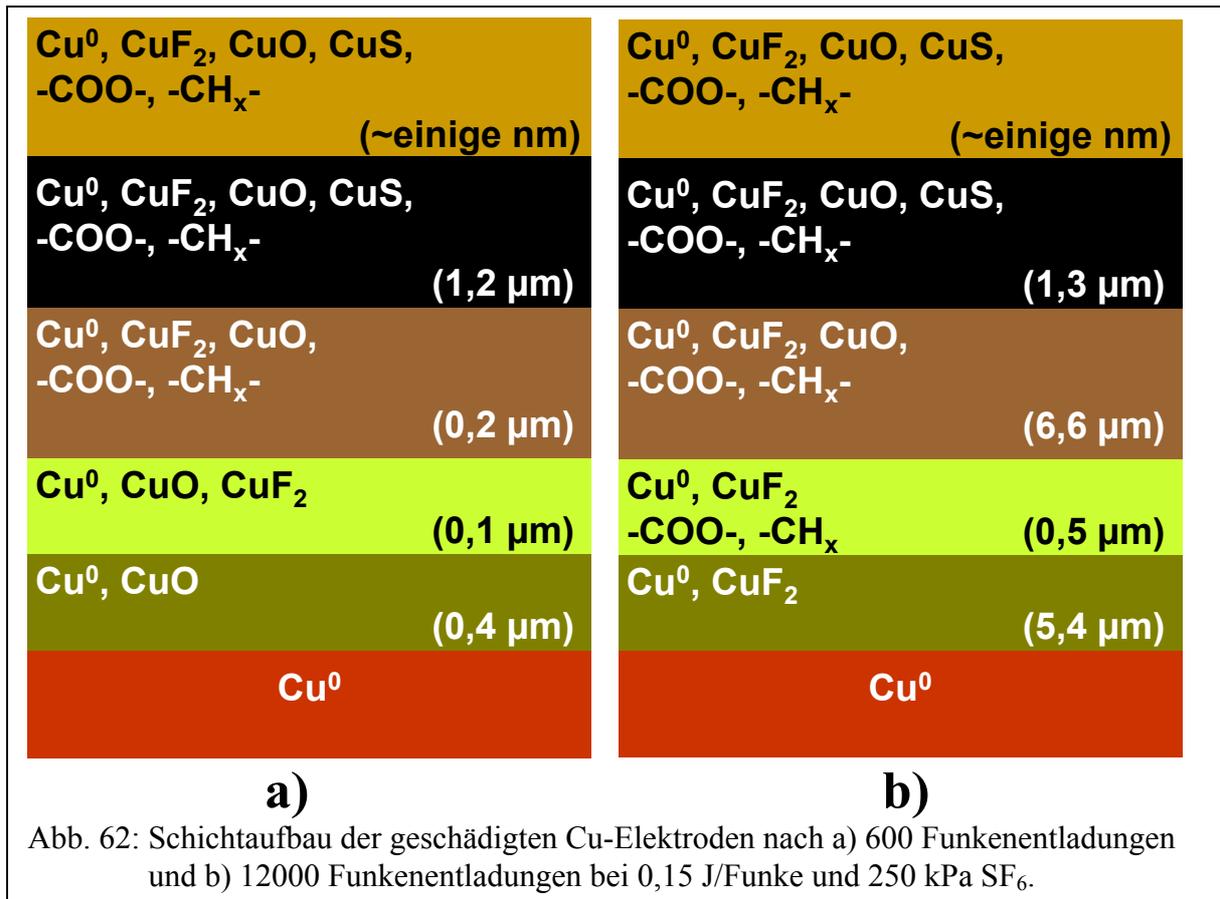
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 28: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆.

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
600	1,5	1,9	1,2	1,4
1200	3,1	3,4	1,8	3,3
1800	4,3	2,4	2,2	2,3
3000	4,2	4,3	1,8	4,1
6000	8,8	6,3	1,9	5,6
12000	14,3	7,4	1,3	7,9





An den Proben mit höheren Funkenzahlen (600-12000) wurden, wie schon bei den Teilentladungen, **REM-EDX-Analysen** durchgeführt. Dabei wurde stets zunächst der gesamte geschädigte Bereich der Elektrode untersucht und anschließend eine Messung neben dem Entladungsbereich als Blindmessung durchgeführt. Die Differenz ist der in Tab. 26 jeweils dargestellte Wert, der die jeweilige S-Durchschnittskonzentration bis zu einer Tiefe von 2,37 μm über den gesamten Entladungsbereich wiedergibt. Die nebenstehenden Vergleichswerte der SNMS zeigen, daß es auch bei Funkenentladungen zu einer relativ guten Übereinstimmung kommen kann. Der S-Gehalt liegt bei niedriger Funkenzahl bis 1200 bei ca. 2 atom-%, um dann mit steigender Funkenanzahl abzunehmen. Wenn man bedenkt, daß mit zunehmender Anzahl an Entladungen auch die gebildete Anzahl an reaktionsfreudigen S_xF_y-Fragmenten in der Gasphase zunimmt, sollte eigentlich die S-Konzentration im analysierten Tiefenbereich ansteigen. Eine Erklärung für das tatsächliche Verhalten liefern die Ergebnisse der Mikrobereichsanalysen. Von dort ist bekannt, daß S sich vermehrt in der Einschlagsmitte und F sich bevorzugt am Einschlagsrand abscheidet. Bei kleiner Funkenzahl bis 1200 ist der ungeschädigte Teil der Oberfläche noch so groß, daß die meisten Entladungen separat auf der Oberfläche erfolgen können und somit die S-Konzentration mit der Funkenanzahl steigt. Wird die Funkenanzahl so hoch, daß Entladungen auch dort stattfinden, wo es bereits vorher zum Funkenereinschlag gekommen ist, wird dort die Kraterstruktur stark verändert und dadurch das

möglicherweise vorher gebildete CuS durch den nochmaligen Energieeintrag wieder zersetzt. Der dabei freiwerdende Schwefel wird dann in Folge von Konvektion und Diffusion tiefer in das Material verfrachtet (s. Abb. 61) oder gelangt zurück in die Gasphase. Im Gegensatz zur Darstellung der Teilentladungsergebnisse werden hier aufgrund der Fülle von Spektren die Informationen aus den **XPS-Analysen** nur tabellarisch präsentiert (Tab. 27a + b). Die Werte in den diesen Tabellen stammen wie bei den Teilentladungen aus XPS-Übersichtsanalysen; sie sind deshalb nicht mit den Ergebnissen der AES-Mikrobereichsanalysen (jeweils 50 Funken) zu vergleichen. Auch bei den Funkenentladungen wurde die XPS zur Charakterisierung der chemischen Bindungsverhältnisse der F-, O-, S- und C-haltigen Ablagerungen und deren Konzentrationen in den obersten Atomlagen eingesetzt. S tritt hier nur in Form von CuS auf, und nicht als Sulfat wie bei den Teilentladungen. Dabei ist eine meßbare S-Konzentration (2 atom.-%) nur nach 600 bzw. 1200 Funken festzustellen. Bei höheren Funkenzahlen ist kein S-Peak mehr im Spektrum vorhanden. Der Rückgang des gesamten atomaren Cu-Anteils auf der Oberfläche mit der Funkenzahl ist hauptsächlich bedingt durch die erhöhte Einlagerung von C-haltigen Fragmenten im nm-Tiefenbereich. Die bei hohen Funkenzahlen insgesamt hohen O- und C-Anteile sind auf die Bildung von Carboxylgruppen zurückzuführen. Bei der CuF₂-Konzentration auf der Oberfläche ist zunächst ein leichter Anstieg, und ab 3000 Funken ein deutlicher Rückgang auf ein konstant niedriges Niveau zu erkennen. Auch bei der Darstellung der SNMS-Ergebnisse wird aufgrund der Fülle an Spektren von jedem untersuchten Material jeweils ein charakteristisches Tiefenprofil graphisch dargestellt, welches stellvertretend den für das Material typischen Verlauf der Elementkonzentrationen im Festkörper zeigt (Abb. 61). In Tab. 28 sind die S-, F-, C- und O-haltigen Schichtdicken in Cu zusammengefaßt. In Abb. 62 sind dann beispielhaft die Schichtdiagramme für die niedrigste und die höchste Funkenanzahl dargestellt, die aus den SNMS-Schichtdicken und den XPS-Speziesanalysen resultieren (Interpretationsweg wie in Kap. 5). Im Tiefenprofil von Cu (Abb. 61) ist zu erkennen, daß es infolge der Funkenentladungen im Festkörper zur Bildung verschiedener S-, F-, C- und O-haltiger Schichten unterschiedlicher Dicke kommt. Hier dominieren zuoberst eine O-haltige Schicht, dann eine Cu-, S- und C-haltige Mischschicht; anschließend folgt wieder eine O-haltige Schicht worauf schließlich eine F-haltige am tiefsten in den Festkörper eindringt. Dabei indiziert der steile Anstieg der F-Konzentration mit nachfolgendem Plateau eine Fluoridschicht, aus der, wie die relativ langsame Abnahme der F-Konzentration nahelegt, F in das darunter liegende Metall eindiffundiert. O und C verhalten sich ab ca. 0,8 µm Tiefe ähnlich wie F. In Abb. 62 ist zu sehen, daß die S-haltige Schicht nicht, die C-, F- und O-haltigen Schichten sehr wohl mit der Funkenanzahl wachsen.

Al**REM-EDX / SNMS**Tab. 29: S-Durchschnittskonzentrationen bis 8,83 μm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	2,2	2,0
1200	2,4	1,5
1800	2,8	2,3
3000	3,1	3,1

XPS / SNMSTab. 30a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Al	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
600	13 / 10	52 / 53	7 / 8	0 / 1	28 / 28
1200	19 / 14	60 / 63	5 / 5	0 / 2	16 / 16
1800	19 / 14	63 / 64	5 / 7	0 / 2	13 / 13
3000	22 / 16	67 / 70	5 / 7	0 / 1	6 / 6

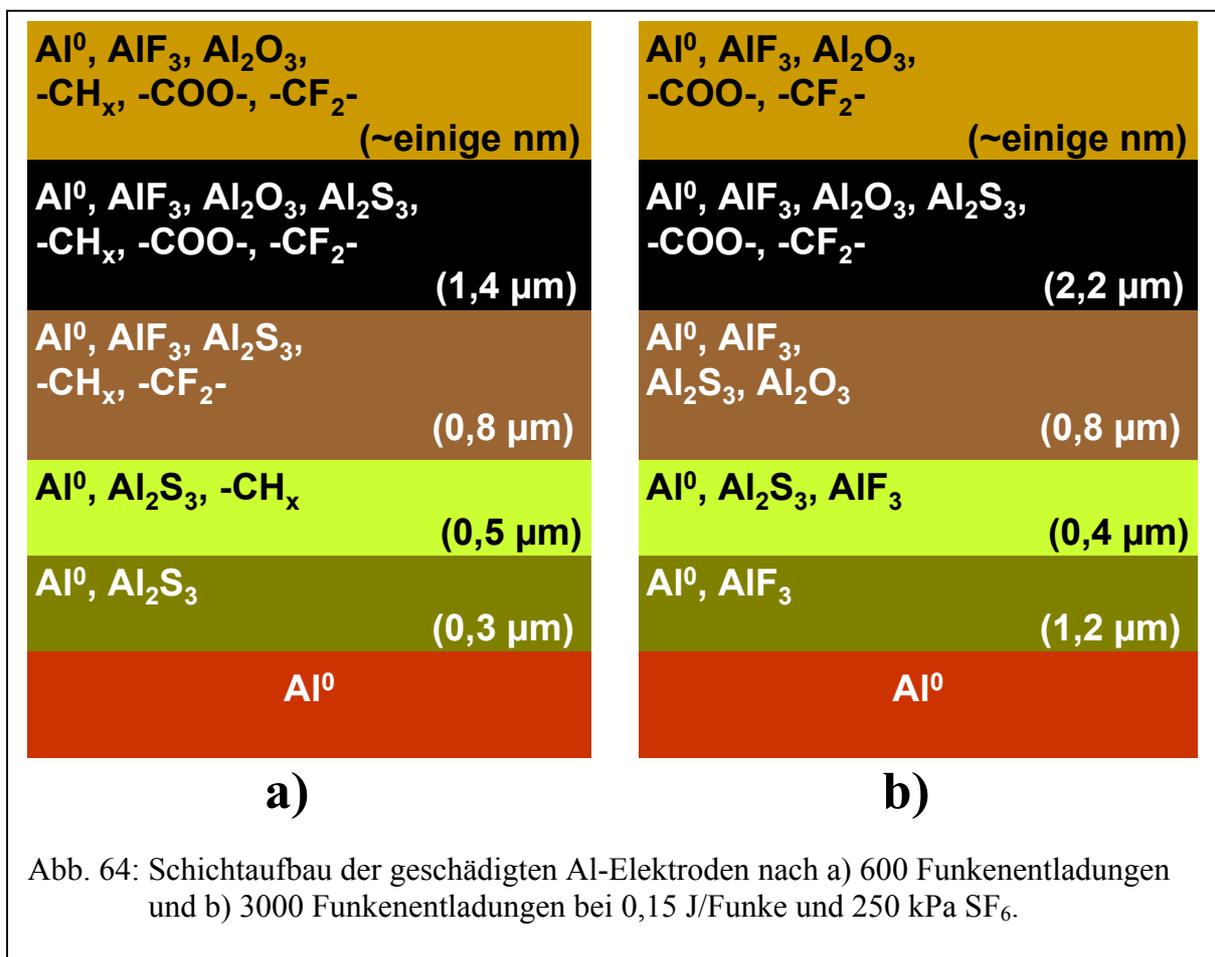
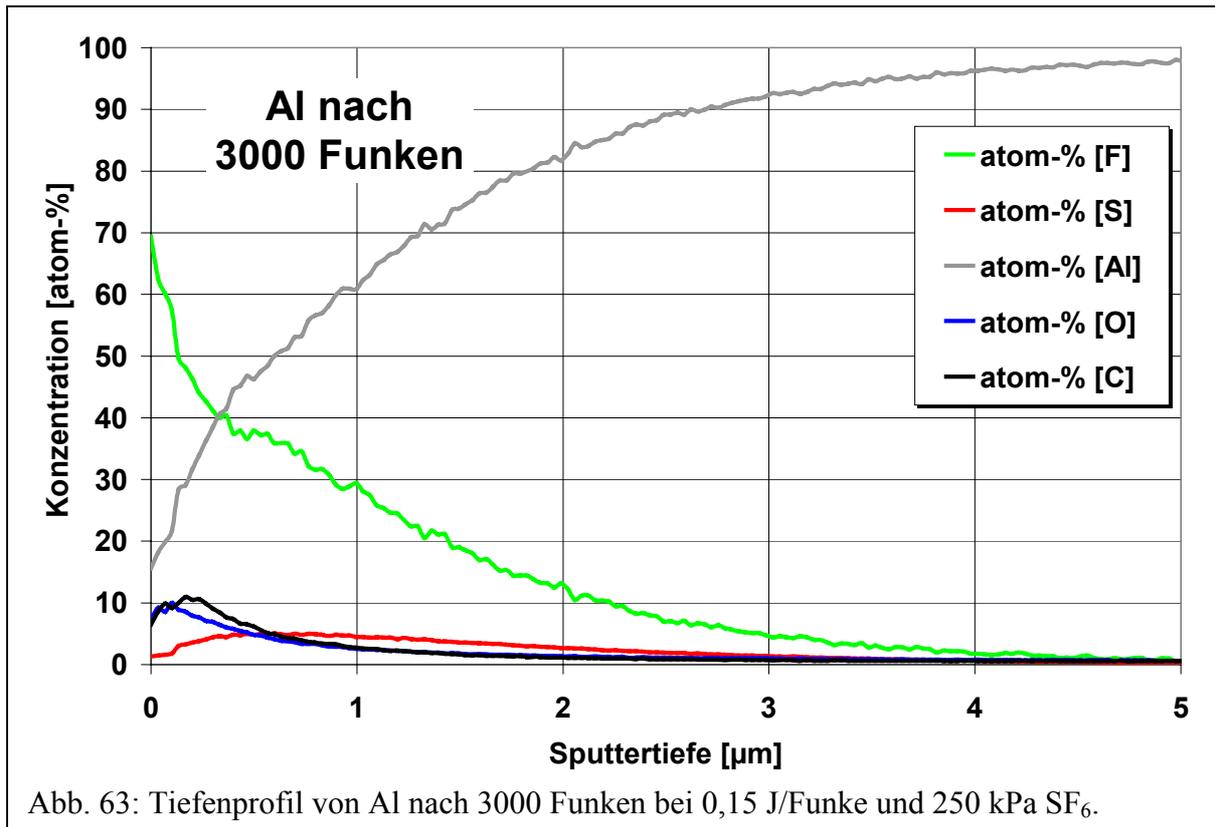
Tab. 30b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]						
	Al^0	AlF_3	Al_2S_3	Al_2O_3	$-\text{CF}_2-$	$-\text{COO}-$	$-\text{CH}_x$
600	8	20	0	2	35	5	30
1200	8	41	0	3	27	3	18
1800	6	49	0	3	29	3	10
3000	4	70	0	4	18	4	0

Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMSTab. 31: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6 .

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
600	2,2	1,4	3,0	2,7
1200	2,8	1,5	3,3	3,1
1800	2,2	3,1	3,2	3,8
3000	4,6	3,0	3,4	2,2



In Al steigt die S-Durchschnittskonzentration im analysierten Tiefenbereich bis 8,83 μm mit der Funkenanzahl an (Tab. 29), wobei S nicht oberflächennah sondern in einer vergrabenen S-haltigen Schicht vorliegt (s. Abb. 63). Diese vergrabene Schicht, die im Gegensatz zu Cu (s. Abb. 61) keinen schnell wechselnden S-Konzentrationsverlauf aufzeigt, erstreckt sich im Festkörper relativ homogen über mehrere μm Tiefe. Auf Al (Tab. 30b) ist bei Funkenentladungen, im Gegensatz zu Teilentladungen, kein S in Form gebundener S_xF_y -Fragmente oberflächennah (nm-Bereich) oder im μm -Tiefenbereich vorhanden. Die S-haltigen Schichten (Tab. 31) sind in ihrer vertikalen Ausdehnung nahezu unabhängig von der Funkenanzahl und bei niedrigen Funkenanzahlen sogar dicker als die anderen fremdelementhaltigen Schichten. Der metallische Al^0 -Anteil ist schon bei 600 Funken mit 8 mol-% relativ niedrig und fällt mit steigender Funkenanzahl weiter ab. Die gesamte atomare Al-Konzentration nimmt aber nicht ab, sondern fast kontinuierlich mit der Funkenanzahl zu. Verantwortlich hierfür ist zum einen der relative prozentuale Rückgang von C auf der Oberfläche, und zum anderen die mit wachsender Funkenanzahl enorm ansteigende Fluoridkonzentration (s. Tab. 30b). Direkt auf der Oberfläche ist die atomare F-Konzentration stets sehr hoch (s. Tab. 30a), sinkt aber nach nur einigen hundert nm sehr stark ab (Abb. 63). Von ca. 0,4 μm an verläuft der F-Gehalt im Festkörper dann ähnlich wie S, nur auf einem deutlich höheren Niveau. Diese hochkonzentrierte F-haltige Schicht, verbunden mit der Abnahme des Metallanteils ist der Grund, warum es bei Al nach 3000 Funken durch „Passivierung“ der Oberfläche zu einer Begrenzung der Funkenanzahl kommt. Der Oxidgehalt bleibt auf der Oberfläche fast konstant. Die O-Konzentration steigt aber dicht unter der Oberfläche geringfügig an, um dann ab ca. 0,4 μm in ein für Diffusion charakteristisches Absinken überzugehen. O verläuft also im Anfangsbereich konträr zu F. Die Dicken der O-haltigen Schichten (Tab. 31) steigen kontinuierlich mit der Funkenanzahl an, was die Annahme des diffusionsbedingten Eindringens von O in die Al-Elektrode weiter unterstützt. Der Verlauf der C-Konzentration ist mit dem der O-Konzentration fast identisch. Ein Zusammenhang zwischen den Schichtdicken und der Funkenanzahl ist bei C aber nicht zu erkennen. Neben den C- und O-Konzentrationsverläufen zeigt auch die Al-Konzentration von Beginn an ein stetiges Ansteigen. Insgesamt ist bei Al zu erkennen, daß sich, bis auf die ersten hundert nm, in denen Schmelz- und Erstarrungsprozesse direkt auf der Oberfläche für Unregelmäßigkeiten sorgen, die Fremdelementverteilungen relativ langsam ändern. Bei Al scheinen demnach Diffusionsprozesse auch bei Funkenentladungen zu dominieren.

Ag**REM-EDX / SNMS**Tab. 32: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,97 μm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	< 0,2	0,6
1200	8,8	3,9
1800	13,4	7,5
3000	21,5	12,3
6000	15,3	10,4
12000	11,8	8,2

XPS / SNMSTab. 33a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Ag	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
600	28 / 32	4 / 0	25 / 25	1 / 1	42 / 42
1200	31 / 34	0 / 0	12 / 7	5 / 7	52 / 52
1800	32 / 31	2 / 4	24 / 18	6 / 11	36 / 36
3000	32 / 27	0 / 1	21 / 18	8 / 15	39 / 39
6000	42 / 47	0 / 1	16 / 10	15 / 15	27 / 27
12000	29 / 25	0 / 4	27 / 21	6 / 12	38 / 38

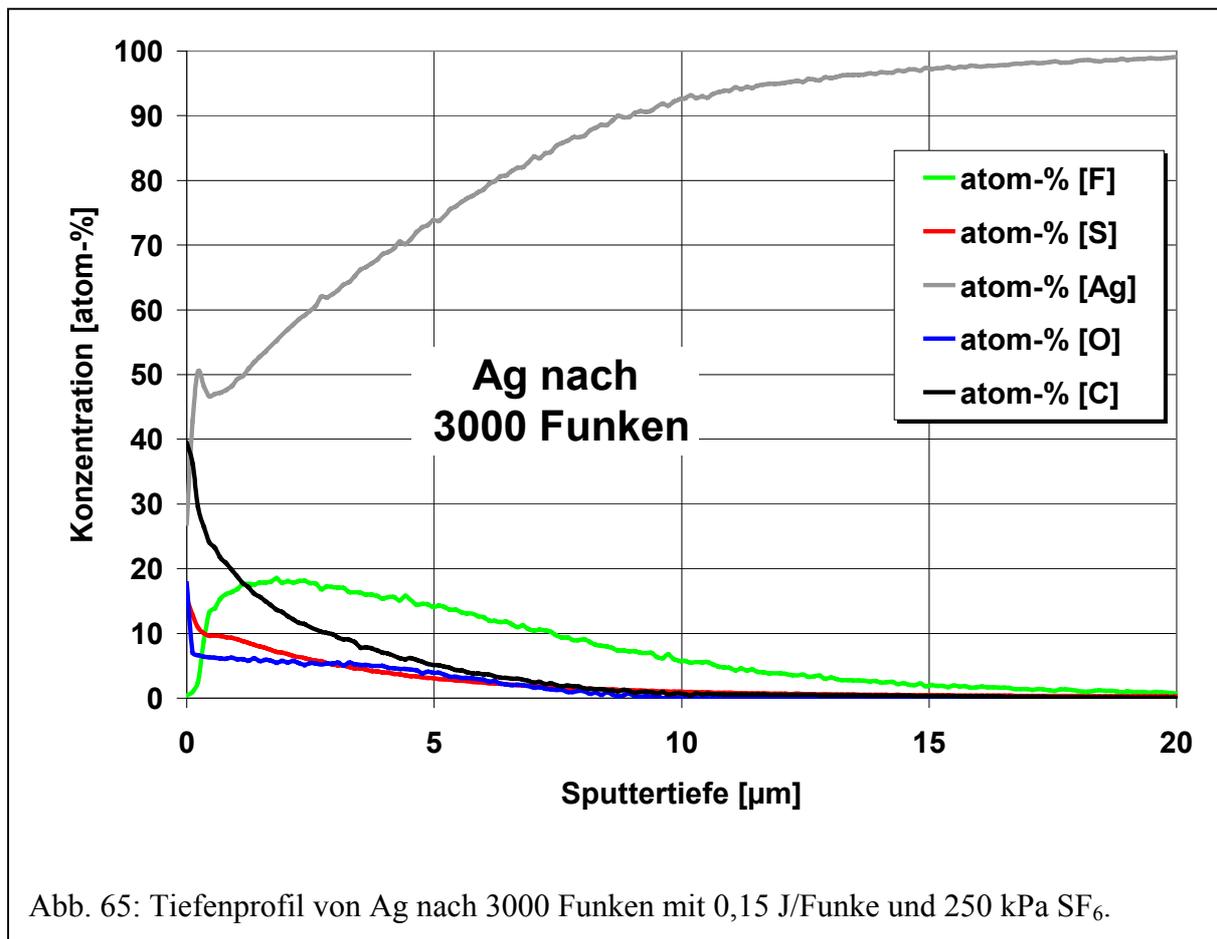
Tab. 33b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Ag ⁰	Ag ₂ S	Ag ₂ O	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
600	25	2	8	3	15	47
1200	18	7	5	0	5	65
1800	20	10	7	2	14	47
3000	17	13	5	0	15	50
6000	19	28	2	0	13	38
12000	13	11	9	0	19	48

Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMSTab. 34: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆.

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
600	0,0	1,6	0,6	1,9
1200	2,4	3,4	4,7	4,6
1800	8,3	2,3	6,9	8,5
3000	18,8	7,6	9,8	8,9
6000	27,0	14,9	18,6	19,1
12000	31,7	23,4	19,2	26,0



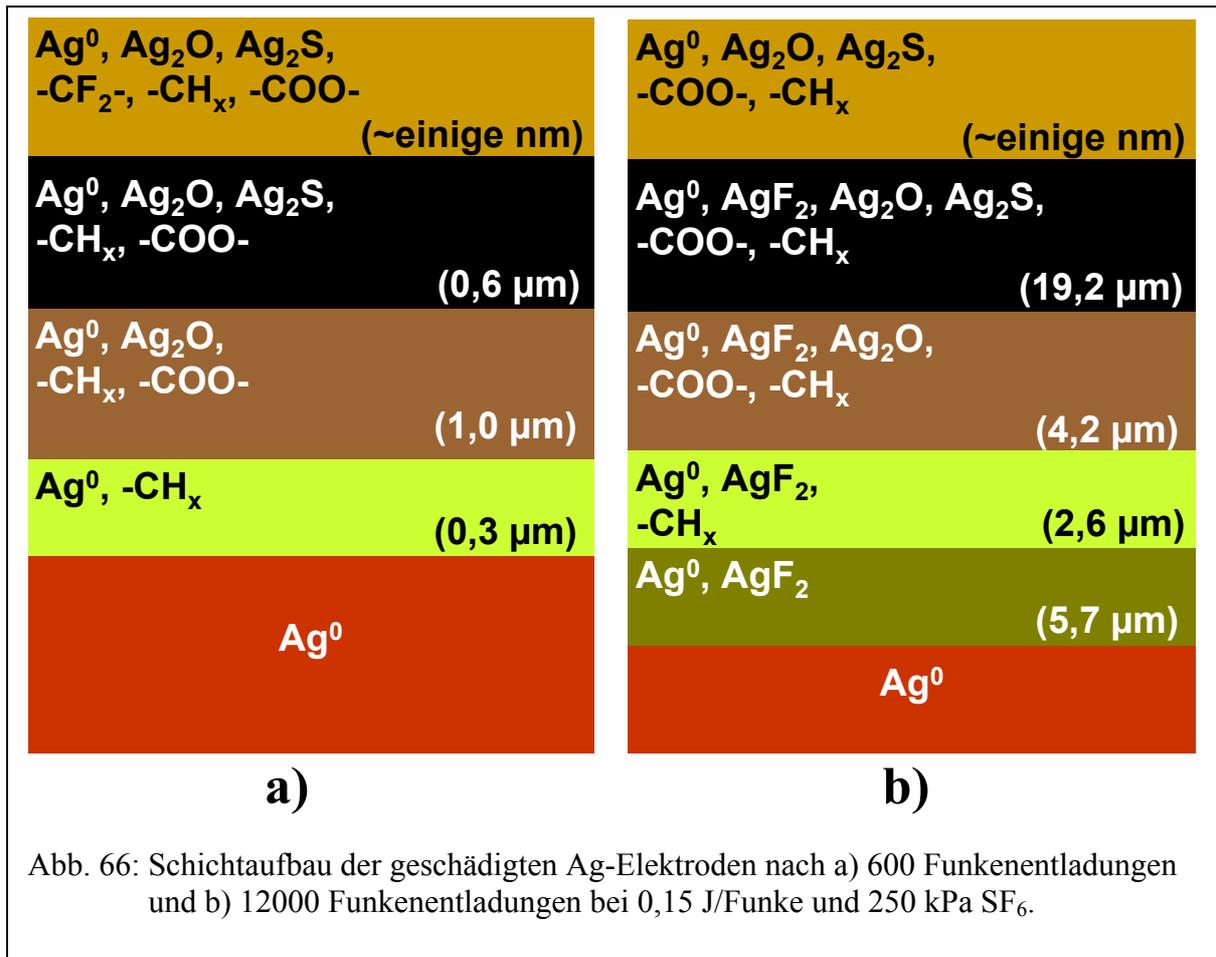


Abb. 66: Schichtaufbau der geschädigten Ag-Elektroden nach a) 600 Funkenentladungen und b) 12000 Funkenentladungen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆.

Die S-Durchschnittskonzentration ist bis zu Tiefe von 2,97 µm im Vergleich zu allen untersuchten Materialien in Ag am größten (s. Tab. 32). Ähnlich wie bei Cu durchläuft die S-Konzentration ein Maximum (hier erst bei 3000 Funken.), um dann auch wieder abzusinken. Auf Ag ist der Gesamt-Ag-Anteil bei allen Funkenzahlen mit ca. 30-40 atom.-% relativ hoch (s. Tab. 33a). Die Ursache hierfür ist zum einen die Bildung von Ag₂S bzw. Ag₂O und zum anderen der relativ hohe metallische Anteil (s. Tab. 33b). Bei den Funkenentladungen auf Ag fällt ferner auf, daß es bei diesen Betriebsbedingungen nicht wie bei Teilentladungen zur Bildung von AgF₂ auf der Ag-Oberfläche kommt. Auch -CF₂- tritt nur teilweise und dann in sehr geringen Anteilen auf. Größere Mengen an F können daher nur in tiefer vergrabenen Schichten vorkommen (s. Abb. 65 + 66). Im Gegensatz zu Al ist bei Ag der Schwefel auf der Oberfläche relativ stark angereichert (s. Tab. 33a), ähnlich wie es das Ergebnis der REM-EDX-Analysen bereits zeigte. Die Bildung von Ag₂O ist anscheinend eng mit der Entstehung von Ag₂S verknüpft: Je mehr Sulfid gebildet wird, desto weniger Oxid entsteht, und umgekehrt. Auf Ag bilden sich zudem -COO- und -CH_x-haltige Verbindungen, deren Konzentrationen nahezu unabhängig von der Funkenanzahl sind. Wie schon mit Hilfe der XPS gefunden, gibt es direkt auf der Ag-Oberfläche kein F (s. Abb. 65 + 66). Bei Ag existiert an der Oberfläche

eine äußerst (nm-)dünne, O- haltige Schicht, der sofort eine auffallende Ag-Anreicherung in ca. 100 nm Tiefe folgt. Die O-Konzentration nimmt von der Oberfläche her zunächst schnell ab, während S noch den Ansatz einer Schichtbildung auf niedrigem Konzentrationsniveau (ca. 10 atom-%) in ca. 1 µm Tiefe zeigt (s. Abb. 65). Dieses Verhalten ist nahezu unabhängig von der Funkenanzahl. Das Element F sitzt tiefer im Festkörper in einer sehr dicken und innerhalb der ersten µm mit fast 20 atom-% relativ hoch konzentrierten vergrabenen Schicht. Die Abnahme von C in Silber verläuft exponentiell und gleichmäßig und deutet bei diesem Element auf einen diffusionskontrollierten Prozeß hin. Insgesamt dringen bei gleicher Funkenzahl die Fremdelemente in Ag wesentlich tiefer in den Metallkörper ein als bei Cu und Al (s. Tab. 34 und Abb. 66).

W

REM-EDX / SNMS

Tab. 35: S-Durchschnittskonzentrationen bis 0,58 µm Tief bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	< 0,2	0,04
1200	< 0,2	0,03
1800	< 0,2	0,03
3000	<0,2	0,03
6000	< 0,2	0,05
12000	<0,2	0,02

XPS / SNMS

Tab. 36a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funken- anzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]					
	W	Al	F	O	S	C
	XPS/SNMS	XPS/SNMS	XPS/SNMS	XPS/SNMS	XPS/SNMS	XPS/SNMS
600	2 / 4	10 / 7	50 / 53	9 / 7	0 / 0	29 / 29
1200	2 / 2	10 / 12	54 / 54	7 / 5	0 / 0	27 / 27
1800	2 / 2	12 / 13	54 / 52	9 / 10	0 / 0	23 / 23
3000	1 / 2	12 / 10	54 / 54	8 / 9	0 / 0	25 / 25
6000	2 / 3	14 / 10	56 / 59	7 / 9	0 / 0	19 / 19
12000	1 / 3	16 / 12	62 / 63	4 / 5	0 / 0	17 / 17

Tab. 36b : Oberflächenkonzentrationen der Spezies bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

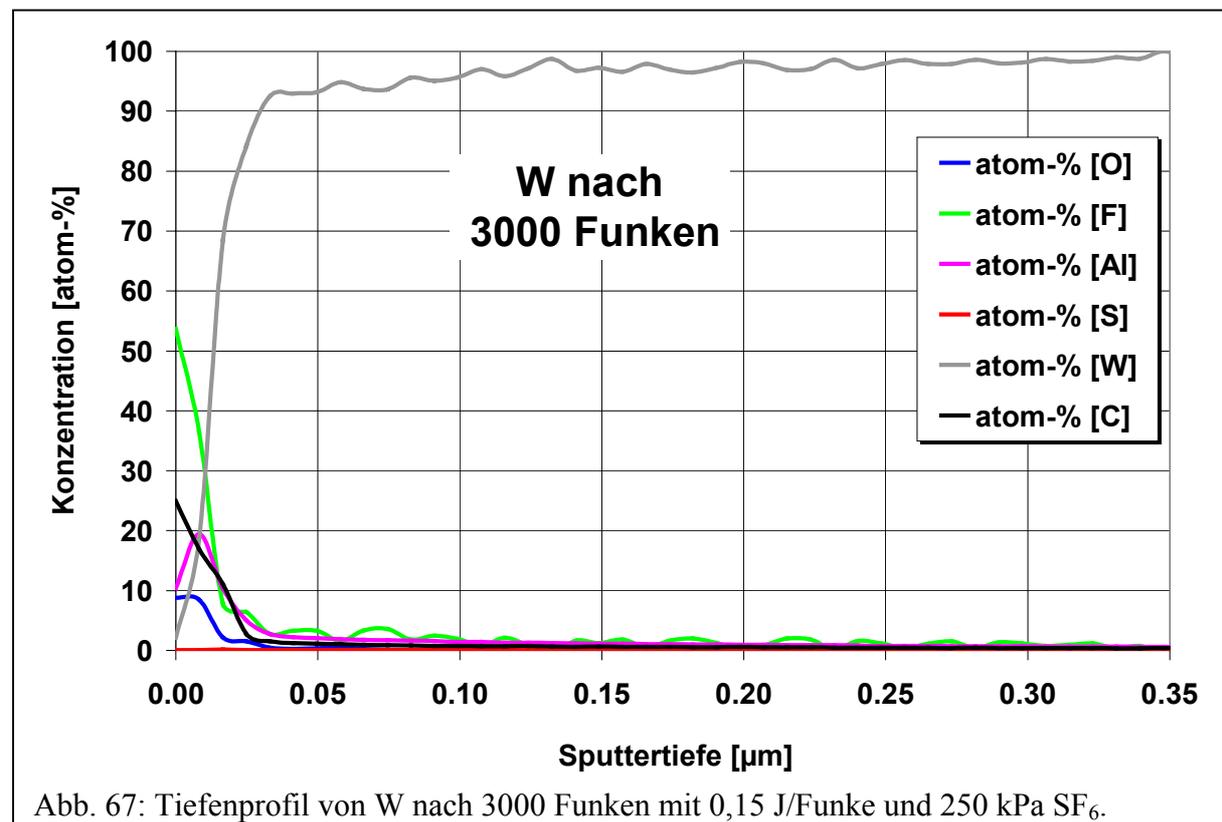
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	W ⁰	WO ₃	AlF ₃	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
600	3	3	24	24	7	39
1200	3	3	25	31	5	34
1800	3	3	32	24	8	30
3000	3	0	32	24	10	31
6000	3	3	40	23	6	25
12000	3	0	47	21	6	23

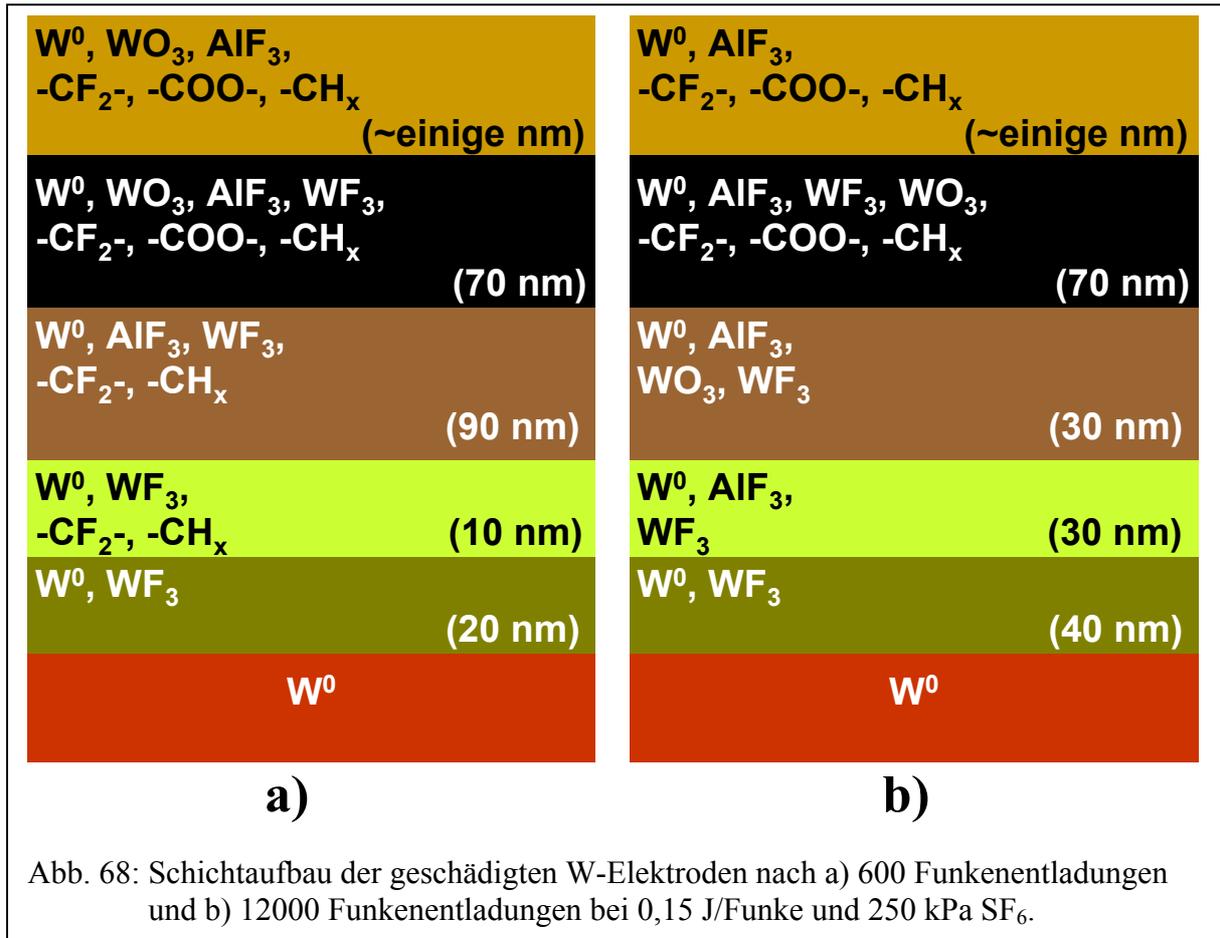
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 37: Al-, F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]				
	Al	F	O	S	C
600	0,16	0,19	0,07	0,0	0,17
1200	0,20	0,12	0,05	0,0	0,11
1800	0,24	0,22	0,10	0,0	0,28
3000	0,17	0,10	0,03	0,0	0,06
6000	0,12	0,29	0,21	0,0	0,24
12000	0,13	0,17	0,10	0,0	0,07

Abb. 67: Tiefenprofil von W nach 3000 Funken mit 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆.



Bei W liegt die S-Konzentration unabhängig von der Funkenzahl ständig unter der NWG von 0,2 atom-% (s. Tab. 35). Es kommt anscheinend bei Funkenentladungen kaum oder gar nicht zu meßbaren W_xS_y -Ablagerungen, die aus chemischen Reaktionen zwischen W und S direkt auf oder bis zu einigen hundert nm tief in der W-Elektrode entstehen könnten. Auf W (s. Tab. 36b) ist der Metallanteil W^0 auf der Oberfläche bei allen Funkenanzahlen auf 3 mol-% abgesunken, was im wesentlichen auf die Bildung von flüchtigem WF_6 zurückzuführen ist. Wie bereits bei den Teilentladungen beobachtet gibt es auf W keine festen W-Fluoride auf der Oberfläche. F tritt nur in Verbindung mit C oder als AlF_3 auf, welches aus transportiertem Al von der Oberelektrode stammt. Daher wird bei höheren Funkenanzahlen die F-Konzentration durch die vermehrte Bildung von AlF_3 auf der Oberfläche größer. Die bei den Teilentladungen detektierten SF_3 -Fragmente auf der Oberfläche treten bei Funkenentladungen nicht auf, so wie S insgesamt auf W nicht abgeschieden wird. Oxid ist ebenfalls nur minimal auf der Oberfläche vorhanden (s. Tab. 36a), liegt aber immer noch mindestens doppelt so hoch wie der Blindwert (vgl. Abschn. 4.7 Tab. 10). W zeigt insgesamt, mit Ausnahme der Bildung von WO_3 als Nebenbestandteil, im nm-Bereich kaum die Tendenz zu chemischen Reaktionen mit etwaigen korrosiven Gasfragmenten unter Bildung fester Produkte. Dies ist auch deutlich im SNMS-Tiefenprofil in Abb. 67 zu sehen. Dabei sei zunächst darauf hingewiesen, daß das Pro-

fil eine Sputtertiefe von lediglich 350 nm zeigt, die also nur 0,07 mal so tief wie bei Cu und Al bzw. 0,0175 mal so tief wie bei Ag ist. Dies zeigt bereits, daß auch bei Funkenentladungen korrosive Fragmente kaum oder gar nicht in den Festkörper eindringen, und daß es nur zu oberflächennahen (einige hundert nm) Prozessen kommt (Abb. 68). Die W-Elektrode ist an der Oberfläche nur durch eine im wesentlichen F-, C-, O- und Al-haltige Schicht korrodiert (wobei AlF_3 ein Produkt der Oberelektrode darstellt). W^0 erreicht bereits in 100 nm Tiefe einen Anteil von 98 atom-%. S kann, wie durch REM-EDX und XPS gezeigt, bei W weder auf noch in der Elektrode nachgewiesen werden. Die relativ hochkonzentrierte Korrosionsschicht ist mit ca. 30 nm sehr dünn und läßt vermuten, daß O, F, Al und C nur durch sehr begrenzte Diffusionsprozesse in die Elektrode eindringen können, unabhängig davon, wieviel Funkenentladungen auf der W-Oberfläche stattfinden.

WCu

REM-EDX / SNMS

Tab. 38: S-Durchschnittskonzentrationen bis 1,04 μm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	0,7	0,4
1200	0,3	0,4
1800	0,8	0,5
3000	0,6	0,4
6000	0,6	0,5
12000	0,3	0,6

XPS / SNMS

Tab. 39a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funken- anzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]					
	W	Cu	F	O	S	C
600	XPS/SNMS 0 / 1	XPS/SNMS 31 / 27	XPS/SNMS 22 / 21	XPS/SNMS 32 / 35	XPS/SNMS 0 / 1	XPS/SNMS 15 / 15
1200	0 / 1	30 / 32	24 / 22	32 / 31	0 / 0	14 / 14
1800	0 / 1	29 / 31	24 / 21	32 / 30	0 / 2	15 / 15
3000	0 / 1	29 / 30	22 / 21	33 / 32	0 / 0	16 / 16
6000	0 / 1	28 / 32	22 / 21	31 / 26	0 / 1	19 / 19
12000	0 / 1	31 / 33	24 / 20	32 / 32	0 / 1	13 / 13

Tab. 39b : Oberflächenkonzentrationen der Spezies bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

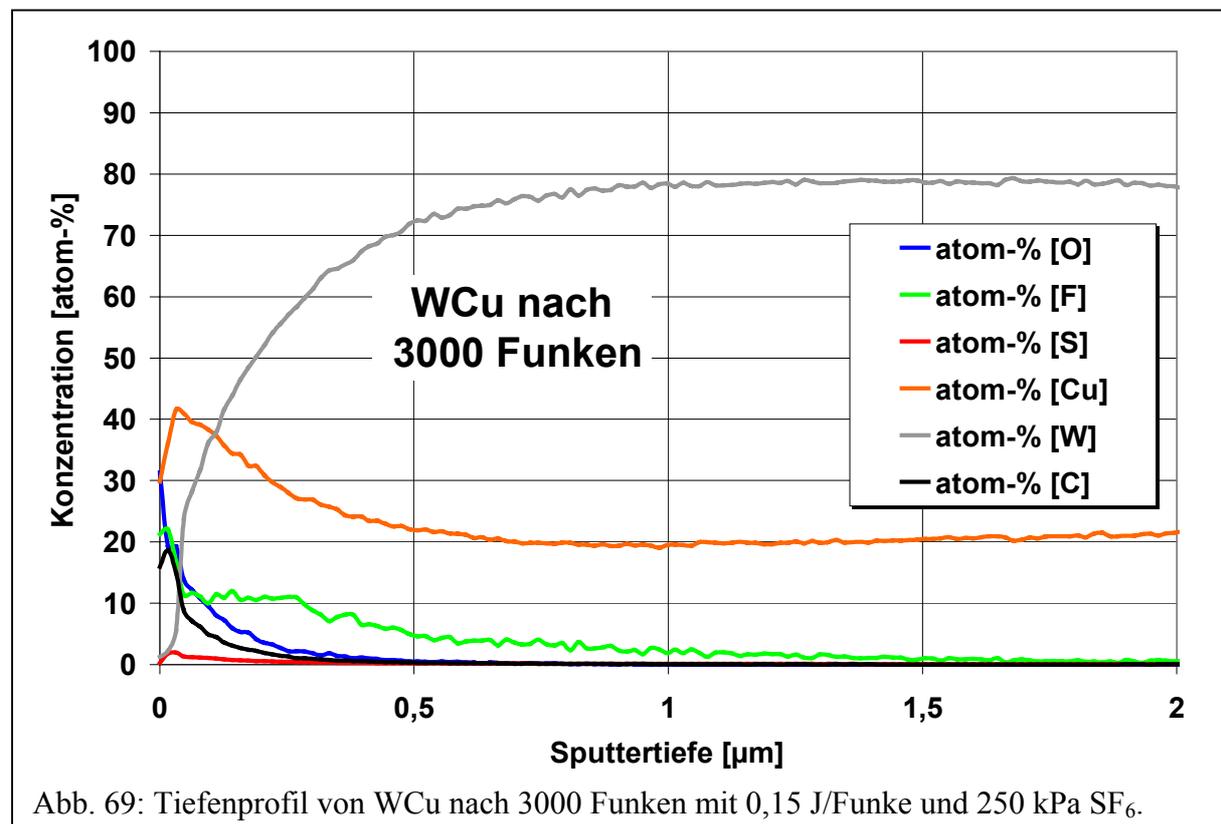
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Cu ⁰	CuF ₂	CuO	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
600	28	17	22	7	24	2
1200	27	23	18	5	27	0
1800	27	25	14	2	30	2
3000	24	25	15	0	29	7
6000	23	21	15	2	26	13
12000	30	27	14	0	29	0

Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 40: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
600	0,4	0,7	0,1	0,6
1200	0,5	0,7	0,1	0,4
1800	1,0	0,8	0,1	0,3
3000	1,5	0,4	0,1	0,3
6000	3,2	2,0	0,2	0,7
12000	4,1	3,5	0,4	1,0



Cu ⁰ , CuF ₂ , CuO, -CH _x , -COO-, -CF ₂ - (~einige nm)	Cu ⁰ , CuF ₂ , CuO, -COO- (~einige nm)
W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, CuF ₂ , CuS, -CH _x , -COO-, -CF ₂ - (0,1 μm)	W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, CuF ₂ , CuS, -COO-, (0,4 μm)
W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, CuF ₂ , -CH _x , -COO-, -CF ₂ - (0,3 μm)	W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, CuF ₂ , -COO- (0,6 μm)
W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, -CH _x , -COO-, (0,2 μm)	W ⁰ , Cu ⁰ , CuO, CuF ₂ (2,5 μm)
W ⁰ , Cu ⁰ , CuO (0,1 μm)	W ⁰ , Cu ⁰ , CuF ₂ (0,6 μm)
W ⁰ :Cu ⁰ (<72:28) (1,3 μm)	W ⁰ :Cu ⁰ (<72:28) (0,9 μm)
W ⁰ , Cu ⁰ (72:28)	W ⁰ , Cu ⁰ (72:28)
a)	b)

Abb. 70: Schichtaufbau der geschädigten WCu-Elektroden nach a) 600 Funkenentladungen und b) 12000 Funkenentladungen bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆.

Bei WCu zeigt die S-Durchschnittskonzentration auf der Oberfläche keine Abhängigkeit von der Funkenanzahl und bleibt ständig unter 1 atom-% (s. Tab. 38). Auf der Oberfläche der Legierung (Tab. 39a) ist nach den Funkenentladungen kein W mehr nachweisbar. Diese enorme Verschiebung des W:Cu-Verhältnisses von ursprünglich 72:28 zugunsten von Cu dürfte auf die oberflächennahe Bildung von flüchtigen W_xF_y-Verbindungen zurückzuführen sein. Daß der oberflächennahe Gesamt-Cu-Anteil unter diesen experimentellen Bedingungen nur zwischen 28 und 31 atom-% variiert, liegt erkennbar an der Belegung mit Cu- und C-Verbindungen. Was den Verlauf des metallischen Cu-Anteils betrifft, so ist dieser relativ unabhängig von der Anzahl der Funken und fällt nicht wie bei Cu oder Ag mit steigender Funkenanzahl ab (s. Tab. 39b). F liegt auf der Oberfläche der WCu-Legierung fast ausschließlich gebunden als CuF₂ vor. Der CuF₂-Anteil steigt leicht mit der Funkenanzahl. Es ist nicht auszuschließen, daß hierzu auch die Cu-Oberelektrode geringfügig beiträgt (s. Tab. 5). S tritt auf der WCu-Legierung weder sulfidisch noch in Form abgelagerter S_xF_y-Fragmente auf. Auch die SNMS-Auswertung demonstriert, daß W an der Oberfläche der WCu-Legierung (Abb. 69) auf nahe Null abgereichert ist. Dicht unter der Oberfläche bei ca. 0,1 μm erreicht die Cu-Konzentration ein scharfes Maximum, das dem von Ag unterhalb der Sulfidschicht ähnelt (vgl. Abb. 65).

Dieses Verhalten ist charakteristisch für alle WCu-Proben und ist im wesentlichen als das Resultat der oberflächennahen Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen zugunsten des Cu-Anteils in der Legierung anzusehen. Weiterhin ist in Abb. 69 zu erkennen, daß sich in diesem Bereich eine vergrabene S-haltige Schicht befindet, so daß hier, wie schon bei Cu, von einer intermediären CuS-Schicht ausgegangen werden kann. Darunter befindet sich eine ebenfalls vergrabene, ca. 0,5 μm dicke und im Vergleich zu Cu, Al und Ag mit ca. 10 atom-% F deutlich niedriger konzentrierte, F-haltige Schicht (vgl. Abb. 61, 63 und 65), die bei höheren Funkenanzahlen dicker wird. Die O- und C-Konzentrationen fallen dagegen im Festkörper relativ schnell ab und bilden nicht wie bei Cu eine weitere Zwischenschicht. Insgesamt ist festzustellen, daß die WCu-Legierung in Bezug auf die Eindringtiefen der Fremdelemente eher W-Charakter zeigt.

6.5.2. Diskussion

Im Vergleich zu den Teilentladungen dringen die Fremdelemente F, C, S und O insgesamt wesentlich tiefer in den Festkörper ein.

Auf der **Cu**-Oberfläche ist S nur bis zu 1200 Funken mit Hilfe der XPS nachweisbar. Dies stimmt gut mit den Befunden aus der Mikrobereichsanalytik und den REM-EDX-Ergebnissen überein und unterstützt die bei der Mikrobereichsanalytik gemachten Überlegungen über die Schmelz- und Erstarrungsprozesse auf der Cu-Oberfläche beim Funkeneinschlag, wonach zunächst gebildetes CuS bei höherer Funkenanzahl wieder zerstört wird oder S durch Konvektion tiefer in den Festkörper gelangt. Bei Cu scheint es zudem einen direkten Zusammenhang zwischen dem Metallanteil (Cu^0) auf der Oberfläche und dem Abfunkverhalten zu geben, denn bis zu 600 Funken war eine relativ schnelle Funkenfolge bei Cu zu registrieren, die danach langsamer und unregelmäßiger wurde. Bei 600 Funken ist der Metallanteil auf der Oberfläche noch um 50 % höher als bei 1200 Funken, um von da ab relativ konstant zu bleiben.

Bei **Al** zeigt sich ebenfalls ein sehr enger Zusammenhang zwischen dem Metallanteil, der Oberflächenbelegung und dem Abfunkverhalten. Verglichen mit den anderen Materialien ist auf Al nach 3000 Funken am meisten F und, nach Ag, am meisten S auf oder unmittelbar unter der Oberfläche zu finden. Diese Schichten, insbesondere die oberflächennahe F-Schicht, wachsen auf Al sehr schnell. Zudem ist der Metallanteil nach 3000 Funken auf nur noch 4 mol-% abgesunken, was eine Folge der dichten F-Belegung auf der Oberfläche ist und als Ursache dafür angesehen werden kann, daß nach 3000 Funken keine Entladungen mehr statt-

fanden. Die „elektrische Passivierung“ der Al-Oberfläche ist demnach auf korrosive Ablagerungen und das entsprechende Fehlen von elektrisch leitfähigen Bereichen auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.

Wie in den Mikrobereichsanalysen bereits gefunden, bilden sich auch auf **Ag** S-haltige Ablagerungsprodukte bevorzugt in der Kratermitte. Daher dürfte bei Ag ein ähnlicher Prozeß, wie oben bei Cu beschrieben, für den Konzentrationsverlauf von S auf der Oberfläche verantwortlich sein. Die Tatsache, daß bei Ag das S-Maximum erst bei 3000 Funken auftritt, kann durch die kleineren Kraterdimensionen bei Ag erklärt werden und unterstützt somit gut die in der Mikrobereichsanalytik gemachten Erläuterungen bezüglich des freien Platzangebots für die Entladungen. Der oberflächennahe metallische Anteil ist bei Ag nach 12000 Funken nahezu doppelt so hoch wie bei Cu und mehr als dreimal so hoch wie bei Al. Des Weiteren ist aus dem SNMS-Tiefenprofil in Abb. 65 zu entnehmen, daß die Ag-Konzentration nicht nur direkt auf der Oberfläche, sondern auch im Festkörper auf einem ständig hohen Niveau bleibt. Dieses Verhalten verleiht dem ohnehin schon sehr leitfähigen Metall ($\Lambda = 6,29 \cdot 10^5 / \Omega \text{cm}$ [115]) das schnellste und gleichmäßigste Abfunkverhalten aller Materialien (s.o.). Hinzu kommt, daß das gebildete Ag_2S Ionenleitereigenschaften ($5 / \Omega \text{cm}$ [2]) besitzt und somit nicht als Isolator wirkt wie das AlF_3 beim Al. Wenn man den F-Gehalt von Cu, Al und Ag in $5 \mu\text{m}$ Tiefe miteinander vergleicht, so sieht man, daß nach der gleichen Anzahl von Funken bei Ag dort noch 15 atom.-% F vorliegen, während bei Cu und Al kein F mehr im Festkörper vorhanden ist. In Ag scheint der Eindringprozeß für F besonders günstig zu sein. Daher ist wahrscheinlich auch kein F unmittelbar auf der Ag-Oberfläche zu finden.

Der Anstieg der F-Konzentration auf **W** bei höheren Funkenzahlen steht wiederum im Einklang mit der Diskussion der Mikrobereichsanalysen. Mit zunehmender Funkenzahl nimmt der Anteil des über die Gasphase transportierten Al von der Oberelektrode (s. Tab. 5) zu, so daß sich auf der W-Oberfläche vermehrt AlF_3 bilden kann. Dieser Prozeß überwiegt die Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen erst bei hohen Funkenzahlen, wenn sich die Menge an Al auf der Oberfläche deutlich vergrößert hat. Der Metallanteil auf W liegt konstant niedrig bei 3 mol.-%. Wahrscheinlich ist daher die Abfunkfrequenz bei W auch die niedrigste, aber im Gegensatz zu Al reicht dieser Metallanteil anscheinend aus, um elektrische Entladungen auch noch bis zu 12000 Funken auf der W-Oberfläche zu ermöglichen.

Auf **WCu** ist die sehr niedrige F-Konzentration bei geringen Funkenzahlen wiederum auf die Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen zurückzuführen. Bei immer höheren Funkenzahlen wird der W-Anteil auf der Oberfläche, bedingt durch die ständige Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen, im Verhältnis zu Cu ständig geringer. Dadurch erhöht sich immer mehr

die Möglichkeit zur Bildung von nichtflüchtigem CuF_2 , wodurch die CuF_2 -Konzentration auf der Oberfläche gleichmäßig ansteigt. Der auch nach 12000 Funken verbleibende metallische Anteil von Cu liegt mit rund 30 mol-% über dem von Ag^0 an der Oberfläche der Ag-Probe und sorgt somit für die oben beschriebene schnelle Funkenfolge insbesondere bei hohen Funkenzahlen. Insgesamt ist der Verlauf des metallischen Cu-Anteils relativ unabhängig von der Funkenanzahl und fällt nicht wie bei reinem Cu oder Ag mit steigender Funkenanzahl ab. Möglicherweise sorgt die ständige Desorption von flüchtigen W_xF_y -Verbindungen dafür, daß die WCu-Oberfläche gegenüber reinem Cu relativ „frisch“ bleibt.

6.6. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Für eine weitere Versuchsreihe wurde als Druck 300 kPa bei gleicher Funkenenergie gewählt, da hier die technische Obergrenze für die Durchführung gasdichter Experimente lag. Bei gleichem Elektrodenabstand von 1,2 mm lag die Durchschlagsspannung aufgrund des erhöhten SF₆-Druckes bei ca. 30 kV. Auch bei 300 kPa waren bei Al nicht mehr als 3000 Funkenentladungen realisierbar (s.o. Abschn. 6.2. Abfunkverhalten). Der Entladungsbereich auf allen Unterelektroden hatte wie schon unter 250 kPa einen Durchmesser von ca. 3 mm. Auf Cu und Ag waren wiederum einzelne Einschlagskrater sichtbar, während die Al-Oberfläche insbesondere nach 3000 Funken wieder relativ homogen erschien. Der erhöhte Druck hatte bei den verwendeten Metallen somit keinen gravierenden Einfluß auf die unmittelbaren Schmelz- und Erstarrungsprozesse auf den Elektrodenoberflächen.

6.6.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen und Ergebnisse

Cu

REM-EDX / SNMS

Tab. 41: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,37 µm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
1200	4,7	2,4
3000	3,4	3,0
6000	2,7	2,0
12000	1,5	1,8

XPS / SNMS

Tab. 42a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Cu	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
1200	42 / 42	2 / 0	35 / 36	0 / 1	21 / 21
3000	46 / 48	2 / 0	33 / 33	1 / 1	18 / 18
6000	42 / 44	2 / 0	32 / 31	0 / 1	24 / 24
12000	41 / 43	2 / 0	34 / 33	0 / 1	23 / 23

Tab. 42b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

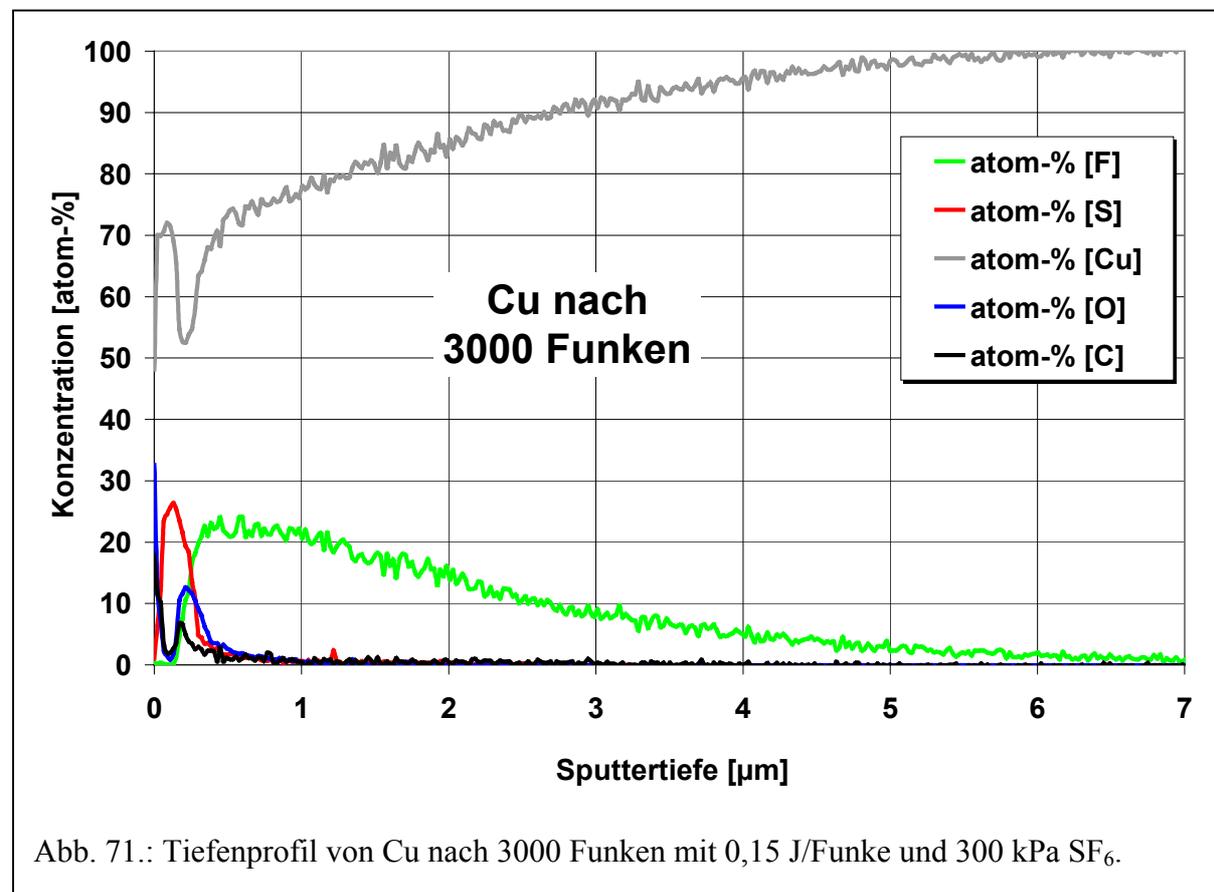
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Cu ⁰	CuF ₂	CuS	CuO	-COO-	-CH _x
1200	32	2	0	33	11	22
3000	30	2	1	39	6	22
6000	26	2	0	36	6	30
12000	25	2	0	37	8	28

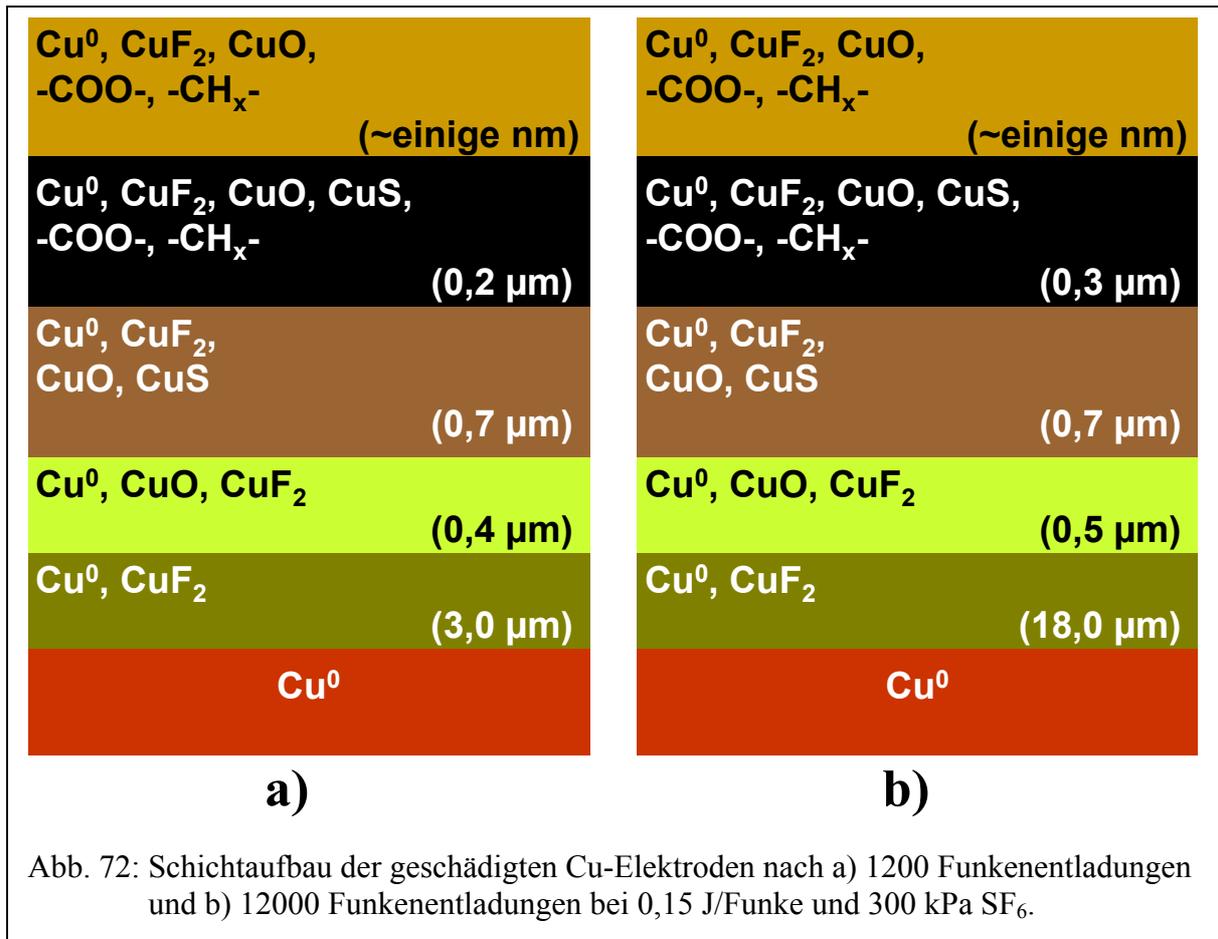
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 43: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
1200	4,3	1,3	0,9	0,2
3000	6,6	0,8	0,7	0,5
6000	11,6	2,5	0,8	0,6
12000	19,5	1,5	1,0	0,3

Abb. 71.: Tiefenprofil von Cu nach 3000 Funken mit 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆.



Bei Cu ändert sich die mit REM-EDX ermittelte S-Durchschnittskonzentration unter 300 kPa SF₆ ähnlich wie unter 250 kPa. Sie verringert sich stetig mit der Erhöhung der Funkenanzahl (s. Tab. 41). Nach 12000 Funken ist der S-Gehalt gegenüber 1200 Funken auf ein Drittel gesunken. Allerdings wird durch die Druckerhöhung die S-Konzentration im analysierten Bereich gegenüber 250 kPa erhöht. Auf Cu bewirkt die Druckerhöhung, daß im Bereich der obersten Atomlagen F nur noch in geringer Konzentration als CuF₂ zu detektieren ist (s. Tab. 42b und vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 27b). Dieser Anteil ist von der Funkenanzahl unabhängig. Auch S ist an der Oberfläche kaum oder gar nicht mehr vorhanden (s. Tab. 42a). Die mit Hilfe der REM-EDX gefundenen S-Gehalte müssen daher ähnlich wie unter 250 kPa aus tiefer gelegenen Schichten stammen. Die oberflächennahen O- und C-Gehalte liegen auf ähnlichem Niveau wie bei 250 kPa, wobei jedoch unter 300 kPa der CuO Anteil auf der Oberfläche deutlich größer und nahezu unabhängig von der Funkenanzahl ist (s. Tab. 42b). Der Gesamt-Cu-Anteil ist mit konstant über 40 atom-% besonders bei höheren Funkenzahlen deutlich höher als unter 250 kPa. Dabei sinkt der metallische Cu⁰-Anteil mit der Anzahl der Funken zwar leicht ab, bleibt aber auf einem vergleichsweise hohen Niveau. Insgesamt gesehen reduziert der höhere SF₆-Druck die korrosiven Ablagerungen direkt auf der Cu-Oberfläche

und begünstigt somit den Metallcharakter der Cu-Elektroden im Bereich der obersten nm. Unter 300 kPa ist qualitativ die gleiche Schichtenfolge wie unter 250 kPa zu erkennen (Abb. 71). Direkt auf der Oberfläche befinden sich vorwiegend C-, O- und Cu-haltige Verbindungen. Darunter tritt S in Form einer vergrabenen, CuS-haltigen Schicht auf (s. Abb. 72); hierauf kann aus dem qualitativ entgegengesetzten Verlauf von Cu und S geschlossen werden (Abb. 71). Es folgt eine O-haltige Zwischenschicht, deren Konzentration in der Elektrode sowohl im gesamten Verlauf als auch in der Zwischenschicht unter 300 kPa deutlich geringer ist als unter 250 kPa. Die unmittelbar folgende fluoridische Schicht zieht sich sehr weit in den Festkörper hinein (Diffusionsprofil). Die Druckerhöhung bewirkt hier, daß diese Schicht bei gleicher Funkenanzahl zwar nicht so hohe Konzentrationen aufweist wie unter 250 kPa, aber tiefer in den Elektrodenkörper hineinreicht (s. Tab. 43 und vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 28).

Al

REM-EDX / SNMS

Tab. 44: S-Durchschnittskonzentrationen bis 8,83 µm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
600	2,4	2,0
1200	2,1	2,4
1800	2,3	1,5
3000	3,1	3,0

XPS / SNMS

Tab. 45a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Al	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
600	10 / 7	60 / 60	7 / 9	0 / 1	23 / 23
1200	11 / 9	61 / 62	6 / 6	0 / 1	22 / 22
1800	12 / 7	64 / 66	5 / 6	0 / 2	19 / 19
3000	10 / 8	68 / 68	2 / 4	0 / 0	20 / 20

Tab. 45b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

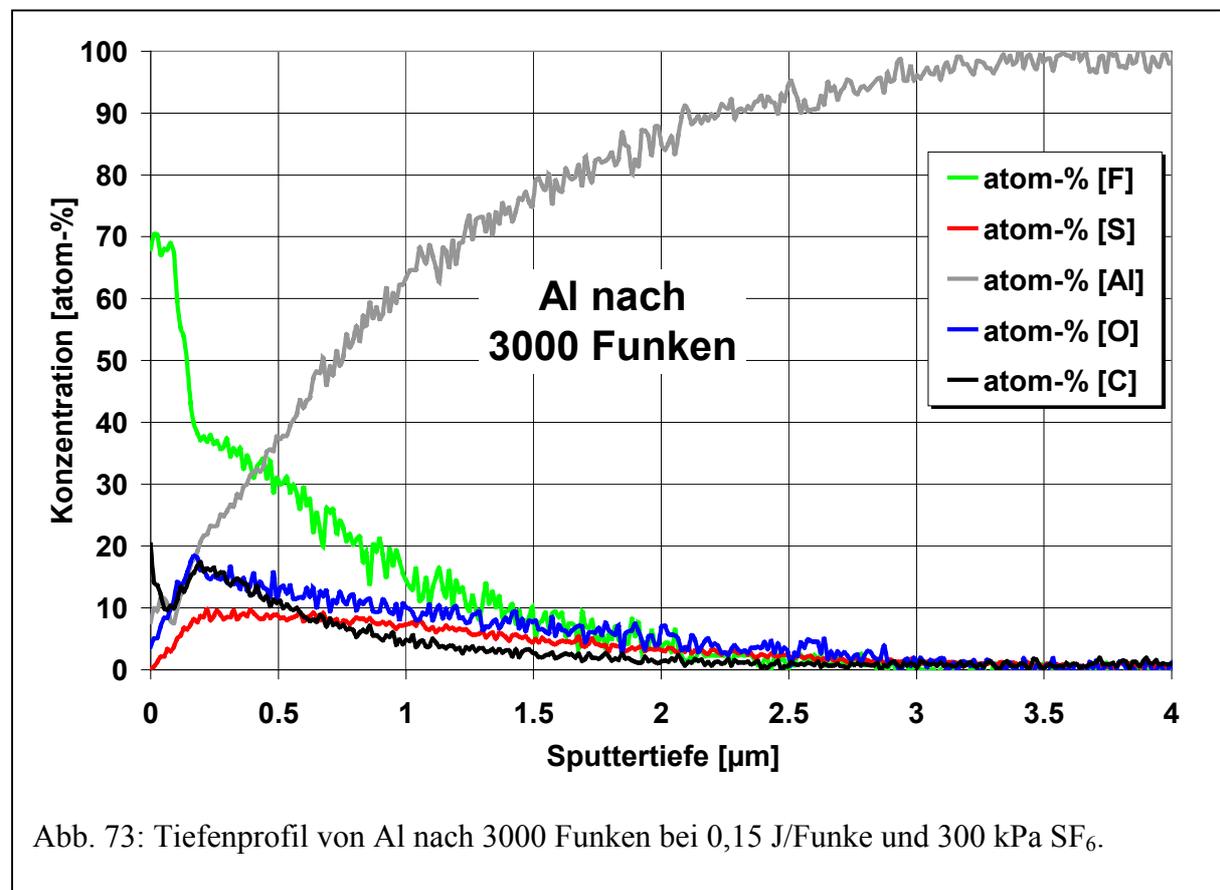
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Al ⁰	AlF ₃	Al ₂ O ₃	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
600	6	19	3	66	6	0
1200	6	27	0	52	9	6
1800	0	33	3	57	3	4
3000	0	34	0	63	3	0

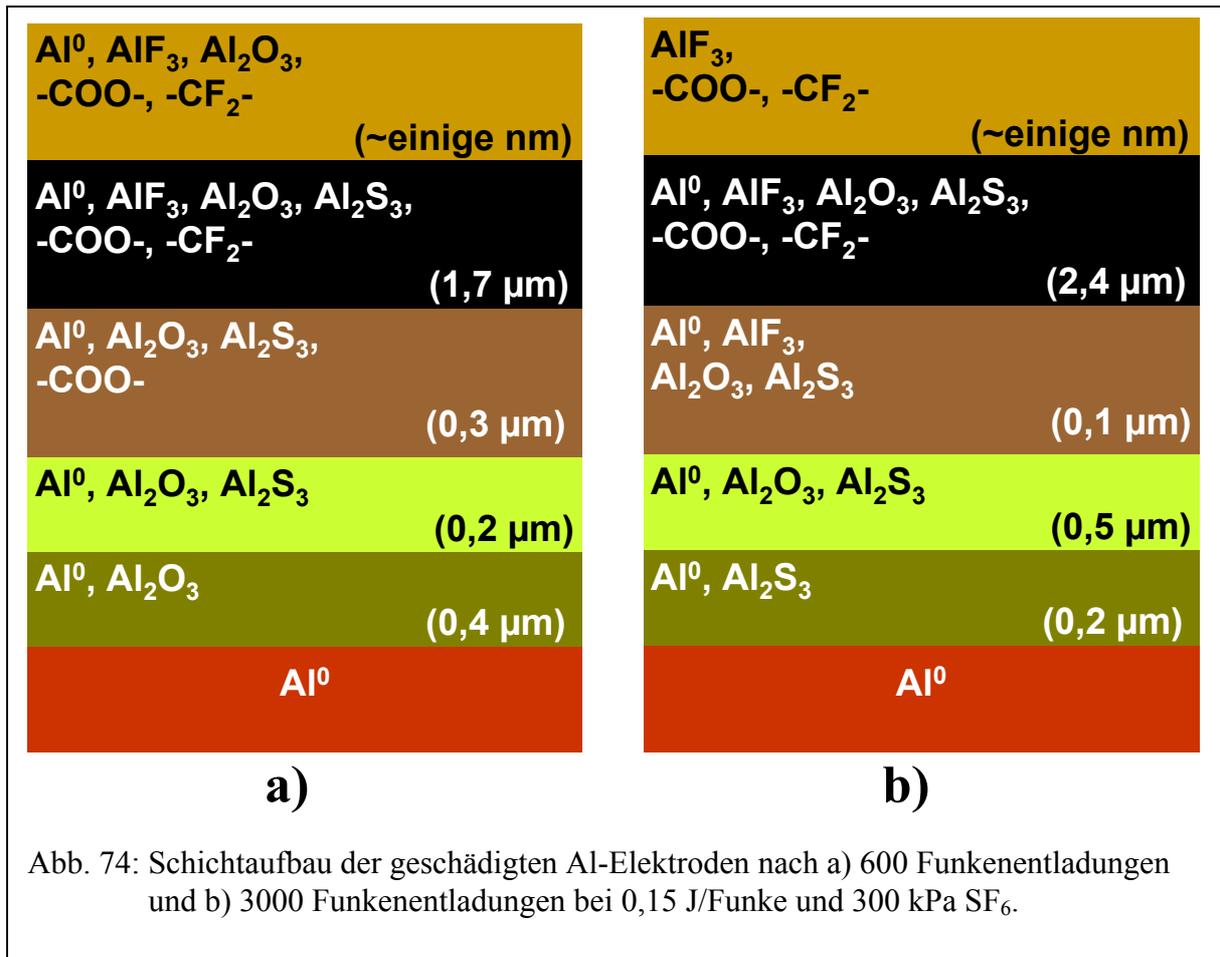
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 46: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]				
	F	O	S	C	
600	1,7	2,6	2,2	2,0	
1200	2,4	1,4	2,6	2,1	
1800	3,2	3,5	3,3	3,0	
3000	2,5	3,0	3,2	2,4	

Abb. 73: Tiefenprofil von Al nach 3000 Funken bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆.



Bei Al hat der erhöhte Druck keinen entscheidenden Einfluß auf die S-Durchschnittskonzentration im analysierten REM-EDX-Tiefenbereich verglichen mit den Ergebnissen unter 250 kPa. Nach 3000 Funken sind beide Konzentrationen sogar gleich hoch (s. Tab. 44 und vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 29). Auf Al ist unter 300 kPa SF₆ der oberflächennahe F-Gehalt gegenüber 250 kPa nahezu gleich (s. Tab. 45a). Der AlF₃-Anteil steigt mit der Funkenzahl unter 300 kPa auf ein geringeres Niveau als unter 250 kPa (s. Tab. 45b und vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 30b). Der F-Gehalt wird hier durch die stärkere Fluorierung des vorhandenen Kohlenstoffs auf vergleichbarem Niveau gehalten. Der auf der Oberfläche verbleibende Metallanteil geht gegen Null. Die (abgerundeten) Werte für 1800 Funken (rechnerisch 0,4 mol-%) und 3000 Funken (0,2 mol-%) repräsentieren gerade noch erkennbare Al⁰-Anteile im XPS-Spektrum. S tritt, wie schon unter 250 kPa, oberflächennah kaum oder gar nicht auf. In bezug auf O bewirkt die Druckerhöhung, daß der Gesamt-O-Gehalt auf der Oberfläche mit der Anzahl der Funken leicht zurückgeht und nicht wie unter 250 kPa ab 1200 Funken annähernd konstant bleibt. Dabei wird in nennenswertem Umfang kein zusätzliches Al₂O₃ mehr gebildet. Die C-haltigen Ablagerungen liegen bis auf den signifikanten Unterschied bei 3000 Funken bei beiden Drücken auf etwa gleichem Niveau. Im Tiefenprofil bei 300 kPa (Abb. 73) sind im

Vergleich zu dem unter 250 kPa (Abb. 63) Ähnlichkeiten festzustellen. Der F-Gehalt ist auf der Oberfläche mit fast 70 atom.-% annähernd gleich. Ab einer Tiefe von ca. 0,2 µm verläuft die F-Konzentration ähnlich wie unter 250 kPa, wobei die Eindringtiefe mit ca. 3 µm nicht ganz so groß ist (s. Tab. 46). Der Al-Gehalt ist in Konzentration und Verlauf fast unverändert gegenüber dem Experiment mit niedrigerem Druck. Die S-haltige Zwischenschicht bleibt in ihrer Dicke nahezu gleich, weist aber deutlich höhere Konzentrationen auf. Den größten Einfluß hat die Druckerhöhung auf den O-Gehalt in der Al-Elektrode. Während die O-Konzentrationen auf der Oberfläche in beiden Fällen gleich sind, bildet sich im Inneren der Elektrode unter 300 kPa eine höher konzentrierte O-haltige Schicht aus als unter 250 kPa.

Ag

REM-EDX / SNMS

Tab. 47: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,97 µm Tiefe bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
1200	13,4	10,7
3000	16,7	12,9
6000	21,3	14,0
12000	24,0	20,7

XPS / SNMS

Tab. 48a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Ag	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
1200	27 / 30	0 / 0	22 / 20	6 / 5	45 / 45
3000	25 / 27	0 / 0	25 / 21	7 / 9	43 / 43
6000	20 / 20	0 / 0	29 / 27	6 / 8	45 / 45
12000	17 / 15	0 / 0	23 / 23	5 / 7	55 / 55

Tab. 48b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

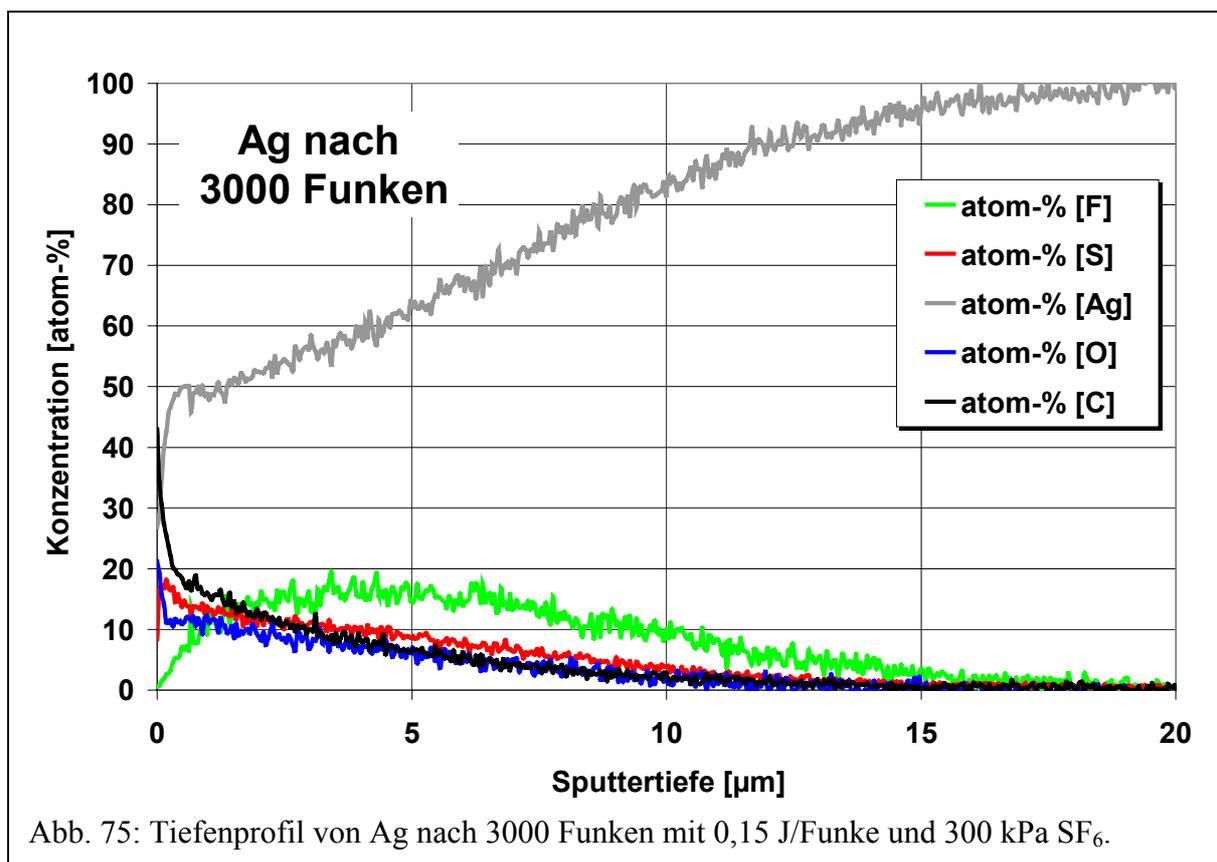
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]				
	Ag ⁰	Ag ₂ S	Ag ₂ O	-COO-	-CH _x
1200	17	9	3	16	55
3000	15	11	2	20	52
6000	10	10	2	24	54
12000	8	8	2	16	66

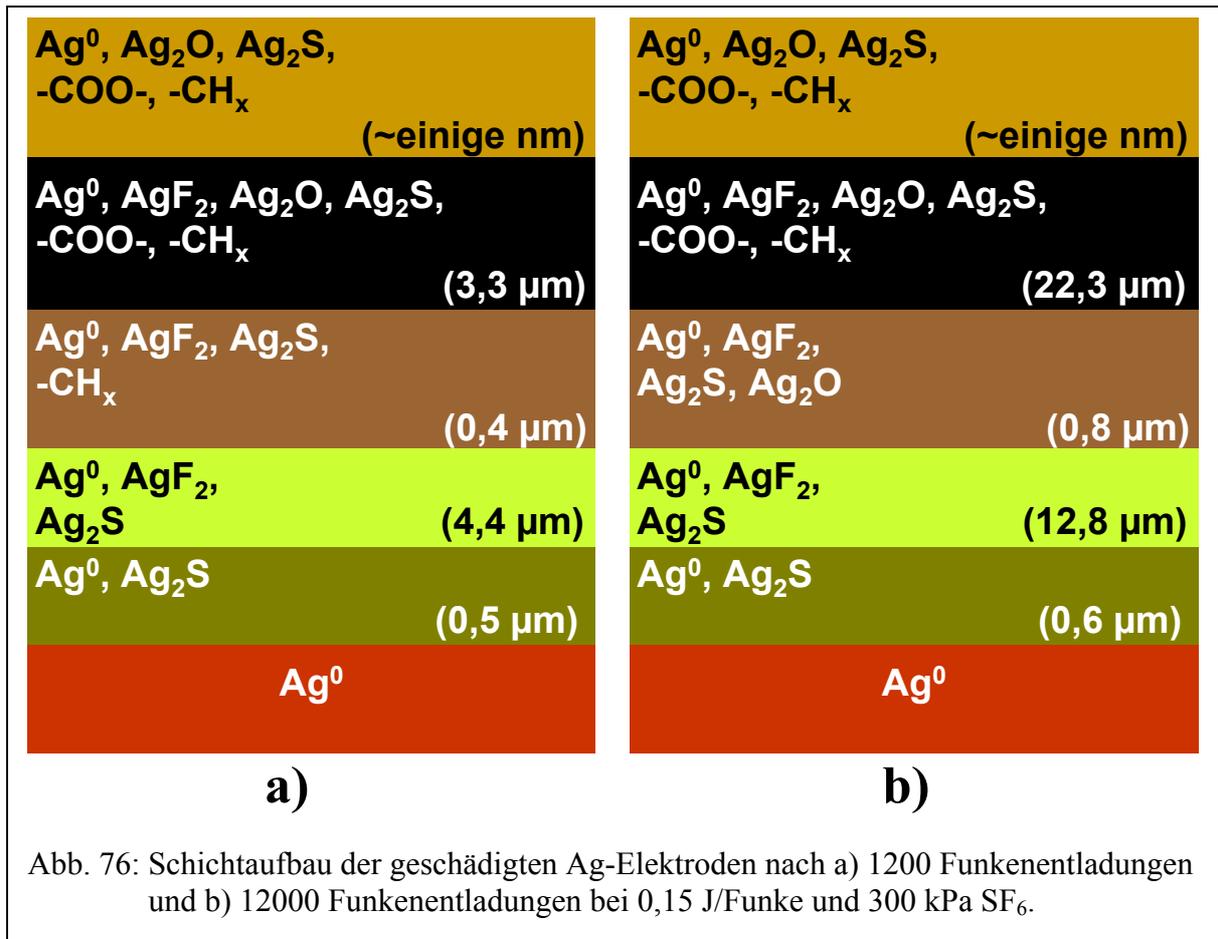
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 49: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
1200	8,1	3,3	8,6	3,7
3000	18,2	11,7	14,7	12,1
6000	22,2	15,2	20,1	15,9
12000	35,9	23,1	36,5	22,3





Bei der S-Konzentration in Ag macht sich im analysierten REM-EDX-Tiefenbereich die Druckerhöhung deutlich bemerkbar. Zum einen steigt die gemessene S-Konzentration stetig mit der Anzahl der Funken an (s. Tab. 47). Zum anderen ist die S-Durchschnittskonzentration, mit Ausnahme von 3000 Funken, unter 300 kPa deutlich höher als unter 250 kPa. Die Druckerhöhung auf 300 kPa SF₆ hat auf Ag insgesamt eine leichte Verminderung des metallischen Anteils auf der Oberfläche (s. Tab. 48a) gegenüber 250 kPa zur Folge (vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 33b). Dieser Anteil nimmt mit der Anzahl der Funken ab und hat sich wie unter 250 kPa von 1200 nach 12000 Funken um ca. 50 % reduziert. F-haltige Ablagerungen konnten im analysierten Oberflächenbereich bei diesen Funkenzahlen, wie schon unter 250 kPa, nicht festgestellt werden. Demnach begünstigt eine Druckerhöhung die oberflächennahe Bildung von F-haltigen Verbindungen auf Ag-Elektroden nicht. Der Gesamt-S-Gehalt bei 300 kPa auf der Oberfläche ist im Gegensatz zu 250 kPa fast unabhängig von der Anzahl der Funken. Außer bei 6000 Funken entspricht die XPS-S-Konzentration unter 300 kPa (s. Tab. 48a) in etwa der unter 250 kPa (vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 33a). Demnach müssen die gefundenen höheren REM-EDX-S-Gehalte das Resultat von höher konzentrierten vergrabenen S-haltigen Schichten sein (s. SNMS-Analysen). Die Bildung von Ag₂O auf der Oberfläche wird durch

die Druckerhöhung leicht vermindert. Der Verlauf der F-Konzentration im Festkörper ähnelt dem unter 250 kPa (Abb. 75). Er ist jedoch durch einen langsameren Anstieg direkt unter der Oberfläche gekennzeichnet. Auch die O- und die C-Verteilung in der Elektrode zeigen unter 300 kPa einen ähnlichen Verlauf wie unter 250 kPa, weisen allerdings im Ganzen ein wenig höhere Konzentrationen auf. Hierdurch wird auch die Eindringtiefe von O und C in die Elektrode erhöht (s. Tab. 49 und vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 34). Den größten Einfluß der Druckerhöhung findet man bei der Bildung der Sulfidschicht in der Elektrode. Der Ansatz einer Platteaubildung ist hier im Gegensatz zu 250 kPa nicht mehr erkennbar, und die Konzentration fällt nicht so schnell ab, d.h. S dringt tiefer in den Festkörper ein (15 μm gegenüber 10 μm). Der Ag-Anteil verläuft im Bereich der Fremdelement-Eindringtiefe in etwa auf dem gleichen Niveau wie unter 250 kPa, so daß bei Ag der Metallcharakter durch die Druckerhöhung nicht beeinflußt wird.

6.6.2. Diskussion

Bei Cu ist aufgrund der gleich gerichteten Konzentrationsverläufe der Fremdelemente sowohl bei den REM-EDX-Ergebnissen als auch in den SNMS-Tiefenprofilen zu vermuten, daß die oberflächennahen Prozesse so wie unter 250 kPa ungefähr auch unter 300 kPa ablaufen. F wird im Gegensatz zu O, C und S bei den Funkenentladungen unter höherem Druck tiefer in den Festkörper eingetragen, so daß der oberflächennahe F-Anteil reduziert wird. Zudem tritt noch ein weiterer Unterschied auf: Im Vergleich zu 250 kPa ist der Cu-Gehalt im gesamten betrachteten Tiefenbereich wesentlich höher. Auf der Oberfläche sind dies mehr als 40 atom-% Cu bei 300 kPa gegenüber 20 atom-% Cu bei 250 kPa. Auch in tieferen Schichten (1-2 μm) ist dieser Anteil mehr als doppelt so hoch. So gesehen, bleibt der Metallcharakter unter 300 kPa besser erhalten und somit, ähnlich wie bei Ag, auch die oberflächennahe Leitfähigkeit. Die Oberflächenkorrosion auf Cu wird insgesamt verringert, was auch der Grund für das oben beschriebene gleichmäßigere Abfunkverhalten unter 300 kPa sein dürfte.

Der Metallanteil auf Al wird bei erhöhtem Druck etwas schneller auf einen kaum noch meßbaren Restbetrag reduziert als dies unter 250 kPa geschieht. Demnach ist es verständlich, daß auch bei diesen Druckverhältnissen die Anzahl der Funkenüberschläge auf Al-Elektroden limitiert war. Die O-Schicht ist unter beiden Druckverhältnissen gleich dick, aber unter 300 kPa etwas höher konzentriert. Anders als bei Cu wird demnach der Gesamt-O-Gehalt in der Elektrode durch erhöhten SF₆-Druck leicht gesteigert. In Bezug auf die Eindringtiefen bewirkt

die Druckerhöhung bei allen Elementen keine umfangreichen Veränderungen, so wie etwa bei F in Cu. Sämtliche Tiefen für die Fremdelemente bleiben auch unter 300 kPa unterhalb von 5 μm und sind zum Teil sogar geringer als unter 250 kPa. Insgesamt gesehen hat die Druckerhöhung bei Al-Elektroden keinen gravierenden Einfluß auf Art und Umfang der korrosiven Ablagerungen.

Auf Ag erzeugt der höhere Druck eine mit der Funkenanzahl schneller wachsende S-haltige Schicht, die bei gleicher Funkenanzahl durchschnittlich höher konzentriert ist als unter 250 kPa. Dadurch werden lokale Schwankungen in der S-Konzentration auf der Oberfläche überdeckt. Der Metallanteil auf Silber wird bei erhöhtem Druck leicht reduziert. Diese Verringerung des Metallcharakters ist aber offensichtlich für die elektrische Leitfähigkeit nicht von Bedeutung, da während des Abfunkens unter 300 kPa keine Unterschiede zu den Experimenten bei niedrigerem Druck zu erkennen waren. Die S-, F- und O-haltigen korrosiven Ablagerungen auf Ag werden insgesamt durch eine Druckerhöhung etwas vermindert, die C-haltigen etwas erhöht. Diese Änderungen sind aber insgesamt nicht so deutlich, wie dies bei Cu zu beobachten ist. Bezüglich der Tiefenschädigung durch Fremdelemente hat die Druckerhöhung einen differenzierten Einfluß. Im Gegensatz zu Cu und Al wird bei Ag die Eindringtiefe von O durch die Druckerhöhung nicht reduziert, die F-Eindringtiefen bleiben fast gleich. S wird durch die Druckerhöhung bei nahezu allen Funkenzahlen fast doppelt so tief in die Elektroden eingetragen wie unter 250 kPa. So gesehen vermag die Druckerhöhung dort, wo es bereits unter 250 kPa zu einer verstärkten S-haltigen Korrosion gekommen ist, zu einer Steigerung dieser Prozesse beitragen.

6.7. Ergebnisse mit einer Funkenenergie von 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Bei dieser ergänzenden Experimentalreihe konnte durch Veränderungen an dem in Abschn. 3.1. beschriebenen Aufbau die Funkenenergie pro Entladung auf 1 J/Funke gesteigert werden. Für den Vergleich mit den Ergebnissen aus der Hauptexperimentalreihe wurde hier wiederum ein Druck von 250 kPa SF₆ vorgegeben. Bei einer Energie von 1 J/Funke lag das Limit der Funkenanzahl bei allen Materialien bei 3000 Funken. Bei noch höheren Funkenzahlen wurde die Elektrodenoberfläche schon sichtbar so stark geschädigt, daß die Elektroden für die beabsichtigten Messungen unbrauchbar waren (s. auch Abschn. 6.2. Abfunkverhalten).

6.7.1. REM-EDX-, XPS- und SNMS-Analysen und Ergebnisse

Cu

REM-EDX / SNMS

Tab. 50: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,37 µm Tiefe bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
300	2,3	4,4
600	1,7	3,9
1200	1,5	3,3
3000	1,5	3,5

XPS / SNMS

Tab. 51a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Cu	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
300	27 / 27	18 / 16	33 / 34	0 / 1	22 / 22
600	27 / 27	20 / 17	32 / 34	0 / 1	21 / 21
1200	28 / 28	22 / 23	32 / 30	0 / 1	18 / 18
3000	23 / 26	26 / 23	27 / 27	0 / 0	24 / 24

Tab. 51b : Oberflächenkonzentrationen der Spezies bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

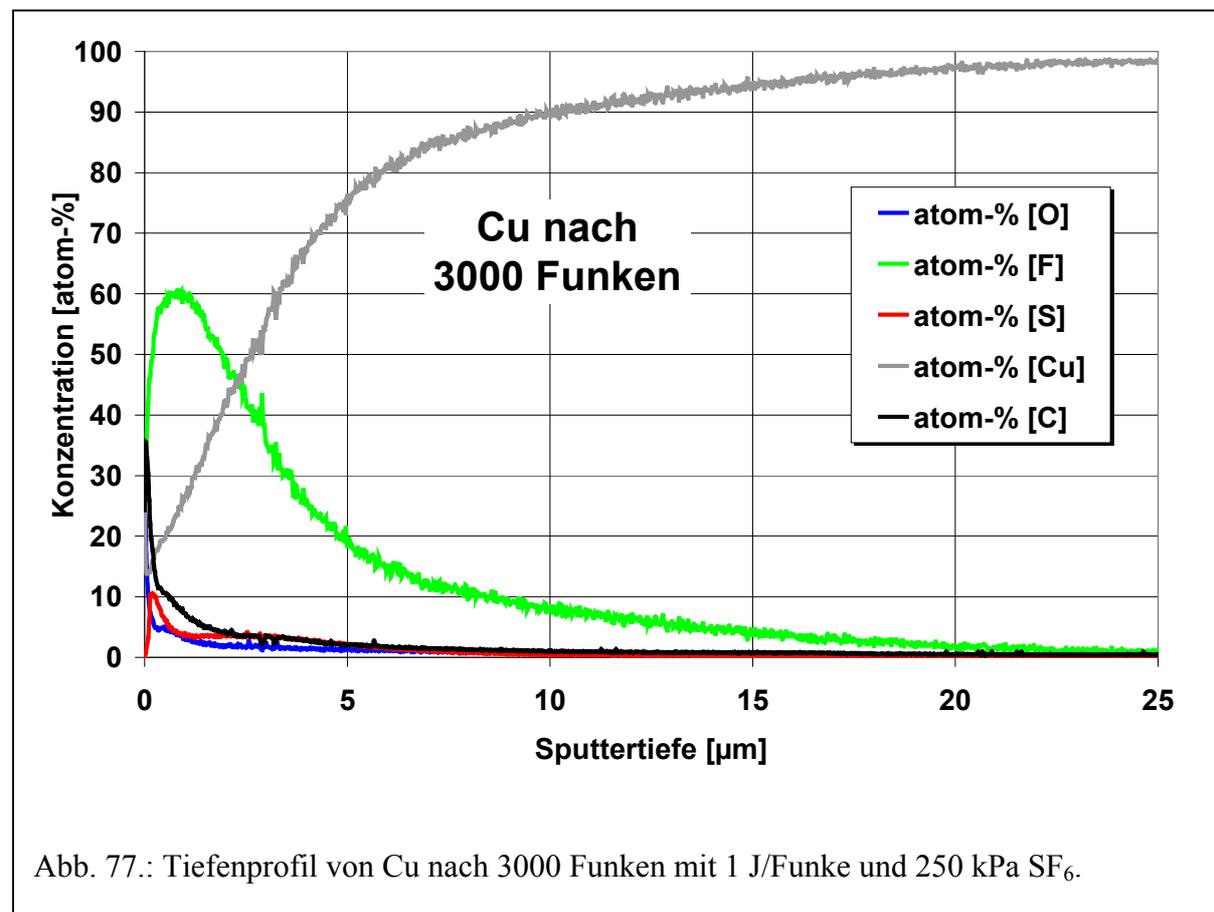
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]				
	Cu ⁰	CuF ₂	CuO	-COO-	-CH _x
300	18	18	18	26	20
600	15	21	21	22	21
1200	11	24	26	22	17
3000	6	28	15	21	30

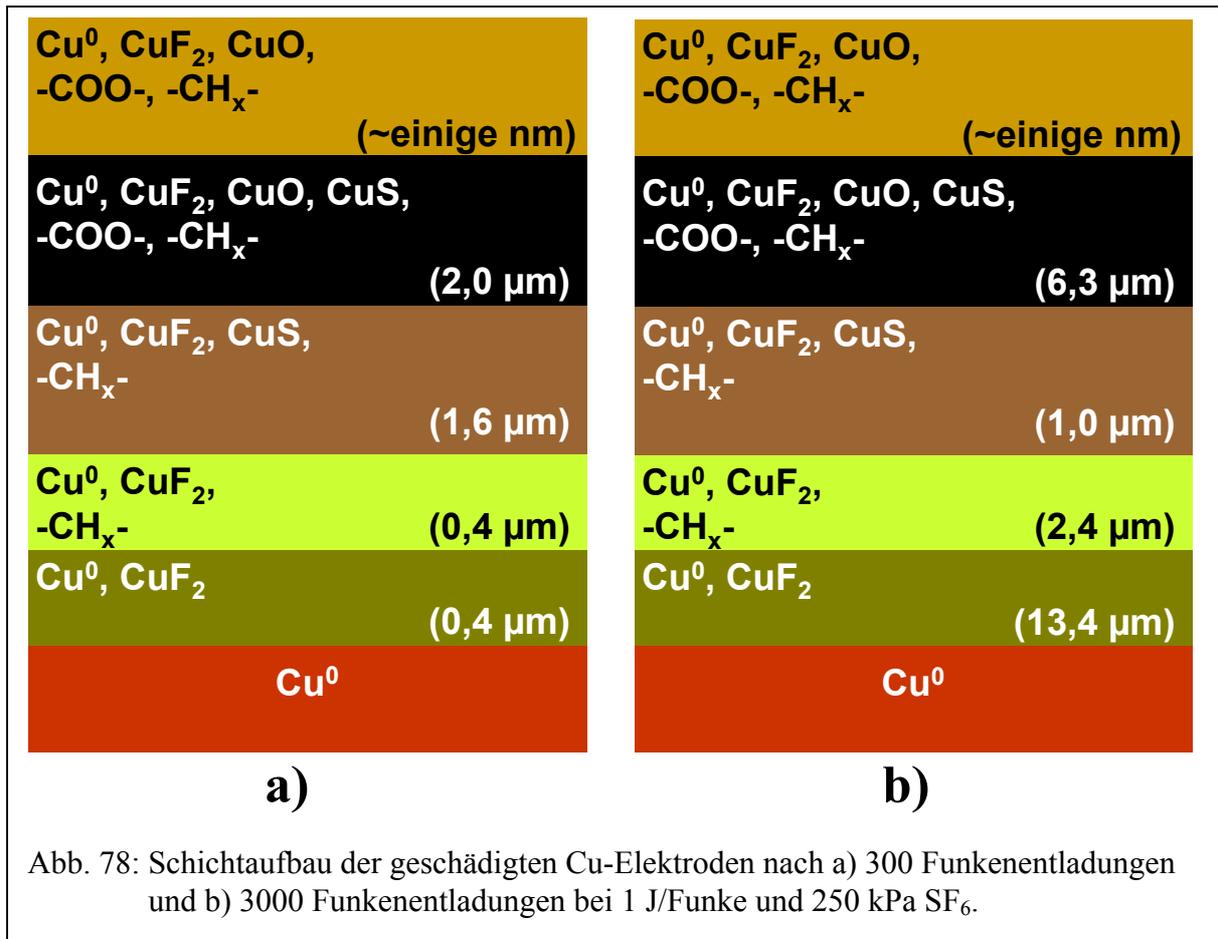
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 52: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
300	4,4	2,0	3,6	4,0
600	6,7	2,6	3,9	4,5
1200	9,6	2,9	5,4	3,5
3000	23,1	6,3	7,3	9,7

Abb. 77.: Tiefenprofil von Cu nach 3000 Funken mit 1 J/Funke und 250 kPa SF₆.



In Cu fällt die S-Durchschnittskonzentration im analysierten Tiefenbereich von 2,37 μm mit zunehmender Funkenanzahl zunächst leicht ab, um dann ab 1200 Funken annähernd gleich zu bleiben (s. Tab. 50). Der Metallanteil auf der Cu-Oberfläche (Tab. 51b) ist mit 6-18 mol-% in der gesamten Spanne der Funkenanzahl dem bei nur 0,15 J/Funke sehr ähnlich (vgl. Abschn. 6.5.1., Tab. 27b). Im Falle von 1 J/Funke nimmt dieser Anteil aber deutlicher mit der Funkenanzahl ab. Der Anteil an CuF₂ nimmt hingegen mit der Funkenanzahl zu (s. Tab. 51b), was bei 0,15 J/Funke nur bis 1800 Funken der Fall ist. S konnte mit Hilfe der XPS auf keiner der Cu-Elektroden nachgewiesen werden (s. Tab. 51a). Die Bildung von CuO zeigt im Gegensatz zu 0,15 J/Funke keine eindeutige Abhängigkeit von der Funkenanzahl und führt zu Konzentrationen, die bei gleicher Funkenanzahl nur wenig höher liegen als die bei 0,15 J/Funke. Bei Cu zeigt sich im SNMS-Tiefenprofil mit 1 J/Funke (Abb. 77) eine deutliche Änderung in der Abfolge der Schichten und deren Konzentrationen gegenüber 0,15 J/Funke. Direkt auf der Oberfläche ist F wesentlich höher konzentriert als bei 0,15 J/Funke. Diese erhöhte F-Konzentration setzt sich auch im Innern der Elektrode fort. Dort befindet sich eine sehr hoch konzentrierte und auch sehr dicke F-haltige Schicht. Außerdem beginnt bei 1J/Funke die Konzentration der F-Schicht nicht erst nach einigen hundert nm zu steigen, sondern wächst direkt von

der Oberfläche bis zum Maximum bei 1 μm an. O bildet bei der erhöhten Funkenenergie keine Zwischenschicht mehr aus, sondern fällt von der Oberfläche nach innen kontinuierlich ab. Der Verlauf der S-Konzentration in der Elektrode weicht ebenfalls von dem bei 0,15 J/Funke ab: Ca. 10-20 nm unterhalb der Oberfläche beginnt eine S-haltige Schicht, die aber in ihrer Konzentration nicht so schnell abfällt, sondern nach Durchlaufen des Maximums für einige μm auf einem Plateau von ca. 5 atom.-% verharrt, um dann bis ca. 8 μm Tiefe auf nahe 0 atom.-% abzusinken. Alle fremdelementhaltigen Konzentrationsverläufe in den Cu-Elektroden zeigen bei allen Funkenanzahlen vergleichbare Profile, so daß es bezüglich der Schichtenabfolge (Abb. 78) keine Unterschiede in Abhängigkeit von der Funkenanzahl gibt.

Al

REM-EDX / SNMS

Tab. 53: S-Durchschnittskonzentrationen bis 8,83 μm Tiefe bei 1 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
300	4,8	6,7
600	6,0	6,7
1200	5,4	5,6
3000	5,4	9,6

XPS / SNMS

Tab. 54a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 1 J/Funke und 250 kPa SF_6

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Al	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
300	9 / 12	60 / 58	8 / 7	0 / 0	23 / 23
600	10 / 9	57 / 60	12 / 9	0 / 1	21 / 21
1200	10 / 9	62 / 64	8 / 6	0 / 1	20 / 20
3000	10 / 12	60 / 58	10 / 9	0 / 1	20 / 20

Tab. 54b : Oberflächenkonzentrationen der **Spezies** bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

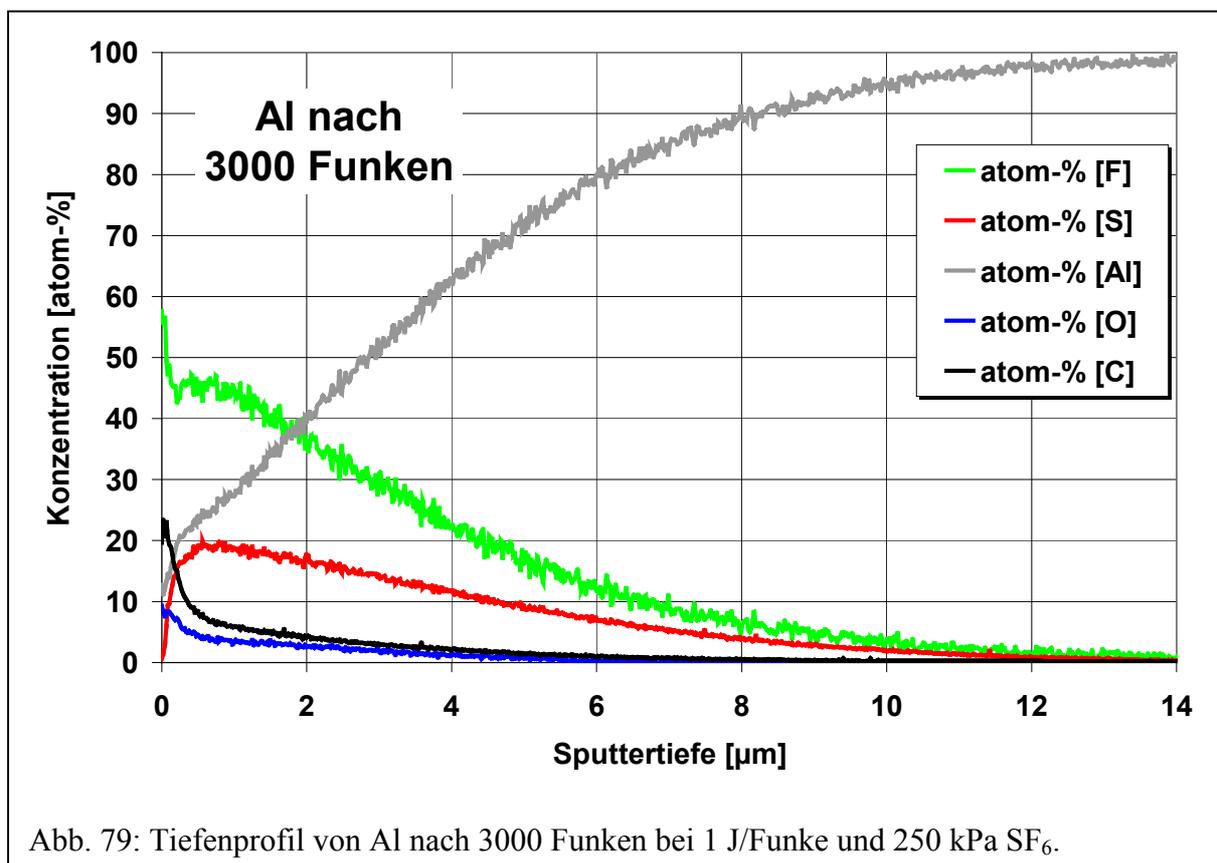
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]				
	Al ⁰	AlF ₃	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
300	3	25	56	13	3
600	3	29	49	19	0
1200	0	33	53	14	0
3000	0	33	50	17	0

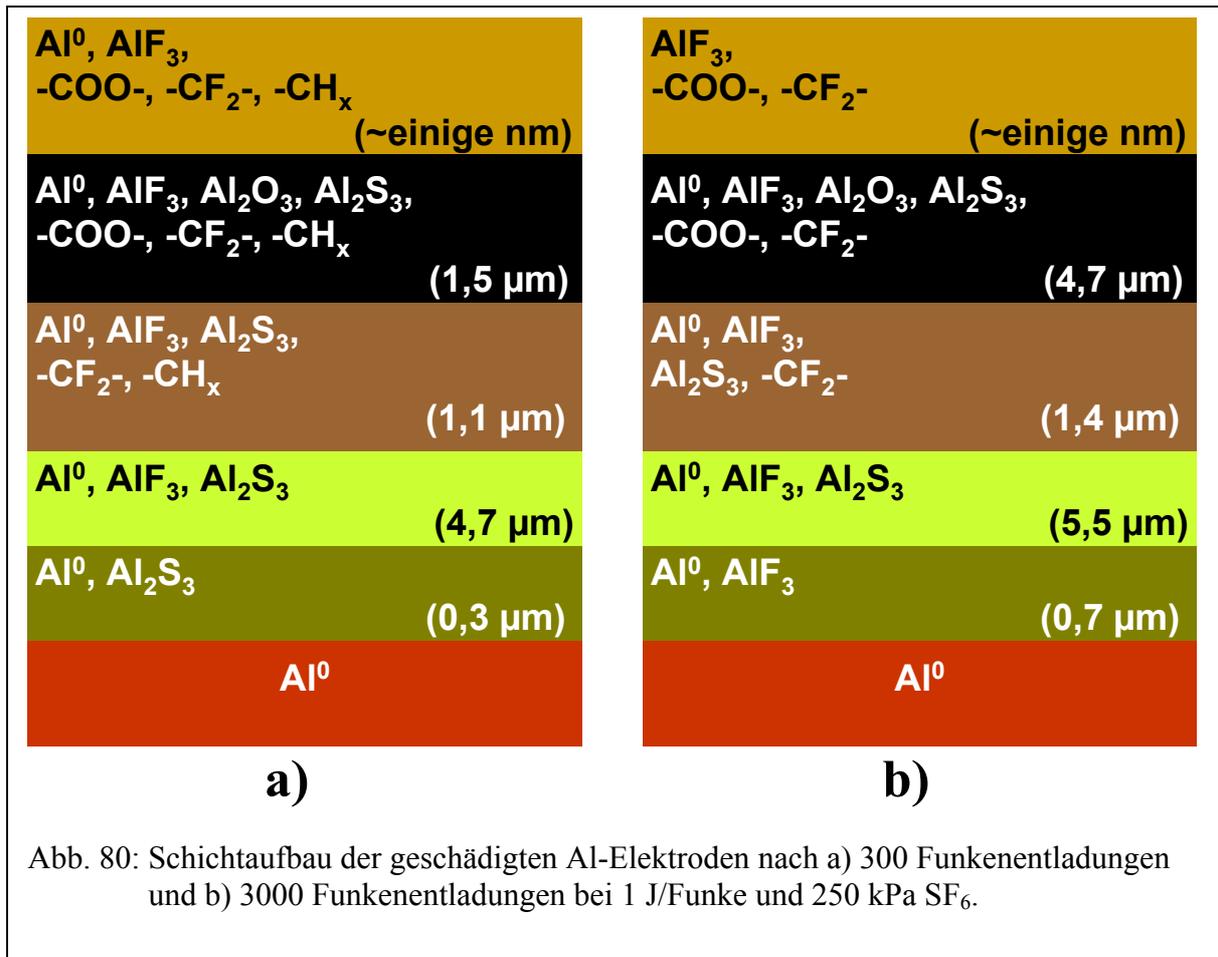
Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 55: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]			
	F	O	S	C
300	7,3	1,5	7,6	2,6
600	9,6	2,0	8,9	3,9
1200	9,8	4,7	9,0	6,1
3000	12,3	4,7	11,6	6,1

Abb. 79: Tiefenprofil von Al nach 3000 Funken bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆.



In Al ist mit 1 J/Funke keine Abhängigkeit der gefundenen S-Durchschnittskonzentration von der Funkenanzahl im analysierten Tiefenbereich zu beobachten (s. Tab. 53). Die Werte liegen aber bei 1 J/Funke aber insgesamt höher als bei 0,15 J/Funke und sind bereits nach 300 Funken größer als dort nach 3000 Funken. Auf Al (Tab. 54b) ist bei hoher Funkenenergie der metallische Anteil auf der Oberfläche bereits nach nur 300 Funken auf 3 mol-% gesunken. Nach 1200 Funken ist Al^0 auf der Oberfläche nicht mehr nachweisbar. Mit 0,15 J/Funke betrug er immerhin noch 8 mol-% bei gleicher Funkenanzahl. Der F-Gehalt ist insgesamt vergleichbar mit dem bei 0,15 J/Funke (s. Tab. 54a). Es wird bei höherer Funkenzahl aber nicht so viel oberflächennahes AlF_3 gebildet. Bei 3000 Funken ist dessen Konzentration sogar nur halb so groß wie die bei 0,15 J/Funke. S-haltige Verbindungen sind auch nach Funkenentladungen mit 1 J/Funke auf der Oberfläche nicht vorhanden. Der Gesamt-O-Anteil auf der Oberfläche ist bei der größeren Funkenenergie geringfügig höher als bei der niedrigen. Im Gegensatz zu 0,15 J/Funke ist Al_2O_3 bei 1 J/Funke nicht nachzuweisen. Bei Al (Abb. 79) hat die Erhöhung der Funkenenergie einen ähnlichen Einfluß auf die Konzentrationsverläufe in den Elektroden wie bei Cu. Die F-Konzentration ist auf der Oberfläche ähnlich hoch wie mit 0,15 J/Funke und fällt im Innern der Elektrode stetig ab. Dieser Abfall im Festkörper erfolgt

wesentlich langsamer als bei 0,15 J/Funke, so daß letztendlich eine F-Eindringtiefe von über 12 µm erreicht wird (s. Tab. 55). Das ist fast dreimal mehr als bei 0,15 J/Funke. Die O-Konzentration in der Al-Elektrode ist bei 1 J/Funke etwas geringer. Hier bewirkt die Erhöhung der Funkenenergie, daß es, wie bei Cu, nicht mehr zur Bildung einer O-haltigen Zwischenschicht kommt. Die Eindringtiefe von O in Al bleibt dagegen nahezu gleich. Der Eintrag von S in Al wird durch die hohe Funkenenergie deutlich verstärkt. Die für Al charakteristische S-haltige Zwischenschicht tritt auch bei 1 J/Funke auf, liegt aber in ihrer durchschnittlichen Konzentration erheblich höher als bei 0,15 J/Funke. Dadurch wächst die Dicke der S-haltigen Schicht in der Elektrode auf über 10 µm an.

Ag

REM-EDX / SNMS

Tab. 56: S-Durchschnittskonzentrationen bis 2,97 µm Tiefe bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	REM-EDX [atom-%]	SNMS [atom-%]
300	< 0,2	0,5
600	< 0,2	0,5
1200	< 0,2	0,4
3000	< 0,2	0,4

XPS / SNMS

Tab. 57a : Oberflächenkonzentrationen der **Elemente** bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Elementgesamtkonzentrationen [atom-%]				
	Ag	F	O	S	C
	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS	XPS / SNMS
300	30 / 33	2 / 2	24 / 21	2 / 2	42 / 42
600	27 / 27	0 / 1	23 / 23	2 / 1	48 / 48
1200	25 / 26	0 / 1	24 / 22	1 / 1	50 / 50
3000	29 / 30	2 / 0	23 / 24	1 / 1	45 / 45

Tab. 57b : Oberflächenkonzentrationen der Spezies bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

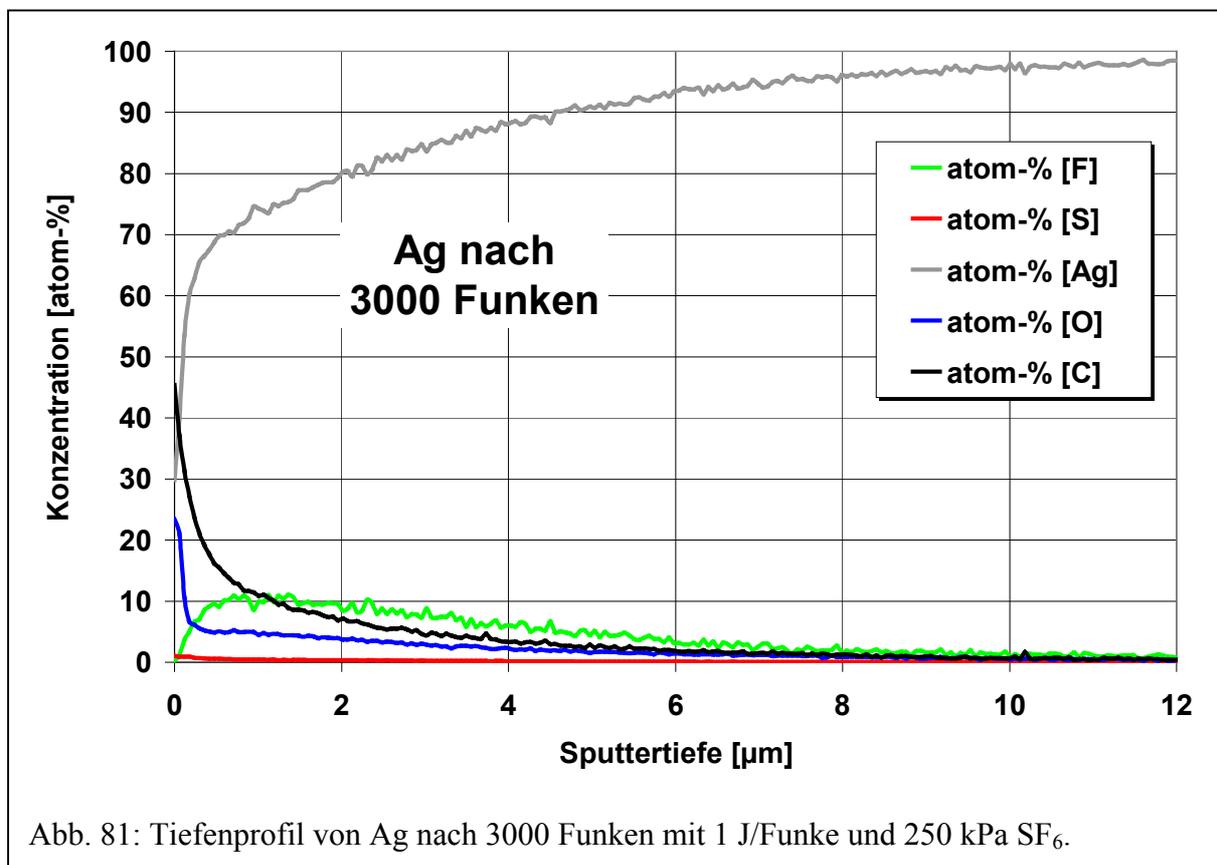
Funkenanzahl	Spezieskonzentration [mol-%]					
	Ag ⁰	Ag ₂ S	Ag ₂ O	-CF ₂ -	-COO-	-CH _x
300	27	3	6	2	15	47
600	25	3	4	0	14	54
1200	22	1	6	0	14	57
3000	25	1	7	2	13	52

Die Bindungsenergien der Spezies und deren Referenzwerte sind in Abschn. 5.2. aufgeführt.

SNMS

Tab. 58: F-, O-, S- und C-haltige Schichttiefen bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	Schichtdicke [μm]				
	F	O	S	C	
300	1,6	4,0	0,1	3,9	
600	10,1	5,2	0,2	6,1	
1200	10,8	5,9	0,1	7,8	
3000	11,5	7,6	0,1	8,3	

Abb. 81: Tiefenprofil von Ag nach 3000 Funken mit 1 J/Funke und 250 kPa SF₆.

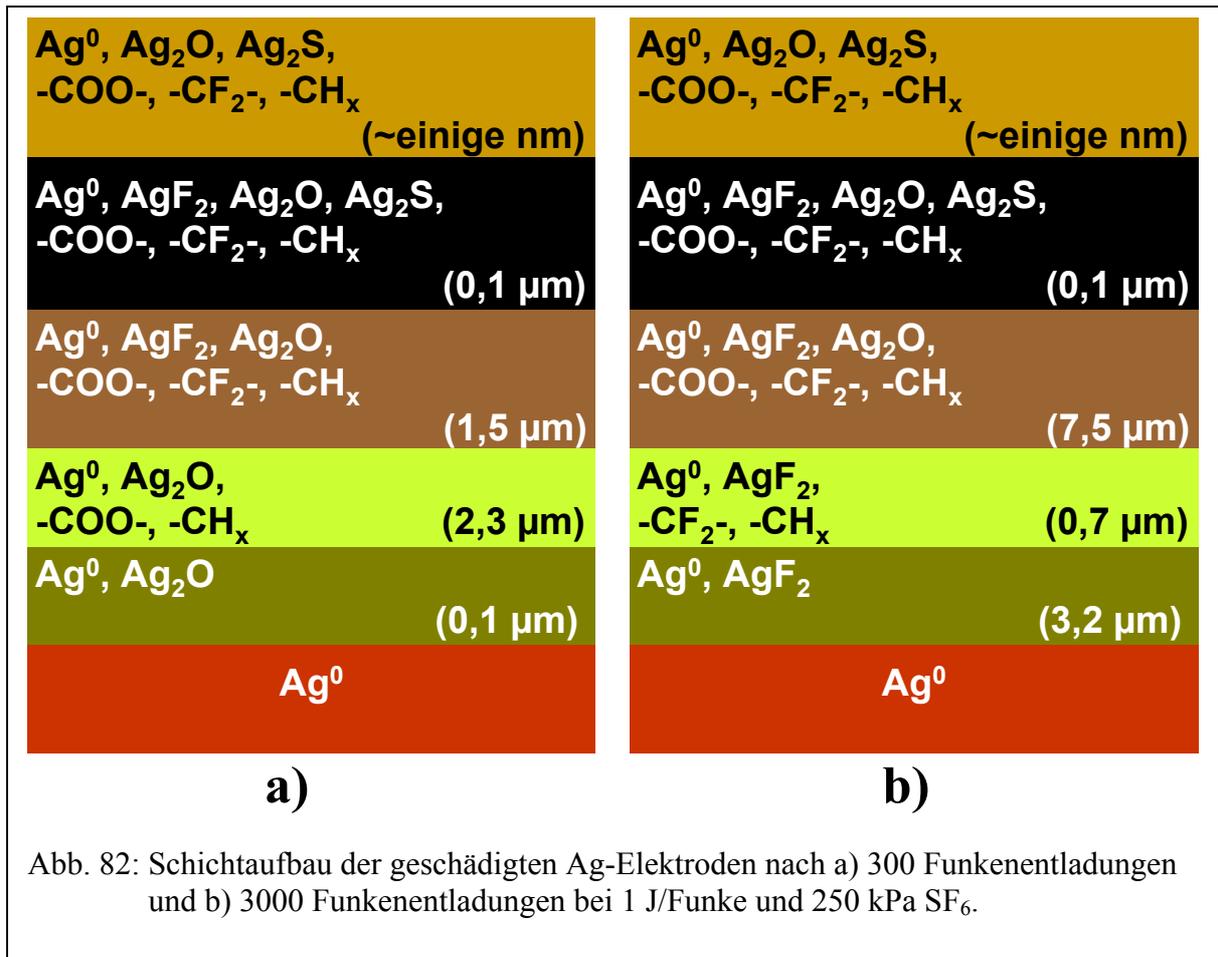


Abb. 82: Schichtaufbau der geschädigten Ag-Elektroden nach a) 300 Funkenentladungen und b) 3000 Funkenentladungen bei 1 J/Funke und 250 kPa SF₆.

Auf Ag-Elektroden ist der Einfluß der erhöhten Funkenenergie auf die S-Durchschnittskonzentration am gravierendsten. Während bei 0,15 J/Funke erhebliche S-Mengen im analysierten Tiefenbereich festgestellt wurden, bleibt dieser Anteil bei 1 J/Funke ständig unter der NWG (s. Tab. 56). Auf Ag (Tab. 57a) liegt der Gesamt-Ag-Gehalt ähnlich hoch wie mit nur 0,15 J/Funke. Der Metallanteil ist bei höherer Funkenenergie etwas größer und nimmt nicht mit der Funkenanzahl ab. Die Bildung von F-haltigen Korrosionsprodukten auf der Oberfläche ist wie schon bei 0,15 J/Funke nicht nennenswert (s. Tab. 57b). Der Gesamt-O-Anteil bleibt im Vergleich zur niedrigeren Funkenenergie nahezu unverändert, was auch für die oberflächennahe Bildung von Ag₂O gilt. Den deutlichsten Einfluß hat die Erhöhung der Funkenenergie auf die S-haltigen Ablagerungen auf der Oberfläche: Im Gegensatz zu 0,15 J/Funke werden insbesondere bei höheren Funkenzahlen nur noch geringe Mengen von Ag₂S gebildet. Bei Ag hat die Erhöhung der Funkenenergie eine völlig andere Wirkung auf das Tiefenkorrosionsverhalten (Abb. 81) als bei Cu und Al. Der Eintrag von F in den Ag-Elektrodenkörper ist von der Menge her bei 1 J/Funke erheblich verringert (vgl. auch Abschn. 6.5.1., Abb. 65). Die durchschnittliche Konzentration der unter der Oberfläche vergrabenen F-haltige Schicht ist bei 1 J/Funke mit nur ca. 10 atom-% halb so groß wie bei 0,15 J/Funke (nach

3000 Funken). Dies gilt auch für alle anderen Funkenzahlen, wobei die durchschnittlichen Konzentrationen dort im Vergleich zu 0,15 J/Funke teilweise noch niedriger liegen (sehr flache Konzentrationsverläufe). Die Eindringtiefe von F in die Elektrode bei 1 J/Funke ist im Vergleich zu 0,15 J/Funke schon bei niedrigen Funkenzahlen relativ groß, steigt dann aber mit der Funkenanzahl kaum noch an (s. Tab. 58). Nach 3000 Funken ist sie im Vergleich zu 0,15 J/Funke sogar um 7,3 μm kleiner. Auch der Eintrag von O wird insgesamt reduziert. Der O-Anteil direkt auf der Oberfläche ist zwar ein wenig größer als bei 0,15 J/Funke, fällt aber im Verlauf der ersten hundert nm im Festkörper stärker ab. Dies gilt auch für alle anderen Funkenzahlen. Die O-Eindringtiefe nach 3000 Funken ist mit 7,6 μm unverändert gegenüber der bei niedrigerer Funkenenergie.

6.7.2. Diskussion

Die Erhöhung der Funkenenergie auf 1 J/Funke hat auf die oberflächennahen Prozesse bei Cu-Elektroden keinen gravierenden Einfluß bezüglich des Ausmaßes der dortigen Ablagerungen. Es zeigt sich aber, daß es bei erhöhter Funkenenergie einen direkten Zusammenhang zwischen der Funkenanzahl und der CuF_2 -Bildung auf der Oberfläche gibt. Mit steigender Entladungszahl wächst auch der prozentuale Fluoridanteil stetig an. Dies ist bei 0,15 J/Funke nur bis 1800 Funken der Fall, um dann wieder zu sinken. Dieser Unterschied könnte darauf beruhen, daß bei jeder Entladung mit höherer Funkenenergie kurzfristig auch mehr freie F-Atome aus SF_6 -Molekülen entstehen, die dann mit der Cu-Oberfläche chemisch reagieren oder in den Festkörper eindiffundieren und somit zu einer relativen Mehrbildung von oberflächennahem als auch vergrabener CuF_2 führen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß der gleiche Effekt bei S auftritt. Bei gleicher Funkenanzahl von 3000 Funken erhöht sich die S-Eindringtiefe gegenüber 0,15 J/Funke um das vierfache, was zeigt, daß es bei erhöhter Funkenenergie auch zu einer Mehrbildung von S-Atomen in der Gasphase kommen muß. Insgesamt betrachtet hat die Erhöhung der Funkenenergie den Effekt, daß die Fremdelemente tiefer in die Elektrode eindringen, wobei dies bei S (Faktor 4) und F (Faktor 5) am deutlichsten ist.

Auf den Al-Elektroden kommt es durch die Erhöhung der Funkenenergie sehr schnell zu umfangreichen Ablagerungen im Bereich der obersten Schichten. Dafür sprechen folgende Aspekte. Nach 300 Funken mit 1 J/Funke ist die S-Durchschnittskonzentration bis zu einer Tiefe von 8,83 μm fast doppelt so hoch wie nach 3000 Funken mit 0,15 J/Funke. Bereits nach 1200 Funken mit 1 J/Funke ist der Metallanteil auf 0 mol-% abgesunken. Daß es dennoch zu

weiteren Entladungen kam, lag an der dabei auftretenden wesentlich höheren Feldstärke. Im Vergleich zu 0,15 J/Funke hat die Erhöhung der Funkenenergie auf 1 J/Funke bei Al daher den Effekt, daß es schon bei sehr kleinen Funkenzahlen zu einer fast vollständigen Passivierung der Oberfläche mit Verlust des Metallcharakters kommt. Ähnlich wie bei Cu wird auch in Al der Umfang insbesondere der S- und F-haltigen Ablagerungen durch die Erhöhung der Funkenenergie deutlich verstärkt.

Auf Ag-Elektroden zeigt sich bei Erhöhung der Funkenenergie ein völlig anderes Bild. Hier hat die Energieerhöhung einen verminderten Einfluß auf das Ausmaß der oberflächennahen als auch der vergrabenen Ablagerungen in den Elektroden. Der Metallanteil liegt nach gleicher Funkenanzahl bei 1 J/Funke höher als bei 0,15 J/Funke. Auch die Dicke der F-haltigen Schicht in Ag ist bei 1 J/Funke geringer. Außerdem ist bereits nach 1200 Funken für die F-Eindringtiefe eine Grenze erreicht, obwohl die Menge an eingetragenen F kleiner ist als bei 0,15 J/Funke. Ähnliches gilt für O und C. S lagert sich fast überhaupt nicht mehr in den Elektroden ab. Weder auf der Oberfläche noch im Inneren der Elektrode sind nennenswerte S-Gehalte nach den Funkeneinschlägen zu entdecken. Bei Ag wird die Korrosion infolge der Erhöhung der Funkenenergie insgesamt stark verringert, insbesondere im Hinblick auf den Eintrag von S und F. Damit zeigt Ag unter diesen Betriebsbedingungen ein gegenteiliges Korrosionsverhalten wie Cu und Al.

6.8. Zusammenfassung Funkenentladungen

In dieser abschließenden Darstellung der Ergebnisse der Funkenentladungen sollen noch einmal kurz die Kernaussagen über die einzelnen Materialien zusammenfassend präsentiert werden. Ohne konkrete Angaben beziehen sich Vergleiche im Text immer auf die höchste vergleichbare Funkenanzahl. Die für Cu, Al und Ag zuerst diskutierten und für W und WCu zusammengefaßten Ergebnisse sind aus 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆ hervorgegangen. Druckerhöhung bezieht sich auf 0,15 J/Funke und 300 kPa SF₆; Energieerhöhung auf 1 J/Funke und 250 kPa SF₆. Oberfläche bedeutet nm-Tiefenbereich; Tiefe bedeutet µm-Tiefenbereich.

Cu

a) Oberfläche:

Es bilden sich vorwiegend CuF₂, CuO und C-haltige Ablagerungen. S tritt auf der Oberfläche nicht auf. Bei Druckerhöhung wird die Fluoridbildung stark und die C-haltige leicht reduziert. Die Oxidbildung wird verstärkt. Der Metallanteil steigt auf der Oberfläche an. Es tritt kein S auf der Oberfläche auf. Bei Energieerhöhung wird die Fluoridbildung und die Oxidbildung begünstigt. Der Anteil der C-haltigen Ablagerungen bleibt nahezu unverändert, und der Metallanteil auf der Oberfläche sinkt. S tritt nicht auf der Oberfläche in Erscheinung.

b) Tiefe:

S dringt nur 1-2 µm tief ein, C und O 7-8 µm, F doppelt so tief. Bei Druckerhöhung werden die O- und C-Eindringtiefen stark reduziert und die F-Eindringtiefe vergrößert; die S-Eindringtiefe bleibt unverändert. Bei Energieerhöhung werden die C- und O-Eindringtiefen etwa verdoppelt, die S- und F-Eindringtiefen vervierfacht.

Insgesamt bleibt die Leitfähigkeit des Metalls unter allen Entladungsbedingungen gut erhalten.

Al

a) Oberfläche:

Neben geringen Mengen an Al₂O₃ bilden sich hauptsächlich AlF₃ und C-haltige Ablagerungen. S-haltige Verbindungen treten nicht auf. Der Metallanteil wird stark reduziert. Druckerhöhung begünstigt die -CF₂-haltigen Verbindungen und reduziert die AlF₃-Bildung sowie alle O-haltigen und -CH_x-haltigen Ablagerungen. Der Metallanteil wird stärker und schneller re-

duziert. Energieerhöhung hat die gleichen Einflüsse, nur daß Al_2O_3 nicht mehr auftritt, was gleichzeitig die Bildung von -COO-haltigen Ablagerungen begünstigt.

b) Tiefe:

Alle Fremdelemente dringen bei allen Funkenanzahlen fast gleich tief ein, wobei nie eine Tiefe von $5\ \mu\text{m}$ erreicht wird. Bei Druckerhöhung treten bei allen Fremdelementen keine nennenswerten Änderungen bezüglich der Eindringtiefen auf. Energieerhöhung vergrößert die O-Eindringtiefe leicht, die C- F- und S-Eindringtiefen werden verdreifacht.

Insgesamt bleibt die Leitfähigkeit des Metalls unter allen Entladungsbedingungen aufgrund einer Oberflächenpassivierung nicht erhalten. Je höher die Energie und je höher der Druck, desto schneller die Passivierung.

Ag

a) Oberfläche:

Es bilden sich hauptsächlich Ag_2S sowie - CH_x - und -COO-haltige Ablagerungen. Ag_2O entsteht in geringeren Mengen. Der Metallanteil bleibt bei allen Funkenzahlen über 10 mol-%. Bei Druckerhöhung werden die Oxid- und Sulfidanteile insgesamt leicht reduziert, die beiden C-haltigen Anteile leicht erhöht. Der Metallanteil bleibt fast unverändert. Energieerhöhung reduziert die Sulfidbildung stark. Der Oxid- und die C-Anteile bleiben unverändert, während der Metallanteil sogar leicht ansteigt.

b) Tiefe:

Alle Fremdelemente, insbesondere F, dringen sehr tief in die Elektroden ein (ca. $20\text{-}30\ \mu\text{m}$). Bei Druckerhöhung bleiben die O- und C-Eindringtiefen nahezu unverändert; die S- und F-Eindringtiefen werden auf über $35\ \mu\text{m}$ vergrößert. Energieerhöhung bewirkt eine radikale Reduzierung von S. Dieses Element tritt in der Elektrode praktisch nicht mehr auf. Die F-Eindringtiefe und auch die eingetragenen F-Mengen werden stark reduziert, wogegen sowohl die Eindringtiefen von C und O als auch deren Mengen nur leicht reduziert werden.

Die Leitfähigkeit des Metalls ist unabhängig von der Funkenanzahl unter allen Entladungsbedingungen sehr gut. Insgesamt gesehen wird zwar Ag bezüglich der Eindringtiefe der Fremdelemente am weitreichendsten geschädigt, doch bleibt die Metalleigenschaft durch den relativ hohen Ag^0 -Anteil auf der Oberfläche gut erhalten.

W

a) Oberfläche:

Auf W entstehen hauptsächlich $-CH_x$ - und $-CF_2$ -haltige Ablagerungen. Dazu kommt bei allen Funkenanzahlen ein großer Anteil an AlF_3 , das sich durch Al von der Oberelektrode auf der Unterelektrode bildet. WO_3 und $-COO$ -Anteile entstehen in wesentlich geringerem Ausmaß. S tritt bei W in keinsten Weise in Erscheinung. Der Metallanteil ist nach allen Funkenanzahlen sehr niedrig, aber niemals Null.

b) Tiefe:

Alle Fremdelemente dringen nur sehr wenig in die Elektroden ein. Dabei wird nie die Tiefe von $1\ \mu m$ erreicht.

Die Oberflächenleitfähigkeit ist insgesamt schlecht, bleibt aber ständig so hoch um es zu weiteren Entladungen kommen zu lassen. Vom Standpunkt der Materialschädigung durch Eindringen von Fremdelementen her zeigt W mit Abstand das widerstandsfähigste Verhalten gegenüber reaktiven Gasspezies aus der SF_6 -Atmosphäre.

WCu

a) Oberfläche:

Es werden hauptsächlich CuF_2 , CuO und $-COO$ - gebildet. Dazu kommen teilweise geringe Mengen an $-CH_x$ und $-CF_2$ -. Der Metallanteil ist ständig sehr hoch und steigt mit der Funkenanzahl sogar an.

b) Tiefe:

S und C dringen nur gering in die Elektroden ein (ca. $1\ \mu m$). Bei F und O steigt die Eindringtiefe mit zunehmender Funkenanzahl auf ca. $4\ \mu m$.

Die Leitfähigkeit ist insbesondere nach höheren Funkenanzahlen mit der von Ag vergleichbar. Die Tiefenschädigungen der WCu-Elektroden sind in ihren dimensional Auswirkungen zwar insgesamt größer als bei W, aber geringer als bei den anderen Metallen. Im Hinblick auf die besseren mechanischen Eigenschaften der WCu-Legierung gegenüber reinem W (Verarbeitungsmöglichkeiten) stellt die Legierung in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Funkenentladungen somit das geeignetste aller untersuchten Materialien dar.

7. Bilanzierung

7.1. Stoffmengenbilanzierung und Vergleich mit IR-Messungen

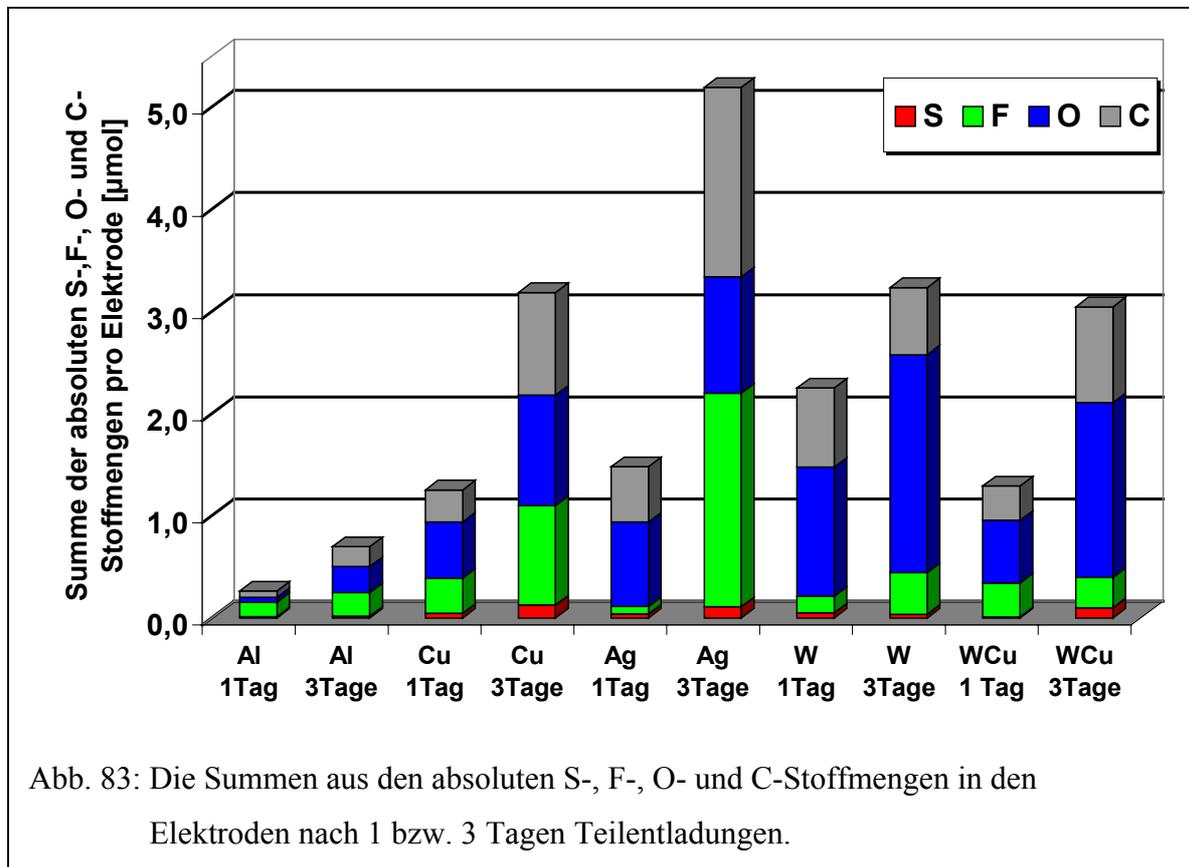
Die Stoffmengenbilanzierung gibt einen Überblick über die Mengen der korrosiven S-, F-, O- und C-haltigen Stoffe in den jeweiligen Elektroden in Abhängigkeit von den elektrischen Entladungen. Die Stoffmengen wurden dabei nach dem in Abschn. 4.5.1. beschriebenen Verfahren (Gl. 36-40) berechnet. Beim Vergleich mit der Gasphase wird jeweils die Summe der absoluten S-, F-, C- und O-Stoffmengen im Festkörper der Summe der entsprechenden Elementmengen in den gasförmigen Zersetzungsprodukten im Löschgas gegenübergestellt. Dadurch ist zu erkennen, in welchem Maße die Entladungen einerseits zur Schädigung der Festkörper und andererseits zur Zersetzung des Löschgases führen. Die Summe der gasförmigen Zersetzungsprodukte wird gebildet aus SOF_4 , SO_2F_2 , S_2F_{10} , SF_4 , SOF_2 , CF_4 und SO_2 . Bei der Stoffmengenberechnung der genannten Gase wurden diese näherungsweise als ideal betrachtet. Alle Angaben über die Durchführung der Gasanalysen mittels IR sind unter [116] und [117] beschrieben; im Anhang (Kap. 11) sind die daran anschließenden Stoffmengenberechnungen nochmals exemplarisch aufgeführt.

Teilentladungen

In Abb. 83 sind zur Übersicht alle absoluten S-, F-, O- und C-Stoffmengen nach 1 bzw. 3 Tagen Entladungsdauer summarisch dargestellt. Aus ihnen wurden die relativen prozentualen Anteile, wie in Abbildungen 84-88 dargestellt, berechnet. Die einzelnen Zahlenwerte für die absoluten Stoffmengen in den Elektroden sind im Anhang, Kap. 11, aufgeführt.

Wie die Abb. 83 zeigt, ist die Menge der Ablagerungen bezüglich S, F, O und C sowohl nach 1 als auch nach 3 Tagen bei Al am geringsten. Der daraus resultierende Korrosionseffekt, nämlich die drastische Herabsetzung des Metallanteils auf der Oberfläche, ist hier aber am größten. Die meisten Fremdatome werden in die Ag-Elektrode durch 3 Tage Teilentladungen eingetragen. Hier werden insgesamt mehr als 5 μmol S, F, O und C gefunden. Nach 1 Tag ist bei Ag der Eintrag ähnlich hoch wie bei Cu und WCu. W zeigt insgesamt ein schlechtes Verhalten gegenüber Korrosionsprozessen. Nach 1 Tag sind dort bereits mehr als 2 μmol S, F, O und C (als Summe) eingedrungen. W zeigt damit von allen Materialien nach 1 Tag den höchsten Fremdelementeintrag. Auch nach 3 Tagen ist hier die Korrosion so ausge-

prägt wie bei Cu und WCu. Bei Betrachtung der Ergebnisse von WCu fällt auf, daß die Summen der eingetragenen Fremdatome nach beiden Versuchszeiträumen nahezu identisch mit denen von Cu sind. In Bezug auf das Ausmaß der Korrosion zeigt die Legierung also eindeutig Cu-Charakter.



Cu nach 1 Tag Teilentladungen

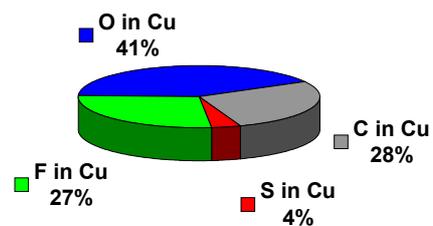


Abb. 84a

Cu nach 3 Tagen Teilentladungen

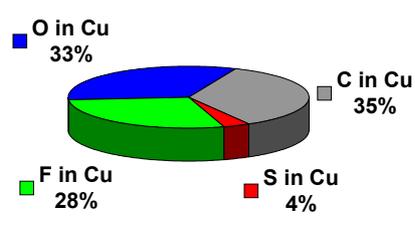


Abb. 84b

Al nach 1 Tag Teilentladungen

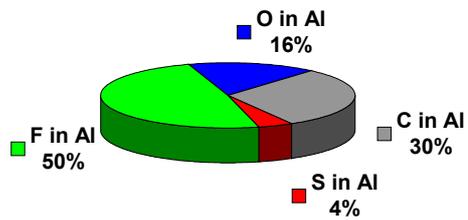


Abb. 85a

Al nach 3 Tagen Teilentladungen

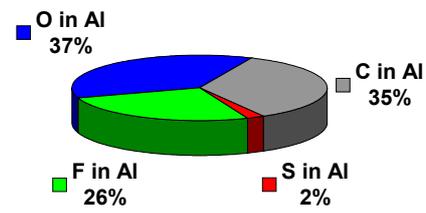


Abb. 85b

Ag nach 1 Tag Teilentladungen

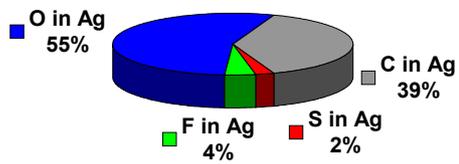


Abb. 86a

Ag nach 3 Tagen Teilentladungen

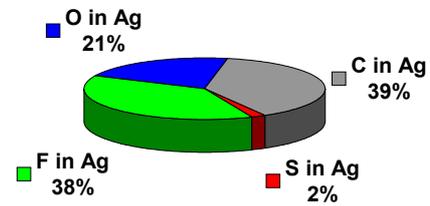


Abb. 86b

W nach 1 Tag Teilentladungen

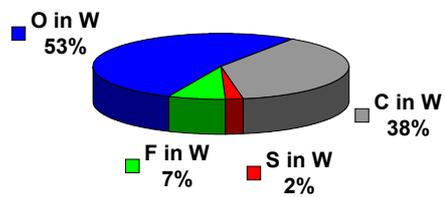


Abb. 87a

W nach 3 Tagen Teilentladungen

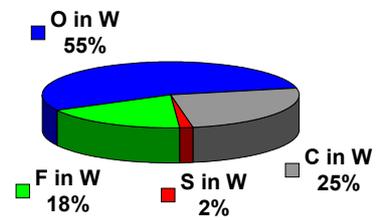


Abb. 87b

WCu nach 1 Tag Teilentladungen

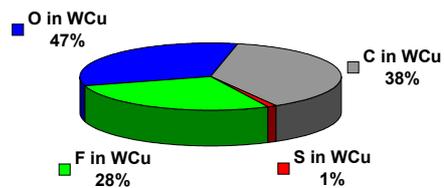


Abb. 88a

WCu nach 3 Tagen Teilentladungen

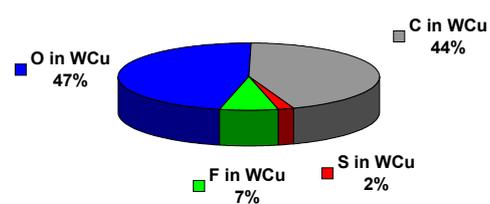


Abb. 88b

In **Cu** (Abb. 84a + b) ist nach 24 h O das relativ häufigste Fremdelement. Nach 72 h hat sich dieser Anteil von 41 % auf 33 % reduziert, weil bei längerer Versuchsdauer die relativen Anteile von C und F in der Elektrode zunehmen. Der relative S-Anteil bleibt unverändert. Cu zeigt hiernach ein zu erwartendes Korrosionsverhalten. Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt die Menge an F und C in der Elektrode deshalb relativ zu, weil auch in der umgebenen SF₆-Atmosphäre immer mehr F-haltige korrosive Gase oder Gasfragmente gebildet werden, die dann mit dem Metall oder C-haltigen Fragmenten in Wechselwirkung treten können. **Al** (Abb. 85a + b) zeigt genau das gegenteilige Verhalten. Dort wird zunächst F vermehrt in die Al-Elektrode eingetragen oder reagiert dort mit dem Metall. Im Verlauf weiterer Teilentladungszeit wird dieser Prozeß verhältnismäßig geringer, so daß der relative F-Anteil fast halbiert wird. Gleiches gilt für S. Der O- und der C-Anteil steigen dadurch im Vergleich an. Dieses überraschende Korrosionsverhalten von Al ist darauf zurückzuführen, daß es auf der Oberfläche dieses Metalls schnell zu umfangreichen Ablagerungen kommt. Daran anschließend können F und S diese Schicht nicht mehr so leicht durchdringen, wie dies anscheinend für O und C der Fall ist. Bei **Ag** (Abb. 86a + b) ist die Abhängigkeit der F-bedingten Elektrokorrosion von der Versuchsdauer am deutlichsten. Nach 1 Tag ist die relative F-Menge in der Elektrode im Vergleich mit allen getesteten Materialien mit 4 % am niedrigsten, steigt aber nach 3 Tagen mit 38 % auf den höchsten Wert aller untersuchten Elektroden nach dieser Versuchsdauer an. In Ag scheinen bei Teilentladungen F-bedingte Korrosionsprozesse erst ab einer gewissen S_xF_y-Fragment-Konzentration in der SF₆-Atmosphäre vermehrt stattzufinden. Zu Beginn scheint hauptsächlich O und C in Ag einzudringen. Bei **W** tritt bezüglich F der gleiche Effekt wie bei Ag auf, wobei hier auch die Bildung von flüchtigem WF₆ für die anfänglich geringeren Mengen an F in W mitverantwortlich sein dürfte. Auf die relative Verteilung von S, O und C im Festkörper hat die Versuchsdauer keinen gravierenden Einfluß. Nach 1 und nach 3 Tagen ist der relative O-Anteil mit über 50 % sehr hoch. Die **WCu** Legierung zeigt ein von den Reinmetallen abweichendes Verhalten. Der relative S-Anteil in der Elektrode wird hier mit der Versuchsdauer leicht gesteigert. Der relative F-Anteil nimmt nicht wie bei Cu zu, sondern wird wie bei Al stark reduziert. Bei längerer Versuchsdauer wird ähnlich wie bei Al verhältnismäßig mehr O und C als F in die Elektrode eingetragen. Der absolute F-Anteil in der WCu-Elektrode bleibt davon jedoch unberührt (s.o. Abb. 83).

Der folgende Vergleich der Mengen der betrachteten Fremdelemente einerseits in den gasförmigen Zersetzungsprodukten (Gas) und andererseits im Festkörper (Fest; Abb. 89-93) soll zeigen, wie sich diese Fremdelemente zwischen Gasphase und den jeweiligen Elektroden verteilen.

Cu nach 1 Tag Teilentladungen

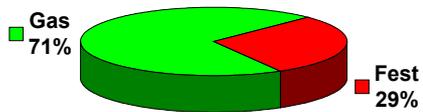


Abb. 89a

Cu nach 3 Tagen Teilentladungen

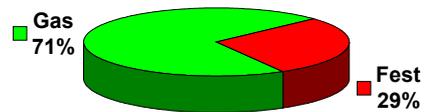


Abb. 89b

Al nach 1 Tag Teilentladungen

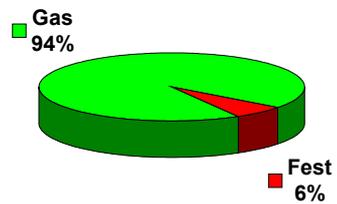


Abb. 90a

Al nach 3 Tagen Teilentladungen

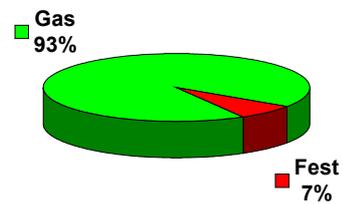


Abb. 90b

Ag nach 1 Tag Teilentladungen

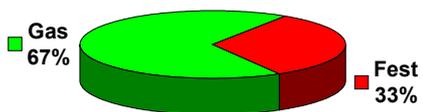


Abb. 91a

Ag nach 3 Tagen Teilentladungen

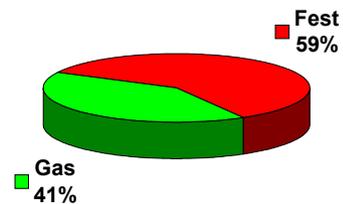


Abb. 91b

W nach 1 Tag Teilentladungen

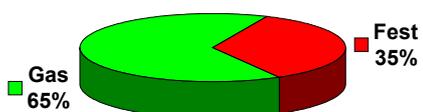


Abb. 92a

W nach 3 Tagen Teilentladungen

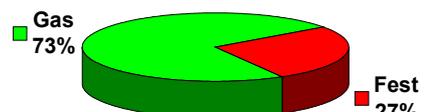


Abb. 92b

WCu nach 1 Tag Teilentladungen

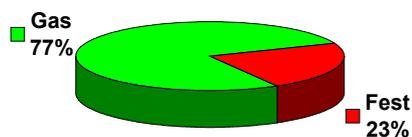


Abb. 93a

WCu nach 3 Tagen Teilentladungen

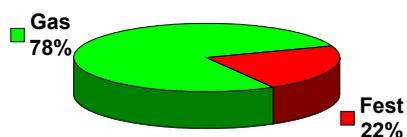


Abb. 93b

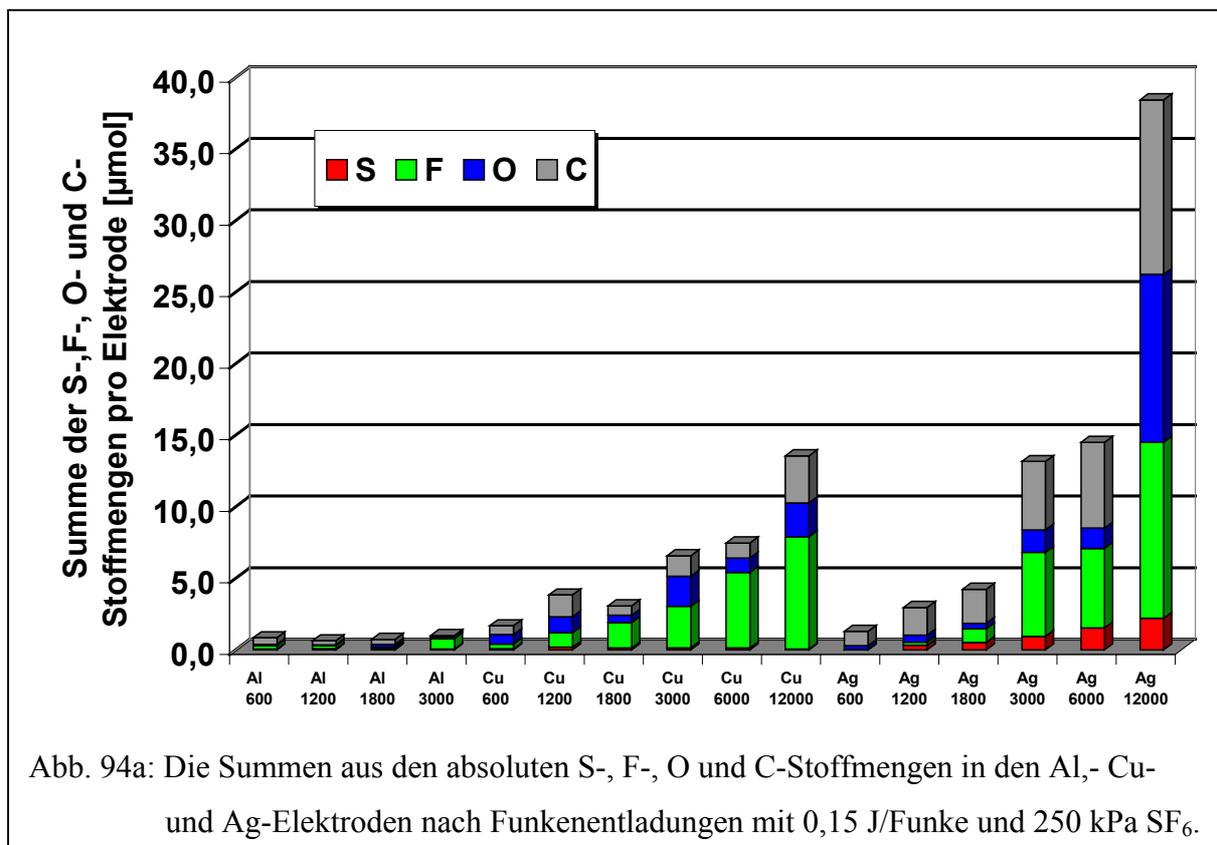
Der Vergleich von Festkörper und Gasphase zeigt, daß bei Teilentladungen der Anteil der in den Elektroden gefundenen Fremdelemente überraschend hoch ist. Bei Cu (Abb. 89a + b), W (Abb. 92a + b) und WCu (Abb. 93a + b) liegt dieser Anteil bei 20-35 %, bei Al-Elektroden beträgt er nur 6-7 %. Hier wird wiederum der Einfluß der Oberflächenpassivierung bei Al deutlich, welcher die Korrosion der Al-Elektrode durch gasförmige Zersetzungsprodukte einschränkt. Bei vier Materialien (Cu, Al, W, WCu) fällt auf, daß es kaum einen Unterschied in der Verteilung in Abhängigkeit von der untersuchten Entladungszeit gibt. Anscheinend erfolgt bei diesen Elektroden sowohl die Bildung korrosiver Gasspezies als auch die Einlagerung der Fremdelemente in die Elektrodenkörper kontinuierlich mit der Zeit. Bei W ist nur eine leicht abnehmende Tendenz der Festkörperkorrosion zu beobachten. Eine deutliche Ausnahme bildet Ag. Dort ist nach 1 Tag Teilentladungen der Anteil der eingelagerten Fremdelemente zunächst ähnlich hoch wie bei Cu, W und WCu (Abb. 91a). Nach 3 Tagen zeigt sich jedoch, daß dieser Anteil im Verhältnis zur Gasphase deutlich ansteigt und fast 60 % erreicht (Abb. 91b).

Insgesamt betrachtet macht der Vergleich von Festkörper mit Gas deutlich, daß schon bei Teilentladungen eine nicht zu vernachlässigende Bildung von Korrosionsprodukten in den Elektroden auftritt. Ag behält zwar unter Teilentladungsbedingungen seine sehr gute Leitfähigkeit, zeigt sich aber bezüglich des Umfangs der Korrosion gegenüber gasförmigen Produkten am anfälligsten. Dies ist ein wichtiger Aspekt in Hinblick auf Kontrolle, Wartung und Haltbarkeit von GIS, wo meistens nur das SF₆-Gas kontrolliert wird. Der Schaden an den Elektroden verbirgt sich zudem auch noch größtenteils im Innern der Materialien, d.h. unterhalb der sichtbaren Oberfläche (s. Abschließende Diskussion Kap. 8).

Funkenentladungen

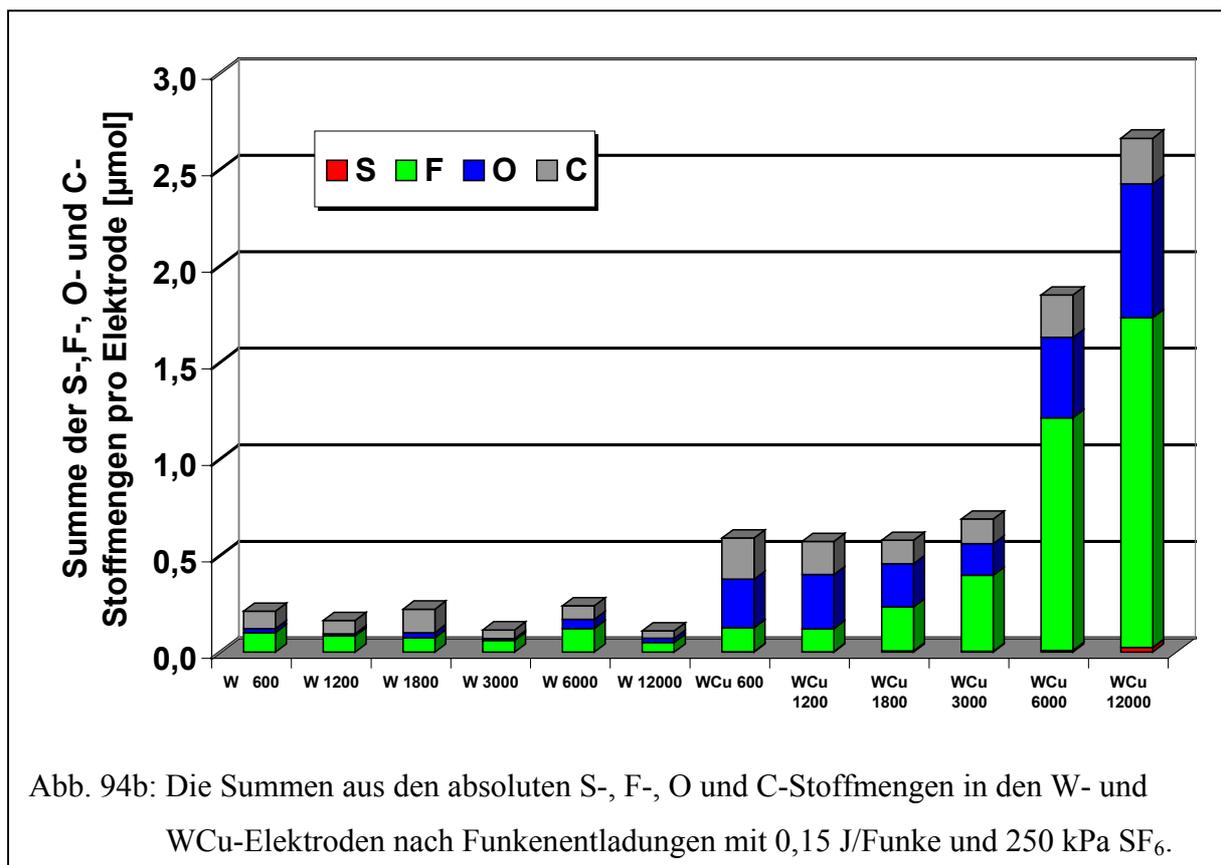
Bei den Funkenentladungen werden aufgrund der Fülle von Experimenten mit verschiedenen Anzahlen von Funken und Entladungsparametern, einerseits zwar die gesamten S-, F-, O- und C-Stoffmengen graphisch dargestellt, andererseits jedoch die Vergleiche mit der Gasphase lediglich als Liniendiagramm präsentiert. Die Einzelwerte der absoluten Stoffmengen sind im Anhang aufgeführt.

Funkenexperimente mit 0,15 J/Funke und 250 kPa

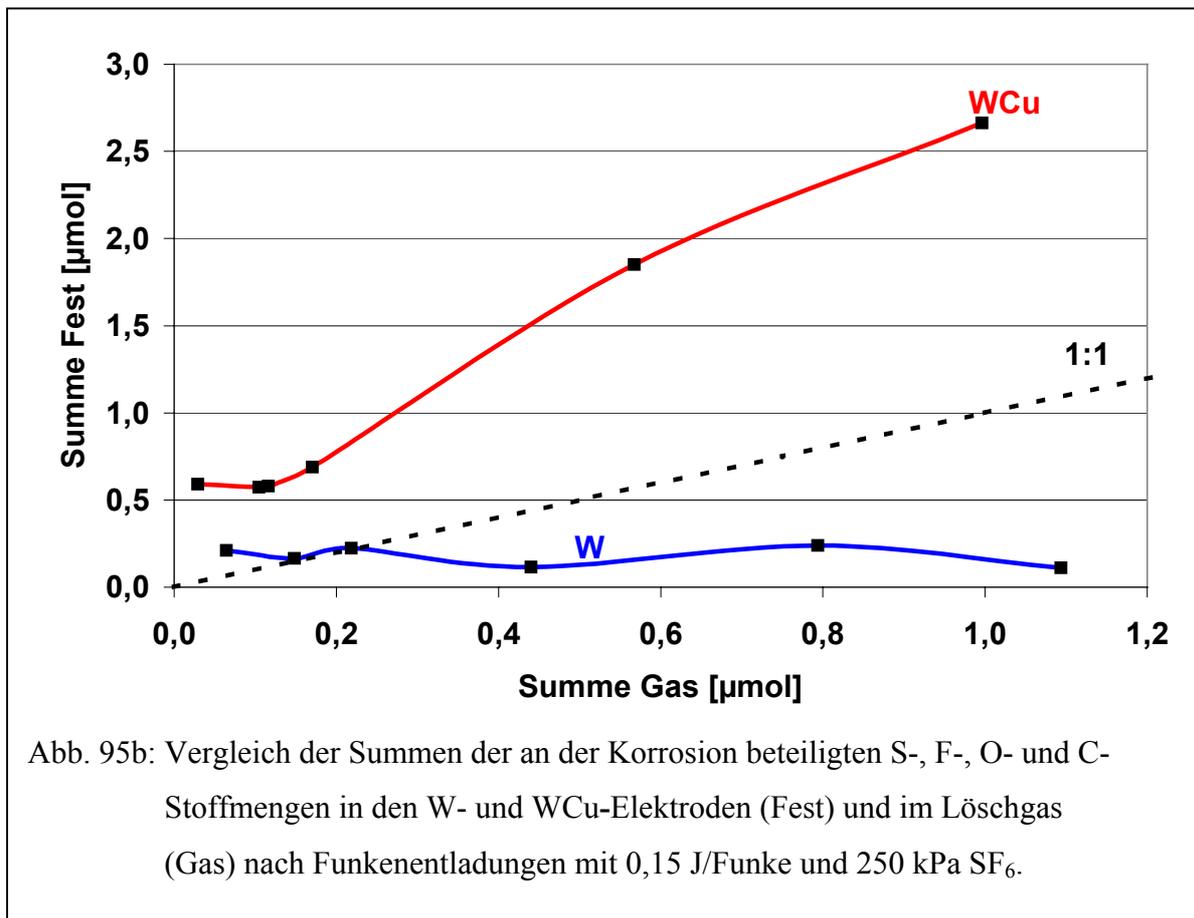
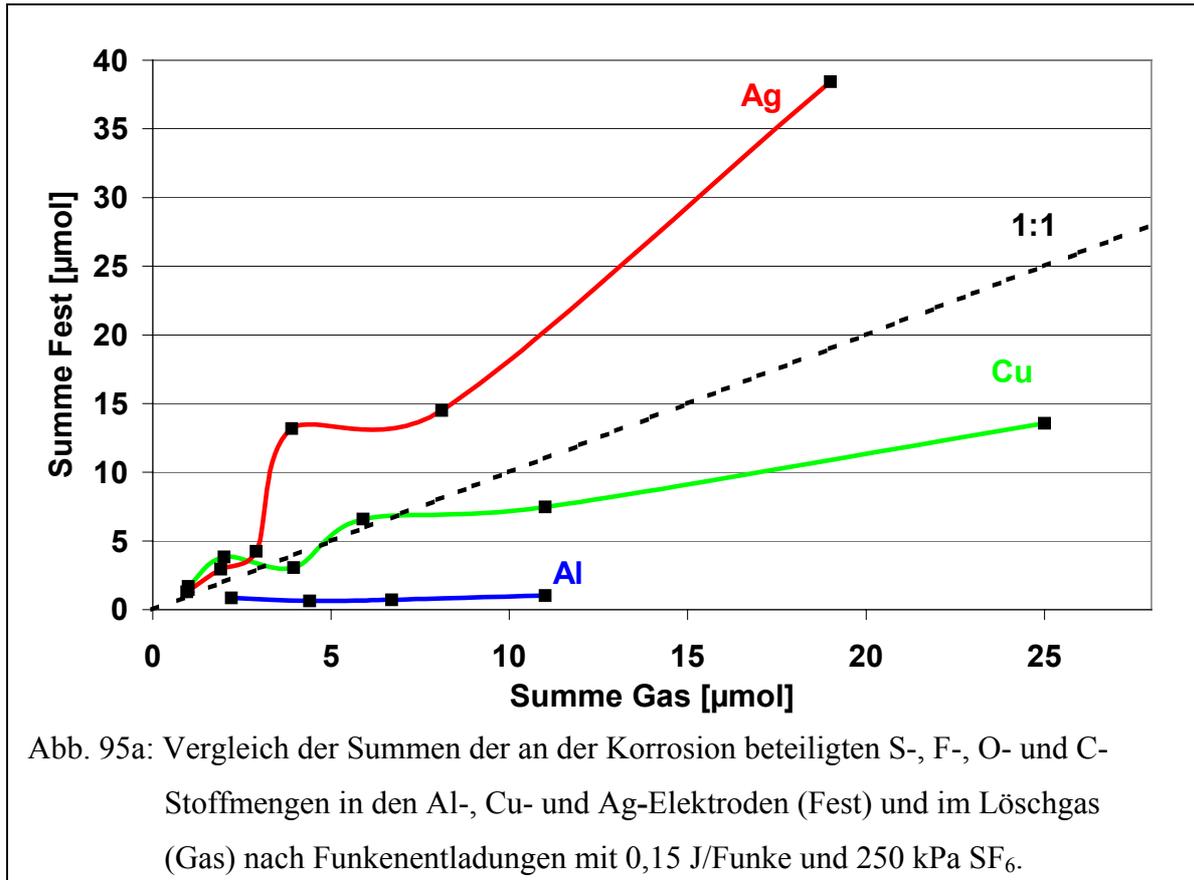


In Al (Abb. 94a) ist keine gravierende Abhängigkeit der in die Elektrode eingetragenen Stoffmenge von der Anzahl der Funken zu erkennen. Dies gilt sowohl für die einzelnen S-, F-, C- und O-Mengen als auch für deren Summen. Trotz dieser insgesamt geringsten Einträge zeigt Al aufgrund der oberflächennahen Ablagerungen bei Funkenentladungen unter 250 kPa mit 0,15 J/Funke von allen Materialien die deutlichste Korrosion. Bei Cu dagegen steigen die aus S, F, O und C gebildeten Fremdprodukte mit der Anzahl der Funken fast kontinuierlich an. Dies ist hauptsächlich auf das stetige Anwachsen des F-Anteils in den Elektroden zurückzuführen, weil der absolute Stoffmengenanteil von O und S bei allen Funkenzahlen in etwa gleich bleibt. Insgesamt werden in Cu deutlich mehr Fremdbestandteile eingetragen als in Al. In Ag ist wie bei Cu ein Anstieg der Stoffmengen mit der Anzahl der Funken zu beobachten. Dieser ist aber nicht so gleichmäßig wie bei Cu. Bis 1800 Funken steigen die S-, F-, C- und

O-Mengen in den Elektroden nur leicht an. Es folgt eine drastische Erhöhung dieser Anteile bei 3000 Funken, ähnlich wie bei den Teilentladungen. Gleiches gilt für den Unterschied zwischen 6000 und 12000 Funken. Nach 12000 Funken ist bezüglich der absoluten Stoffmenge die Ag-Elektrode am meisten geschädigt, was hier auf einen großen Anstieg der absoluten F-, O und C-Stoffmengen beruht. Die W-Elektroden (Abb. 94b) werden im Vergleich zu den anderen Reinmetallen nur wenig geschädigt. Hier sind die eingetragenen Stoffmengen sogar noch geringer als bei Al. Bei steigender Funkenzahl ist bei diesem Metall insgesamt sogar eine Abnahme der Stoffmengen zu beobachten. Die WCu Legierung zeigt beim Vergleich mit den Reinmetallen ein ähnliches Verhalten wie Cu. Der gesamte S-, F-, O- und C-Stoffmengenanteil in den Elektroden steigt mit der Anzahl der Funken an, weil auch hier, wie bei Cu, der F-Anteil kontinuierlich steigt. Der S-, O- und C-Anteil bleibt relativ konstant. Allerdings sind die Summen der Fremdelementmengen bei der WCu Legierung wesentlich geringer als bei reinem Cu.



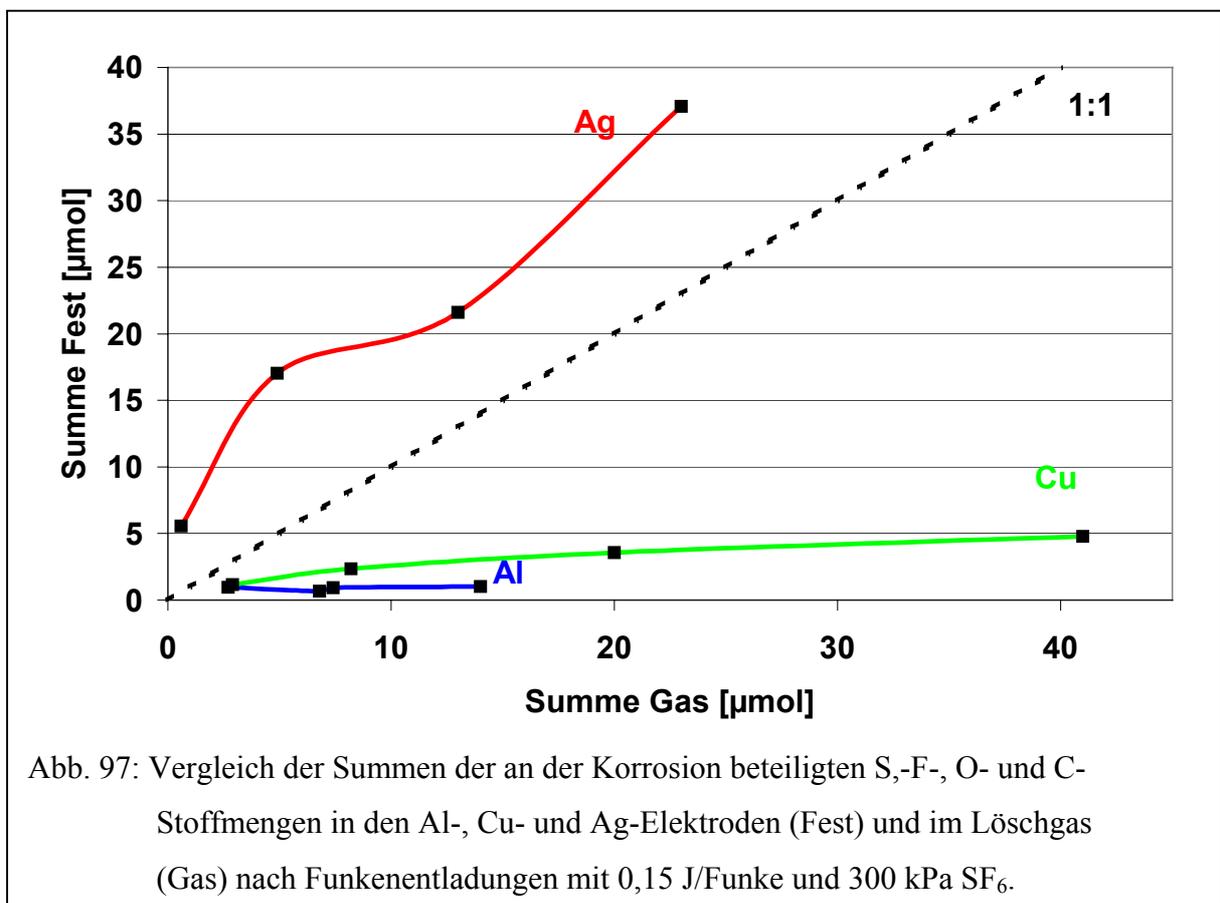
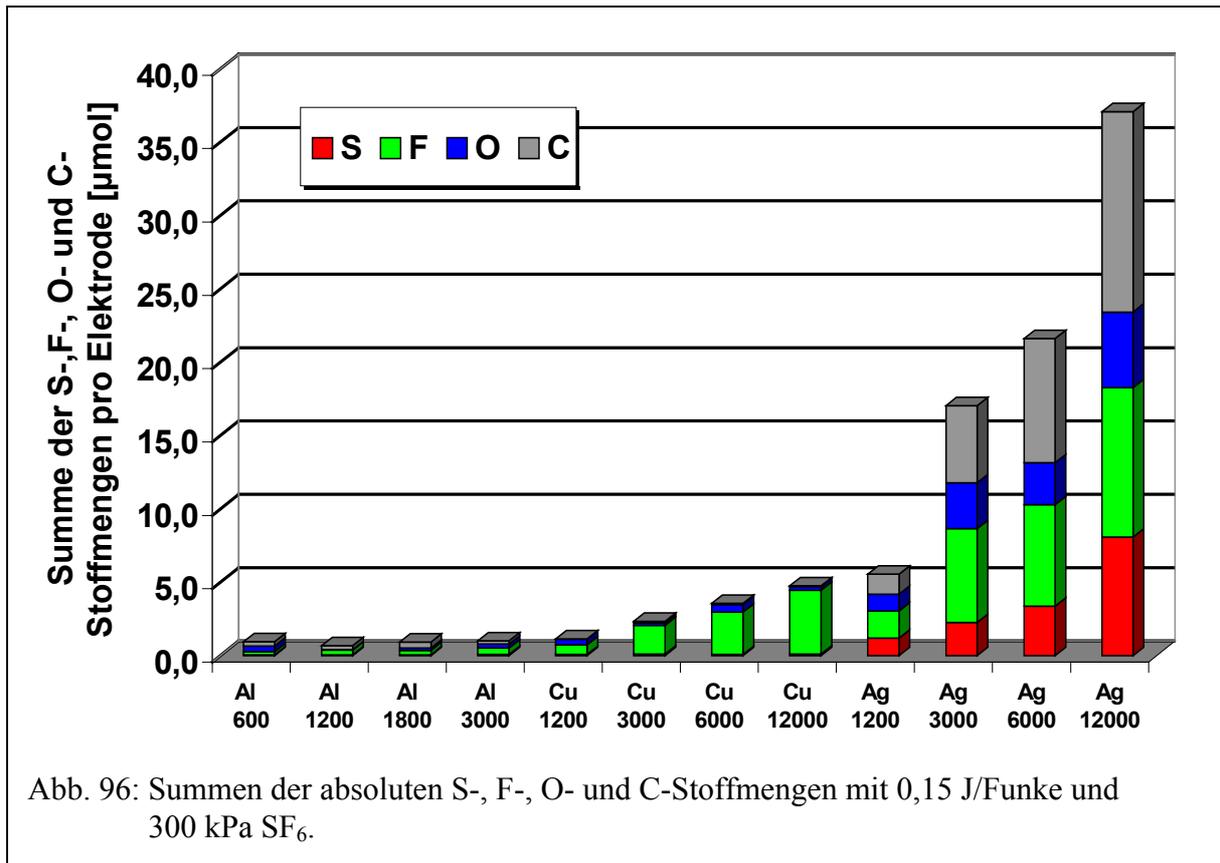
In den Abb. 95a und 95b sind die Summen der absoluten S-, F-, O- und C-Stoffmengen aus den Elektroden (Fest) den Resultaten aus den IR-Messungen (Zersetzungsprodukte im Gas) gegenübergestellt. Aus Übersichtsgründen werden auch hier die W- und WCu-Ergebnisse separat dargestellt.



In den Abb. 95a + 95b stehen die einzelnen schwarzen Punkte in den Diagrammen für die Anzahl der Funken (600, 1200, 1800, 3000, 6000 und 12000), links im Diagramm beginnend mit 600 und rechts endend mit 12000 bei Cu, Ag, W und WCu bzw. 3000 bei Al. Beim Vergleich der festen Phase (Elektroden) mit der Gasphase werden in Al (Abb. 95a) unter 250 kPa und 0,15 J/Funke wesentlich mehr korrosive Spezies im Gas als Reaktionsprodukte in den Elektroden gebildet, wobei der Anteil im Gas mit steigender Funkenanzahl im Verhältnis zur festen Phase immer größer wird. Al zeigt hier ein ähnliches Verhalten wie bei Teilentladungen. Bei Cu liegt der Anteil der Fremdelemente in der festen Phase bis zu einer Funkenanzahl von 3000 bei ca. 50 %, also höher als bei den Teilentladungen. Erst bei 6000 bzw. 12000 Funken sind mehr korrosive Produkte im Gas vorhanden als in den Elektroden abgelagert. Bei Ag-Elektroden sind die Verhältnisse genau umgekehrt, indem der Anteil der Fremdelemente in der festen Phase ab 3000 Funken mehr als 50 % beträgt. W und WCu (Abb. 95b) zeigen beim Vergleich der Korrosion der festen Phase und des Auftretens korrosiver Zersetzungsprodukte in der Gasphase ein sehr unterschiedliches Verhalten. Bei W steigt der relative Anteil der gasförmigen Zersetzungsprodukte mit der Anzahl der Funken sehr stark an. Dies ist vom Verlauf her Al zu vergleichen, aber auf einem niedrigeren absoluten Niveau. Bei der WCu Legierung ist die Fremdelementmenge in den Elektroden bei allen Funkenzahlen größer als die im Gas (70 – 90 %). Die absoluten eingetragenen Stoffmengen sind bei dieser Legierung zwar geringer als z.B. bei Cu oder Ag, was insbesondere auf die Bildung flüchtiger WF_x -Verbindungen zurückzuführen ist, aber bezüglich des Verteilungsverhaltens gegenüber der Gasphase zeigt sie das schlechteste Ergebnis aller untersuchter Materialien.

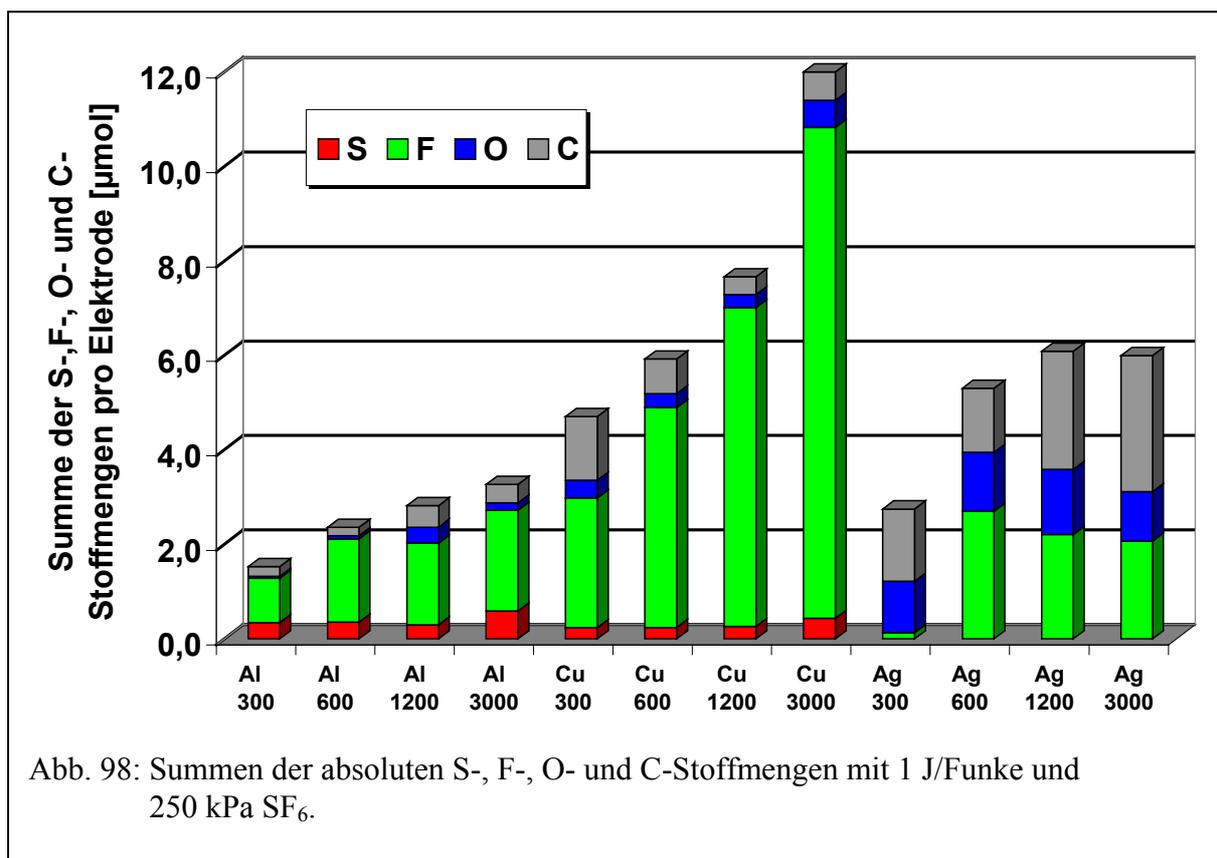
Funkenexperimente mit 0,15 J/Funke und 300 kPa

Bei erhöhtem Druck von 300 kPa SF_6 (Abb. 96) sind die Abhängigkeiten der Stoffmengen-summen von der Anzahl der Funken ähnlich wie unter 250 kPa (Abb. 94a), auch für die in Al eingetragenen Fremdelemente. Bei Cu ist wie unter 250 kPa ein kontinuierlicher Anstieg der S-, F-, O- und C-Mengen bei Erhöhung der Funkenanzahl zu beobachten. Allerdings liegen hier die absoluten Stoffmengen um teilweise mehr als 50 % niedriger als unter 250 kPa., weil sowohl der F-Anteil als auch der O-Anteil in den Elektroden geringer ist. Bei Ag verläuft der Anstieg der Summe der Stoffmengen gleichmäßiger als unter 250 kPa. Dies gilt auch für die einzelnen S-, F-, O- und C-Mengen. Nach 1200, 3000 und 6000 Funken sind die Stoffmengen unter 300 kPa größer, nach 12000 Funken liegt die O-Menge unter und die S-Menge über der bei 250 kPa.



In der Abb. 97 stehen die einzelnen schwarzen Punkte in den Diagrammen wiederum für die Anzahl der Funken (600, 1200, 1800 und 3000 bei Al; 1200, 3000, 6000 und 12000 bei Cu und Ag). Tendenziell verhalten sich alle Metalle in Bezug auf die Verteilung der Fremdelemente unter 300 kPa (Abb. 97) so wie unter 250 kPa (Abb. 95a). Bei Al sind keine Veränderung unter den veränderten Druckverhältnissen zu erkennen. Bei Cu ist der Anteil der Fremdstoffmengen im Gas unter 300 kPa auch schon bei niedrigen Funkenzahlen deutlich höher als in den Elektroden (vgl. Abb. 95a). Insgesamt sind also mehr korrosive Produkte im Gas vorhanden. Mit Ag tritt wiederum der gegenteilige Effekt auf. Bei höherem Druck ist nicht nur bei hohen Funkenzahlen (6000 + 12000 Funken) der Fremdelementanteil in den Elektroden größer als in der Gasphase, sondern auch schon bei niedrigen (1200 + 3000 Funken).

Funkenexperimente mit 1 J/Funke und 250 kPa

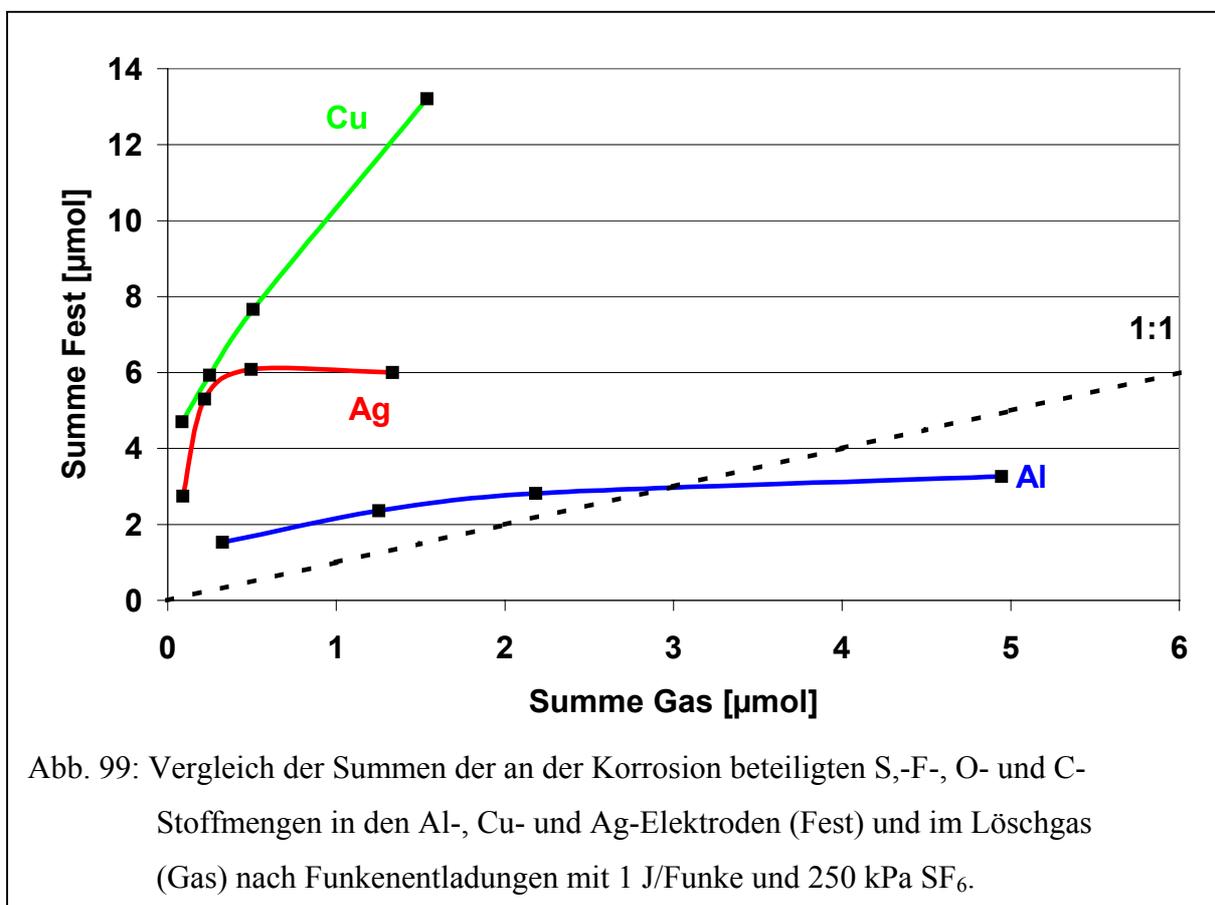


Mit der erhöhten Funkenenergie von 1 J/Funke (Abb. 98) ergibt sich für die absoluten S-, F-, O- und C-Mengen in den Elektroden ein ganz anderes Bild. In Al sind nach allen vergleichbaren Funkenzahlen (vgl. Abb. 96) die Summen der Stoffmengen höher als mit 0,15 J/Funke. Dies ist auf die enorme Zunahme der S- und F-Anteile in den Elektroden zurückzuführen. O

spielt bei dieser Funkenenergie in Al kaum eine Rolle. Desweiteren steigt der Stoffmengenanteil in den Al-Elektroden mit der Anzahl der Funken an. Ein solcher Trend konnte unter den anderen Entladungsbedingungen nicht gefunden werden. Anscheinend ist für die hohe Funkenenergie die bei Al übliche hochkonzentrierte Ablagerungsschicht durchdringbar, so daß insbesondere durch Konvektionsprozesse Fremdelemente auch tiefer in die Elektroden eingetragen werden können. Für Cu treten mit der erhöhten Funkenenergie die gleichen Effekte auf. Auch bei diesem Metall sind bei vergleichbaren Funkenzahlen die S- und insbesondere die F-Stoffmengen in den Elektroden erheblich größer als bei 0,15 J/Funke. Der O-Anteil ist auch bei Cu nur verhältnismäßig gering. Die deutliche Abhängigkeit der Stoffmengen-summen von der Anzahl der Funken bleibt bei Cu auch mit 1 J/Funke erhalten. Bei Ag hat die Erhöhung der Funkenenergie einen klar reduzierenden Einfluß auf den Umfang der Ablagerungen in den Elektroden. S tritt unter diesen Bedingungen nicht mehr im Festkörper auf. Die Korrosion bei Ag beschränkt sich im wesentlichen auf F und geringere O-Anteile. Allerdings treten dabei zwei gravierende Unterschiede auf. Einerseits ist die Summe der Stoffmengen bei 3000 Funken (vgl. Abb. 94a) deutlich geringer als mit 0,15 J/Funke. Andererseits tritt schon ab 600 Funken eine „Sättigung“ in den Ag-Elektroden auf, so daß ein stetiges Ansteigen der Stoffmengen mit der Funkenzahl unter diesen Entladungsbedingungen nicht mehr gegeben ist. All diese Effekte könnten darauf zurückzuführen sein, daß es bei Ag unter diesen hochenergetischen Entladungsbedingungen nicht mehr zu diffusionskontrollierten Eindringprozessen der Fremdelemente kommt. Durch die hohe Funkenenergie könnte die gesamte Festkörperstruktur bei Ag dermaßen ungeordnet werden, daß es keine Diffusionskanäle entlang der Korngrenzen mehr gibt und die Konvektionszone bei Ag als Diffusionsbarriere für die Fremdelemente wirkt. S, F, O und C könnten demnach nur durch Konvektionsprozesse, die beim Funkeneinschlag möglich sind, in die Elektroden eindringen. Dadurch daß die Funkenenergie gleich bleibt, bleibt auch die eingetragene Stoffmenge gleich, wobei S aufgrund der möglichen Verfügbarkeit in der Gasphase ($S : F = 1 : 6$) gegenüber F und O benachteiligt ist und somit kaum in der Elektrode auftritt.

In der Abb. 99 stehen die einzelnen schwarzen Punkte in den Diagrammen wiederum für die Anzahl der Funken (300, 600, 1200 und 3000 bei Al, Cu, und Ag). Auch beim Vergleich mit der Gasphase zeigt sich bei 1 J/Funke ein gegenüber den anderen Entladungsbedingungen verändertes Bild. In Al ist bis 1200 Funken der Fremdelementanteil in den Elektroden zum erstenmal größer als im Gas (vgl. Abb. 95a). Lediglich bei 3000 Funken tritt das für Al sonst typische Verteilungsverhältnis mit größerem Fremdelementanteil im Gas wieder auf. Den größten Einfluß bewirkt die Erhöhung der Funkenenergie bei Cu. Mit 1 J/Funke ist der

Fremdelementanteil im Elektrodenkörper bei allen Funkenzahlen um ein vielfaches größer als im Gas (89–98 % Festkörperanteil), was für dieses Metall bisher untypisch war. Unter diesen Entladungsbedingungen führt der Hauptteil der gasförmigen Zersetzungsprodukte zur Korrosion in den Cu-Elektroden. Cu hat daher mit 1 J/Funke ein sehr schlechtes Korrosionsverhalten. Bei Ag steigt der Fremdelementanteil in den Elektroden nur kurzfristig an. Ab 600 Funken vergrößert sich nur noch der Anteil im Gas. Allerdings sind die in den Ag-Elektroden gemessenen Stoffmengen mit 1 J/Funke bei allen Funkenzahlen höher als im Gas, so daß das für Ag typische Verteilungsverhalten auch unter diesen Entladungsparametern auftritt.



7.2. Energiebilanzierung

Mit Hilfe der Energiebilanzierung soll aufgezeigt werden, wieviel der durch die Entladungen eingebrachten Energiemenge, abgeschätzt für die Zersetzung im Gas bzw. für die Ablagerungsprozesse auf und in den Elektroden, stofflich umgesetzt wird. Die Berechnung der gesamten eingebrachten Energiemenge erfolgt dabei für die Teilentladungen nach Gl. 4-6 (Abschn. 3.3.). Bei den Funkenentladungen wird die Energie je Funke mit der Anzahl der Funken multipliziert. Die Berechnung für die anteilige umgesetzte Energiemenge E_{Gas} zur Bildung der korrosiven Gasspezies erfolgt direkt mit Hilfe der vollständigen Dissoziationsenthalpien von SF_6 ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{SF}_6)$) und O_2 ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_2)$) und den Standardbildungsenthalpien (ΔH_b° , bei 298 K; Werte s. [117]) der einzelnen Stoffe, die in den Mengen n_{Gas} vorliegen. Dabei werden für n_{Gas} die im Produktmolekül (z.B. SOF_2) vorhandenen S-, F- und O-Molverhältnisse anteilig SF_6 und O_2 zugeordnet.

$$E_{\text{Gas}} = \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{SF}_6) \cdot n_{\text{Gas}} + \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_2) \cdot \frac{1}{2} \cdot n_{\text{Gas}} - \Delta H_b^\circ \cdot n_{\text{Gas}} \quad (\text{Gl. 41})$$

Bei der Elektrodenkorrosion ist anzunehmen, daß S, F, O und C atomar oder als Fragmente in den Festkörper eindringen, nachdem sie vorher in der Gasphase aus SF_6 und O_2 durch Zersetzung gebildet wurden. Mögliche freiwerdende Energiemengen durch Produktbildungen in den Elektroden sollen dabei nicht berücksichtigt werden, da diese Energien als Wärme an die Elektroden wieder abgegeben werden (z.B. Gitterenergie). Somit bleiben diese Energien zunächst im System „Fest“ gespeichert. Bei der Berechnung der bei der Korrosion der Elektroden umgesetzten Energie (E_{Fest}) wird daher vereinfachend die Dissoziationsenthalpie von SF_6 ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{SF}_6)$) und O_2 ($\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_2)$) verwendet. Bei einem gemessenen Verhältnis von 250:1 für $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ist der O-Anteil aus H_2O zu vernachlässigen. Insgesamt geht es also um diejenigen Gasspezies, die den Weg in die Elektroden finden. Daher gilt für E_{Fest} :

$$E_{\text{Fest}} = \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{SF}_6) \cdot n_{\text{S},\text{fest}} + \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{SF}_6) \cdot \frac{1}{6} (n_{\text{F},\text{fest}} - n_{\text{S},\text{fest}}) + \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{O}_2) \cdot \frac{1}{2} n_{\text{O},\text{fest}} \quad (\text{Gl. 42})$$

Der nicht für die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und die Korrosion benötigte Anteil der Gesamtenergie wird als Wärme dem System zugeführt und entsprechend mit Q bezeichnet.

$$Q = E(\text{Entladung}) - E_{\text{Gas}} - E_{\text{Fest}} \quad (\text{Gl. 43})$$

C kann bei der gesamten Energiebilanzierung nicht berücksichtigt werden, da er als Kontamination nicht einer definierten C-Quelle zugeordnet werden kann, mit der dann mögliche Dissoziationsenthalpien berechnet werden könnten. Des weiteren können Energien, die bei der Bildung von flüchtigen WF_x -Verbindungen umgesetzt worden sind, aufgrund fehlender IR-Quantifizierungen nicht in die Bilanz mit einbezogen werden. Ein rechnerisches Beispiel für die Energiebilanzierung ist im Anhang (Kap. 11) zu finden.

Teilentladungen

Cu nach 1 Tag Teilentladungen

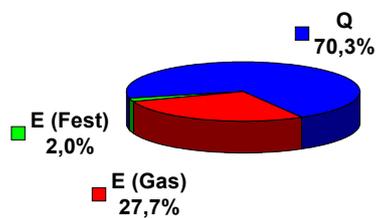


Abb. 100a

Cu nach 3 Tagen Teilentladungen

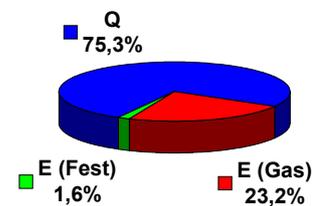


Abb. 100b

Al nach 1 Tag Teilentladungen

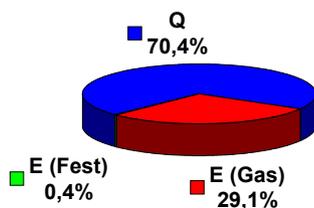


Abb. 101a

Al nach 3 Tagen Teilentladungen

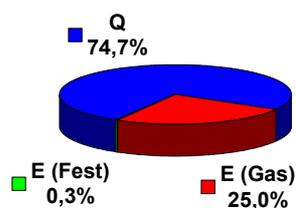


Abb. 101b

Ag nach 1 Tag Teilentladungen

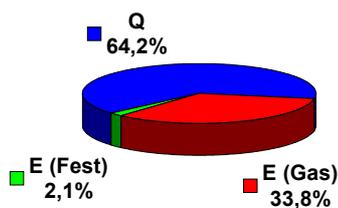


Abb. 102a

Ag nach 3 Tagen Teilentladungen

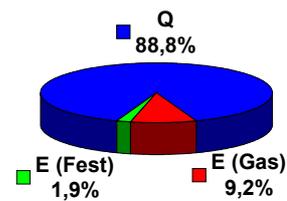


Abb. 102b

W nach 1 Tag Teilentladungen

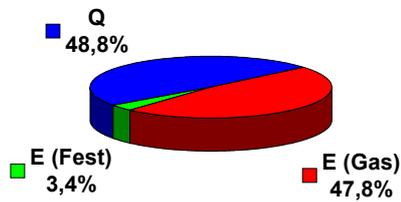


Abb. 103a

W nach 3 Tagen Teilentladungen

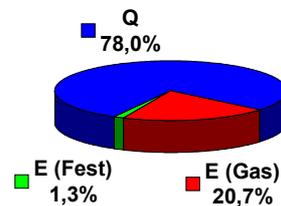


Abb. 103b

WCu nach 1 Tag Teilentladungen

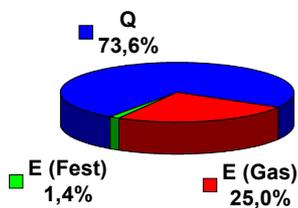


Abb. 104a

WCu nach 3 Tagen Teilentladungen

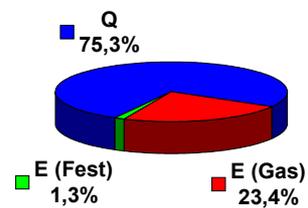


Abb. 104b

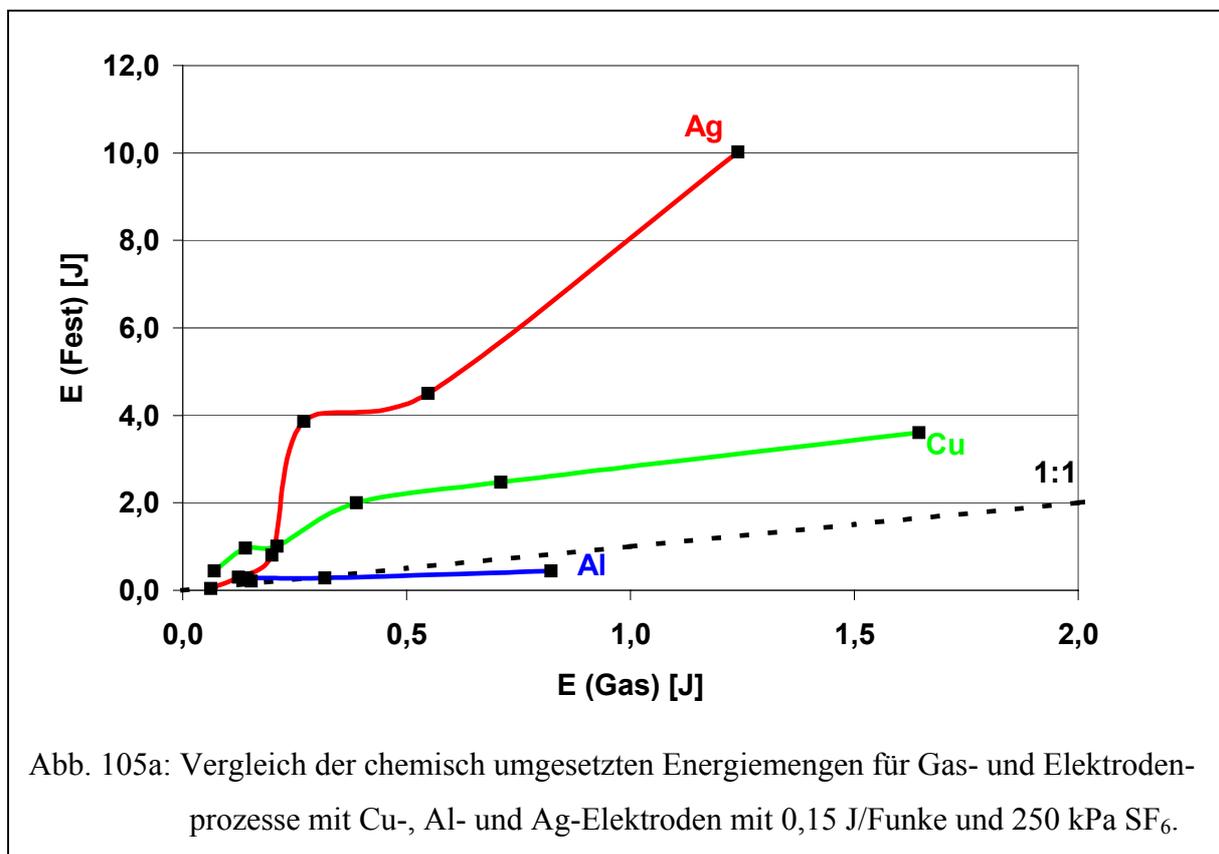
Bei Teilentladungen wird der relativ größte Teil der eingebrachten Entladungsenergie in Wärme umgewandelt (Abb. 100-104). Für die Bildung korrosiver Produkte im Gas wird im Vergleich zur Korrosion in den Elektroden sehr viel mehr Energie umgesetzt. Bei allen Materialien ist bei erhöhter Entladungszeit eine relative Abnahme der für die chemische Produktbildung umgesetzten Energiemenge zu erkennen. Dies gilt sowohl für das Gas als auch für die Elektroden. Bei Cu (Abb. 100a + 100b) und Al (Abb. 101a + 101b) beträgt diese Abnahme nur ca. 5 % rel. Bei Al ist der für die Elektrodenkorrosion umgesetzte Energieanteil mit unter 1 % im Vergleich zu den anderen Materialien am geringsten. Mit Ag wird bei einer Entladungszeit von 1 Tag (Abb. 102a) mit über 30 % mehr Energie chemisch umgesetzt als bei Cu und Al. Dies gilt insbesondere für die Gasphase. Bei einer Entladungszeit von 3 Tagen wird dieser Energieanteil wieder deutlich (um fast 25 %) reduziert. Der Energieanteil für die Fremdelementablagerungen im Festkörper ist nach beiden Entladungszeiträumen bei Ag vergleichbar hoch wie bei Cu. Bei der W-Elektrode, die 1 Tag den Teilentladungen ausgesetzt war, ist der für die gesamten Zersetzungs- und Produktbildungsprozesse umgesetzte Energieanteil sogar relativ höher als die Umwandlung der Energie in Wärme. Hier sind die jeweils

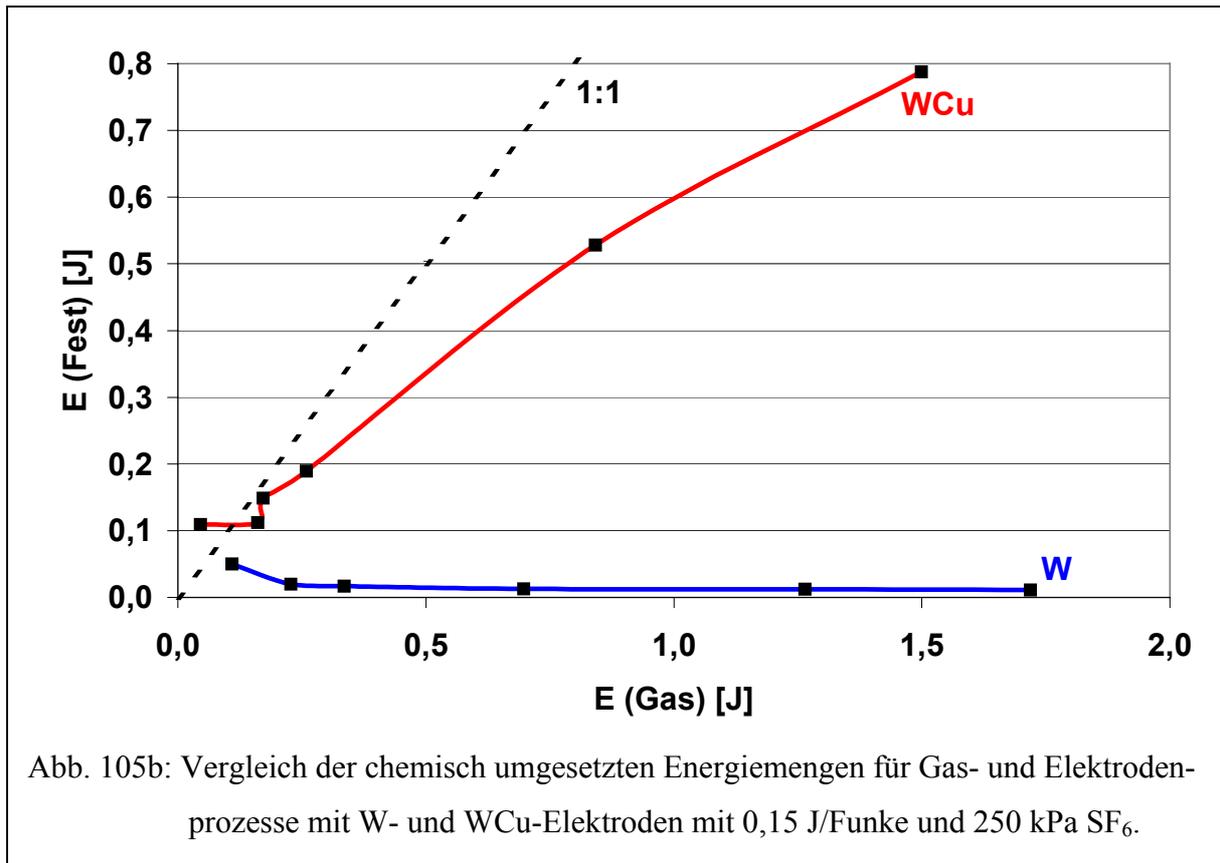
umgesetzten Energien für die chemischen Prozesse sowohl in der Gasphase als auch in den Elektroden am höchsten. Nach 3 Tagen Teilentladungen werden diese Anteile ähnlich stark wie bei Ag, um fast 30 %, reduziert. Die WCu Legierung zeigt bei beiden Entladungszeiten fast die gleichen Anteile für die umgesetzten Energien in Gas- und Festkörperprozessen wie Cu. Demnach zeigt die WCu Legierung auch in Bezug auf die Energieverteilung bei Teilentladungen eher Cu-Charakter.

Funkenentladungen

Bei allen Experimenten mit Funkenentladungen war die Gesamtenergie der Funken (s.o. Gl. 43 E(Entladung)) mit teilweise einigen kJ gegenüber der bei Teilentladungen (einige 10 J) so groß, daß der in Wärme umgewandelte Energieanteil immer bei min. 99 % lag. Daher macht ein Vergleich zwischen der insgesamt chemisch umgesetzten Energie und der Wärme wenig Sinn. Statt dessen wird im folgenden nur das Verhältnis zwischen den umgesetzten Energien für die Prozesse im Gas und die in den Elektroden veranschaulicht. Die schwarzen Punkte in den Abb.105-107 repräsentieren wie bei der Stoffmengenbilanzierung in gleicher Reihenfolge die Experimente mit unterschiedlichen Funkenzahlen (s.o. Abschn. 7.1.).

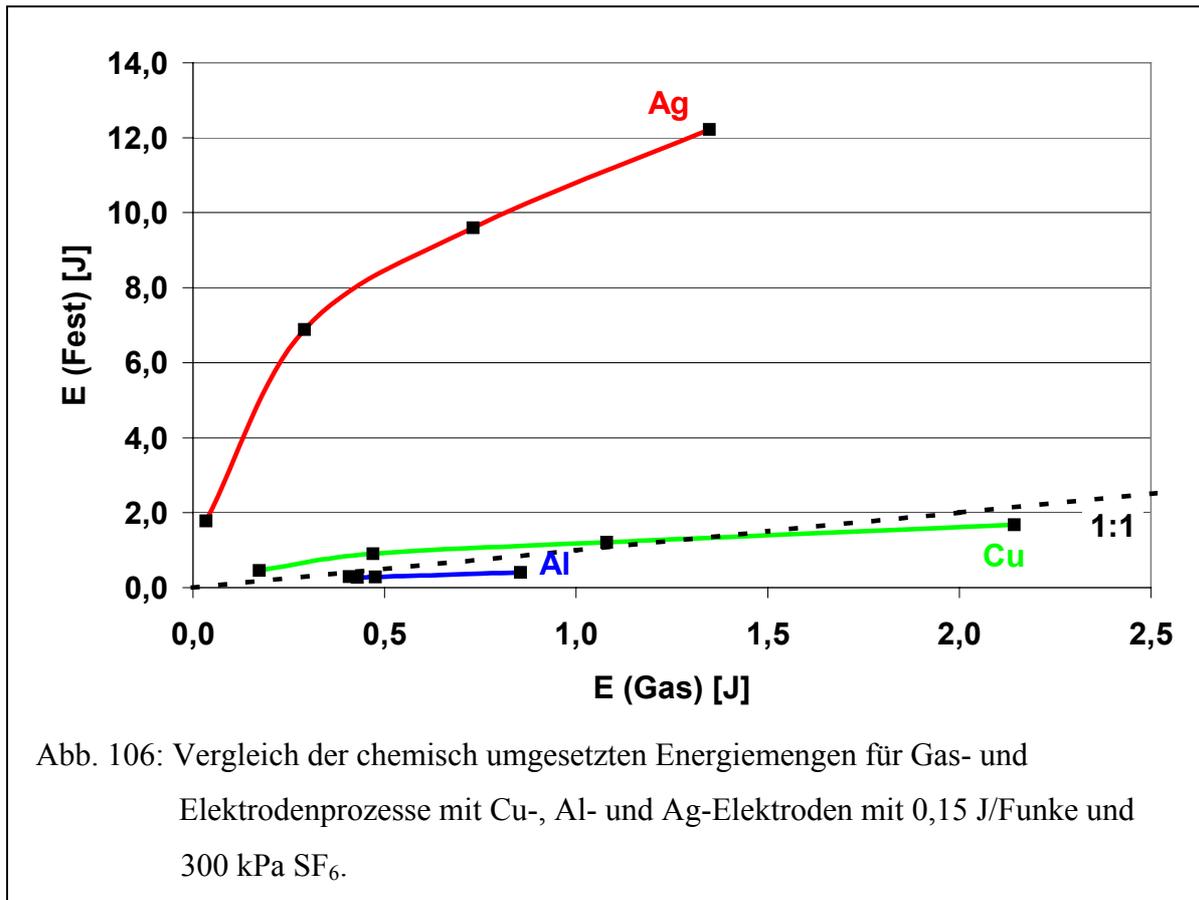
Funkenexperimente mit 0,15 J/Funke und 250 kPa





Im Gegensatz zu den Teilentladungen, wo im Vergleich zur festen Phase wesentlich mehr Energie in den Gasphasenprozessen umgesetzt wurde, nimmt der Anteil der in den Festphasenprozessen umgesetzten Energie bei Funkenentladungen mit 250 kPa und 0,15 J/Funke (Abb. 105a + b) deutlich zu. Wenn man berücksichtigt, daß bei den Funkeneinschlägen in die Elektrodenoberfläche zusätzlich Energie für Schmelz- Sublimations- und Konvektionsprozesse benötigt wird (s. Diskussion Kap. 8), wäre der chemisch umgesetzte Energieanteil gegenüber der Gasphase noch größer. Allerdings könnte man diesen Anteil nur grob abschätzen, so daß hier für den Vergleich lediglich die mit Gl. 42 berechneten Energien für die korrosiven S-, F- und O-Einlagerungen bilanziert werden. Mit Cu wird wie mit Ag (Abb. 105a) bei allen Funkenanzahlen relativ mehr Energie in den Festphasenprozessen umgesetzt als für die Bildung der korrosiven gasförmigen Spezies. Bei Al wird lediglich bei 3000 Funken mehr Energie in den Gasphasenprozessen umgesetzt. Vergleicht man die Mengen der erzeugten Fremdelemente in Gas- und Festphase mit den dafür benötigten Energien (Abb. 95a mit 105a), so verschiebt sich bei Al, Cu und Ag das Fest-Gas-Verhältnis auf die Festkörperseite. Bei W und WCu tritt genau das Gegenteil ein. Bei beiden Materialien erfolgt die chemische Umsetzung der Entladungsenergie größtenteils in der Gasphase (Abb. 105b). Damit wird im Vergleich zu den Fremdelement-Mengenverhältnissen (s.o. Abb. 95b) das Fest-Gas-Verhältnis auf die Gasseite verschoben.

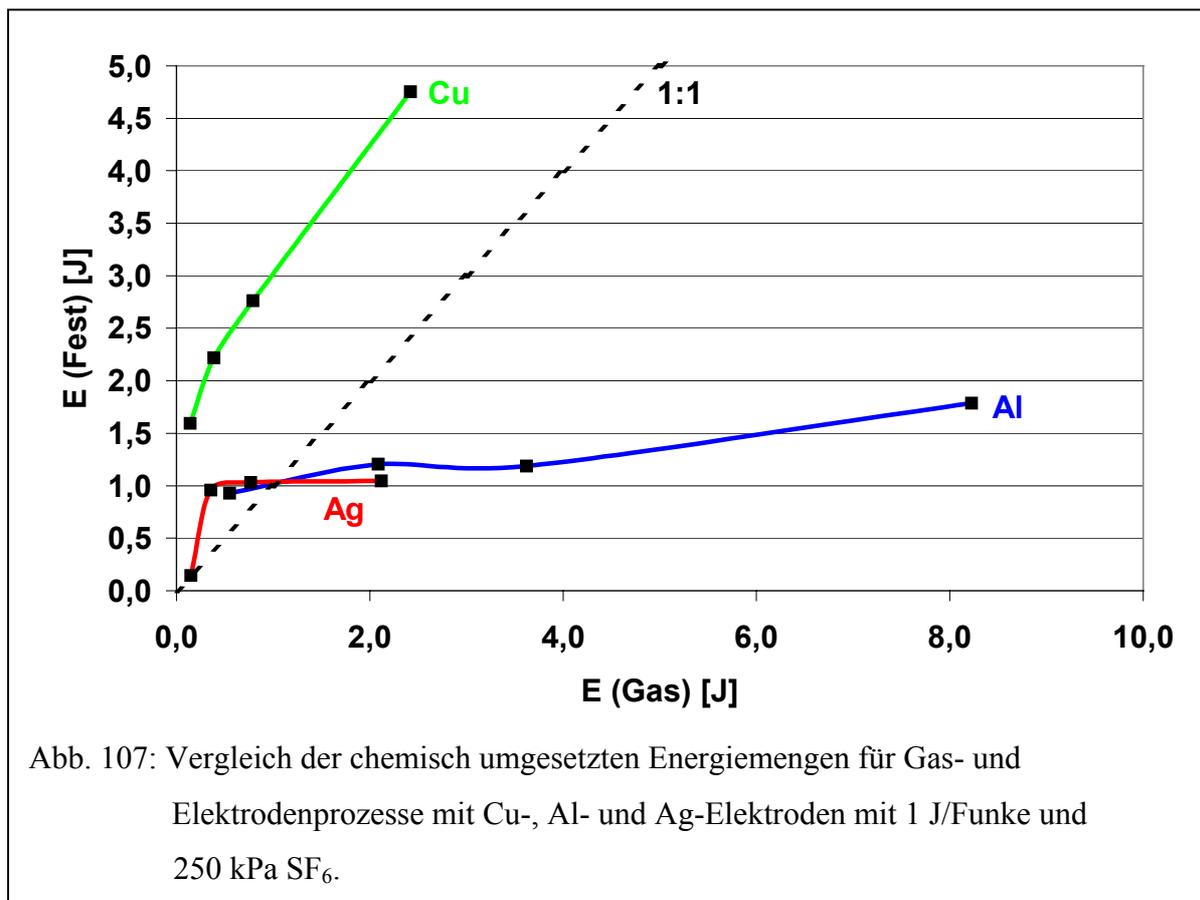
Funkenexperimente mit 0,15 J/Funke und 300 kPa



Bei erhöhtem Druck von 300 kPa SF₆ (Abb. 106) wird bei Cu nur bei 12000 Funken mehr Energie in den Gasphasenprozessen umgesetzt. Bei niedrigeren Funkenzahlen überwiegt der Energieanteil für die Elektrodenkorrosion. Mit Ag wird bei allen Funkenzahlen wesentlich mehr Energie in den Festphasenprozessen umgesetzt, bei Al überwiegt leicht der Anteil für die gasförmigen Komponenten. Im Vergleich zu den Fest-Gas-Stoffmengenverhältnissen (s.o. Abb. 97) wird wie unter 250 kPa bei der Bilanzierung der Energie das Fest-Gas-Verhältnis auf die Festkörperseite verschoben.

Funkenexperimente mit 1 J/Funke und 250 kPa

Durch die Erhöhung der Funkenenergie auf 1 J/Funke (Abb. 107) wird bei Cu mit allen Funkenanzahlen mehr Energie in den Festphasenprozessen umgesetzt als in der Bildung korrosiver gasförmiger Produkte. Bei Al wird dagegen mit Ausnahme von 300 Funken mehr Energie für die Gasphasenprozesse umgesetzt. Bei Ag wird bei niedrigen Funkenanzahlen zunächst der umgesetzte Energieanteil in den Elektroden größer als im Gas. Aufgrund der oben genannten „Stoffmengenbegrenzung“ im Festkörper ist dann bei 3000 Funken der umgesetzte Energieanteil in der Gasphase verhältnismäßig größer. Beim Vergleich der Energieverteilungen mit den Fest-Gas-Stoffmengenverhältnissen (s.o. Abb. 99) ist nicht wie bei 0,15 J/Funke eine Verlagerung der Fest-Gas-Verhältnisse auf die Festkörperseite zu beobachten, sondern eine deutliche Verschiebung auf die Gasseite. Demnach wird mit Erhöhung der Funkenenergie bei Cu, Al und Ag relativ mehr Energie von SF₆ zur Bildung korrosiver Gasfragmente aufgenommen.



8. Abschließende Diskussion

8.1. Mögliche Mechanismus der Elektrodenschädigung

Allgemeines

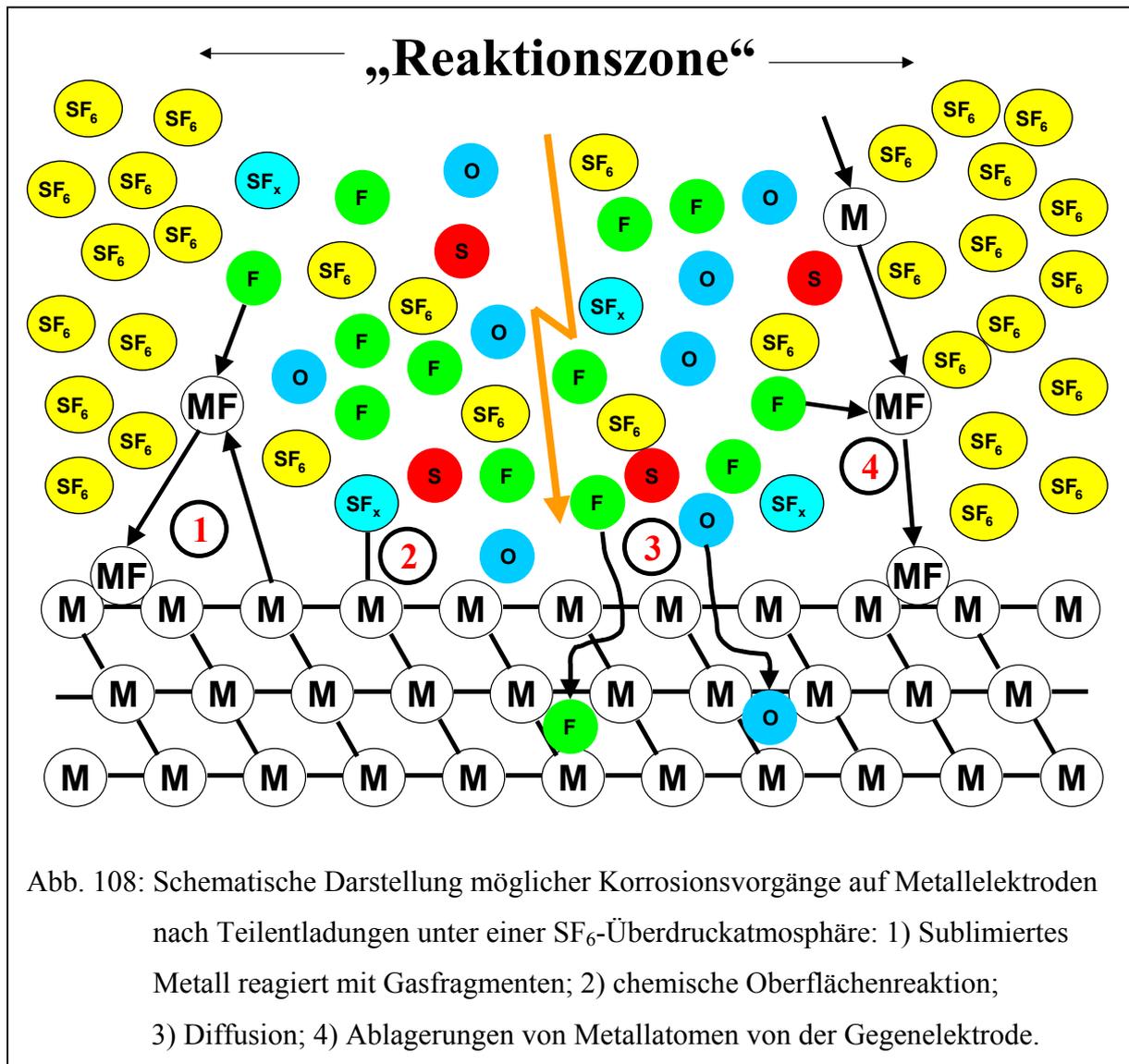
Bei einer mechanistischen Betrachtung der Elektrodenschädigung müssen die Korrosionsprozesse bei Teilentladungen und Funkenentladungen zunächst einmal definiert werden:

Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Des weiteren ist Korrosion die von der Oberfläche ausgehende, durch unbeabsichtigten chemischen oder elektrochemischen Angriff hervorgerufene, nachteilige und qualitätsmindernde Veränderung eines Werkstoffs. (Definition nach DIN 50900 Tl. 1, April 1982, Tl. 2, Januar 1984 und Tl. 3, September 1985)

Bei Hochspannungs-Entladungsvorgängen unter einer SF₆-Überdruckatmosphäre laufen unmittelbar dort, wo es auf der Elektrodenoberfläche zur Entladung kommt, gleichzeitig viele verschiedene physikalische und chemische Prozesse ab. Betrachtet man die gesamte Entladungszone im Gas bis zu Oberfläche als „Reaktionszone“, dann sind die dort ablaufenden Prozesse unter den experimentellen Bedingungen sicherlich als ungeordnet oder sogar als chaotisch zu bezeichnen. Dies gilt in verstärkter Form bei den Funkenentladungen, da dort die Energien portionsweise an das Gas-Fest-System übertragen werden (Sekundenabstände), wogegen bei Teilentladungen die Energien praktisch kontinuierlich umgesetzt werden (ps-Abstände). Einerseits verändert jeder Funkeneinschlag die Oberflächenmorphologie, und andererseits bilden sich im Einschlagsbereich chemische Produkte (s.u. Funkenentladungen). Demnach ist bei jedem weiteren Funkeneinschlag die chemische und physikalische Mikrostruktur in der Reaktionszone jedesmal eine andere, zumal es eine erhöhte Entladungswahrscheinlichkeit für Funken in unmittelbarer Nähe bereits vorhandener Einschläge gibt (s. Kap. 2). Bei diesen insgesamt unkontrollierten Reaktionsbedingungen ist eine Abgrenzung der ablaufenden Korrosionsprozesse nahezu unmöglich. Dies gilt sowohl für die unmittelbare Elektrodenoberfläche als auch für das Innere der Elektroden. Daher wurden die mit Hilfe der SNMS analysierten korrodierten Schichten auch bewußt als S-, F-, O- und/oder C-haltig bezeichnet. Eine Bezeichnung einer S-haltigen Schicht in Cu als CuS-Schicht wäre zwar auch

nicht gänzlich falsch, würde aber voraussetzen, daß es im Innern der Cu-Elektrode ausschließlich zu chemischen Reaktionen im Molverhältnis 1:1 gekommen ist. Es ist aber davon auszugehen, daß sowohl verschiedene chemische Reaktionen als auch Diffusionsprozesse ablaufen, so daß es realistischer ist, von einer S-haltigen Schicht zu sprechen.

Teilentladungen



Beim Auftreten von Teilentladungen werden zunächst im Entladungskanal SF₆-Moleküle, die mit den Entladungselektronen zusammenstoßen, fragmentiert, atomisiert und ionisiert (Abb. 108; s. auch Abschn. 2.2.4. Tab. 4). Für die Struktur der Elektrodenoberfläche haben Teilentladungen aufgrund ihrer relativ niedrigen Energien aber keinen nennenswerten zerstörerischen Einfluß. Da es keine µm-tiefen Einschläge wie bei Funken gibt, können nur oberflächennahe Metallatome, die sich direkt in der Reaktionszone befinden, aus dem Metallgitter gerissen werden. Da diese Atome aus dem festen Zustand direkt in die Gasphase gelangen, unterliegen

sie einem Sublimationsprozeß. Sie könnten mit bereits ionisierten oder atomisierten Gasfragmenten chemische Reaktionen in der Gasphase eingehen und dort Sulfide, Fluoride oder Oxide bilden. Diese chemischen Produkte lagern sich im weiteren Verlauf der Entladung auf der Oberfläche ab (Abb. 108, Schema 1).

Die Korrosion der Elektrodenoberfläche könnte aber auch direkt durch Reaktion von Gasfragmenten mit noch im Metallgitter befindlichen Metallatomen erfolgen. Auf diese Weise würden Gasfragmente chemisch an die Oberfläche gebunden, d.h. chemisorbiert. Ein Beispiel hierfür sind die auf und in Al, W und WCu gefundenen S_xF_y -Fragmente. Durch diese beiden Korrosionsprozesse könnten sich bei Teilentladungen die Produkte nur im nm-Tiefenbereich der Elektrodenoberflächen bilden (Abb. 108, Schema 2).

Weiterhin könnte es aber auch zu direktem Eindringen von Fremdatomen in den Metallkörper kommen. Wie bereits in Tab. 4, Abschn. 2.2.4. dargestellt, werden bei Teilentladungen die SF_6 - bzw. die O_2 -Moleküle teilweise vollständig atomisiert und ionisiert, so daß einzelne S^{2-} -, F^- - und O^{2-} -Ionen entstehen können. Bei einem Druck von 250 kPa ist deren mittlere freie Weglänge so kurz (ca. 37 nm), daß sie auch unmittelbar über der Oberfläche auftreten können. Außerdem werden alle elektrisch negativ geladenen Teilchen durch die anliegende Hochspannung von einige kV sehr stark auf die Unterelektrode (+ - Pol) gezogen. Diese Bedingungen, verknüpft mit der Größe und Beweglichkeit der monoatomaren Ionen, würde es diesen Teilchen ermöglichen, in den Festkörper einzudringen (s. Abb. 108, Schema 3). Mit zunehmender Tiefe nähme die Konzentration dieser Fremdatome in den Elektroden ab, wobei die für solche Diffusionsprozesse typischen Konzentrationsverläufe entstünden.

Des weiteren konnte anhand der Ergebnisse gezeigt werden, daß geringfügige Metallmengen während der Entladungszeit durch den Entladungskanal von der Oberelektrode auf die Unterelektrode übertragen wurden. Auf diese Weise wurde die Unterelektrode in geringem Umfang zusätzlich durch Fremdbestandteile belegt (Abb. 108, Schema 4).

Funkenentladungen

Bei Funkenentladungen laufen wie auch mit Teilentladungen alle Korrosionsprozesse auf der Elektrodenoberfläche und im Innern der Elektrode ab (s. Abb. 108, Schema 1-4). Durch die höhere Energie der Funken werden aber auch mehr SF_6 -Moleküle in der Reaktionszone vollständig atomisiert bzw. ionisiert. Dadurch sollte die kurzzeitige Konzentration an monoatomaren Ionen über Metalloberfläche bei Funken deutlich höher sein. Diese erhöhte Konzentration würde bewirken, daß verhältnismäßig mehr S, F, O und C über einen diffusionskontrollierten Prozeß in die Elektrode eindringen können (s. Abb. 108, Schema 3). Dies ist auch ein

Grund für die größeren Eindringtiefen und höheren Konzentrationen an Fremdatomen bei Funkenentladungen.

Die wesentlich höhere Entladungsenergie bei Funken hat aber noch einen anderen Effekt auf die Korrosionsprozesse in den Elektroden. Beim Funkeneinschlag auf der Elektrodenoberfläche entstehen durch die hohen Temperaturen μm -tiefe Krater, d.h. die reguläre Gitterstruktur der obersten Metallatomlagen wird durch einen Schmelzprozeß lokal zerstört (einige 10000 Atomlagen). Die so aus dem Metallgitter freigesetzten Metallatome sollten gegenüber den korrosiven Gasfragmenten sehr reaktionsfreudig sein, so daß im Bereich der Einschlagstelle eine hohe Konzentration an chemischen Folgeprodukten entstehen könnten. Bei W- und WCu führt dieser Prozeß u.a. zur Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen. Wenn es im Bereich einer bereits vorhandenen Einschlagstelle zu einer weiteren Funkenentladung kommt, dann können die vorher auf der Elektrodenoberfläche gebildeten Korrosionsprodukte durch Konvektion tiefer in die Elektrode eingetragen werden. Dies ist ein weiterer Grund für die tiefer liegenden Schichten und höheren S-, F-, O- und C-Konzentrationen unter Funkenentladungen.

8.2. Vergleich und Bewertung der verschiedenen Materialien

Cu

Die Cu-Elektroden zeigen insgesamt ein unterschiedliches Korrosionsverhalten. Bei Teilentladungen nach 1 Tag waren bei diesem Metall S, F, O und C am tiefsten in die Elektroden eingedrungen, wobei der Metallanteil auf der Oberfläche stark reduziert war (einige mol-%). Nach 3 Tagen war dieser Anteil sogar noch stärker gesunken, wodurch Cu neben Al die unter diesen Bedingungen schlechtesten Ergebnisse liefert. Bei den absoluten eingelagerten Stoffmengen schneidet Cu ein wenig besser ab. Nach 3 Tagen finden sich hier nach Al die geringsten S-, F-, O- und C-Mengen in den Elektroden. Hinsichtlich der Fest-Gas-Mengenverhältnisse der Fremdelemente liegt Cu mit einem relativen Anteil von ca. 25 % in der Festphase in der Mitte zwischen W und WCu. Bei Funkenentladungen erwiesen sich die Cu-Elektroden im Verlauf des Abfunkens als nicht stabil. Im Gegensatz zu Ag konnte keine gleichbleibend gute Leitfähigkeit beobachtet werden, so daß Cu-Elektroden nur neu oder mit sehr geringen Korrosionsspuren einen permanent guten Kontakt in den GIS garantieren. Grund hierfür ist die deutliche Abnahme des Metallanteils auf der Oberfläche mit zunehmender Entladungsdauer. Die Eindringtiefen der Fremdatome in die Cu-Elektroden sind wie auch bei den Teilentladun-

gen etwas geringer als bei Ag. Dies gilt ebenfalls für die Mengen an eingelagerten S-, F-, O- und C-Atomen. Bei hoher Entladungsenergie zeigt Cu das schlechteste Korrosionsverhalten. Sowohl die Stoffmengen an S, F, O und C als auch deren Eindringtiefen liegen bei Cu am höchsten. Bei Cu ist bei 1 J/Funke der Fremdelementanteil im Festkörper um ein vielfaches höher als in der Gasphase. Insgesamt betrachtet bietet Cu ein durchschnittliches Korrosionsverhalten. Aus elektrotechnischer Sicht wäre eine bessere Leitfähigkeit nach erfolgter Korrosion erforderlich, und aus materialtechnischer Sicht eine bessere Inertheit insbesondere bei hochenergetischen Entladungen. Trotzdem ist Cu aufgrund des Preises, der Verfügbarkeit und der Verarbeitungsmöglichkeit eine brauchbare Alternative zu anderen Metallen. Cu sollte aber nur dort in Hochspannungseinrichtungen verbaut werden, wo es nicht direkt möglichen Funken oder gar Lichtbögen ausgesetzt ist.

Al

Al grenzt sich in seinem Korrosionsverhalten klar von den anderen Materialien ab. Dieses Metall neigt bei elektrischen Entladungen unter einer SF₆-Überdruckatmosphäre sehr schnell zu einer oberflächennahen Totalkorrosion. Bei Teil- und bei Funkenentladungen wird der Metallanteil bei Al auf unter 1 mol-% reduziert. Dies führt insbesondere bei Funkenentladungen zu einer „Passivierung“ der Oberfläche mit Blockierung der Leitfähigkeit. Aus elektrotechnischer Sicht ist dies sicherlich als sehr schlecht zu bewerten. Die Passivierung hat aber auch den Effekt, daß die Eindringtiefen der Fremdelemente und deren absolute Mengen in Al begrenzt sind und nicht wie bei den meisten anderen Materialien mit der Anzahl weiterer Entladungen ansteigen. Nach 3 Tagen Teilentladungen sind die S-, F- O- und C-Schichtdicken wie bei W sehr niedrig. Bei Funken mit 0,15 J/Funke liegen diese Werte höher als bei W und WCu aber deutlich unter denjenigen von Ag. Bei höher energetischen Funkenentladungen verschlechtert sich das Korrosionsverhalten von Al, weil S, F, O und C wesentlich tiefer in die Elektroden eindringen können, z.T. sogar noch tiefer als in Cu und Ag. Die absoluten Fremdstoffmengen bleiben bei niederenergetischen Funkenentladungen deutlich hinter den in Cu und Ag eingetragenen zurück, bei hochenergetischen liegen sie auf dem Niveau von Ag, aber unter dem von Cu. Der Vergleich mit der Gasphase zeigt, daß das Fest-Gas-Verhältnis der Fremdelemente fast immer zu gunsten der Gasphase verschoben ist. Aus materialtechnischer Sicht wird insgesamt durch die Passivierung der Oberfläche die innere Korrosion der Al-Elektroden begrenzt, was aus dieser Perspektive ein Vorteil gegenüber Cu und Ag ist. Aus den Befunden der Experimente geht hervor, daß Al keinesfalls an kontaktempfindlichen stromführenden Stellen in elektrischen Anlagen eingebaut werden sollte.

Die Oberflächenkorrosion könnte hingegen bautechnisch ausgenutzt werden, in dem Al in Bereichen verwendet wird, wo keine Entladungen erwünscht sind. Des Weiteren kann Al dort eingesetzt werden, wo lange „Lebensdauern“ für Bauteile gefragt sind, weil bei Al die mit der Zeit fortschreitende Innenkorrosion durch die Passivierungsschicht stark eingeschränkt ist (s. z.B. Schiffs- und Automobilbau).

Ag

Aus elektrotechnischer Sicht zeigt Ag das beste Verhalten aller untersuchten Materialien. Es behält seine gute Leitfähigkeit auch nach zahlreichen elektrischen Entladungen und anschließender starker Korrosion weitestgehend bei. Ein Grund hierfür liegt in dem metallischen Anteil auf der Oberfläche, welcher auch nach 3 Tagen Teilentladungen noch relativ hoch ist. Auch bei niederenergetischen Funkenentladungen bleibt dieses Verhalten von Ag erhalten. Lediglich die WCu Legierung weist einen höheren metallischen Cu-Anteil auf der Oberfläche auf. Ag hat zudem die Eigenschaft, daß der Metallanteil auf der Oberfläche bei hochenergetischen Entladungen im Vergleich zu niederenergetischen noch größer wird. Diese sehr guten elektrotechnischen Eigenschaften werden allerdings durch das materialspezifische Korrosionsverhalten getrübt. In Ag-Elektroden sind die Eindringtiefen von S, F, O und C meist am größten. Das gilt sowohl für Teil- als auch für Funkenentladungen. Nur bei hochenergetischen Entladungen sind die S-, F-, O- und C-haltigen Schichten deutlich dünner. Gleiches gilt für die in die Ag-Elektroden eingetragenen Stoffmengen an S, F, O und C. Der Vergleich mit den Gasphasenprozessen zeigt, daß bei allen Experimenten mit Funkenentladungen unter Verwendung von Ag-Elektroden das Fest-Gas-Verhältnis der Fremdelemente meist zugunsten des Festkörpers verschoben ist. Aus den Ergebnissen der Experimente und Analysen kann man folgern, daß Ag dort in den GIS zur Verwendung kommen sollte, wo ein guter und dauerhafter elektrischer Kontakt benötigt wird. Durch seine positiven Eigenschaften selbst bei hochenergetischen Entladungen kann es direkt als Kontaktmaterial der stromführenden Leiter eingesetzt werden, auch wenn hier bei Schaltvorgängen Lichtbögen entstehen. Allerdings wäre es nicht nur vom Preis her von Vorteil, wenn Ag lediglich als Beschichtung verwendet würde, da ein massiver Ag-Körper, der korrosiven Gasprodukten ausgesetzt ist, mit der Zeit zu starke innere Korrosionsschäden aufweisen würde. Diese Schäden könnten im Extremfall bei mechanischer Beanspruchung zu Rissen und Frakturen an den Leiterenden führen, wodurch die Stabilität des gesamten Ag-Körpers beeinträchtigt wäre. Falls massive Ag-Teile in einer GIS eingesetzt werden, sollte es nur dort geschehen, wo laut Wartungszyklus kurze Austauschzeiten anstehen, um umfangreichere Langzeitschäden speziell bei diesem Material zu vermeiden.

Sollten in einer GIS erhöhte Konzentrationen an Korrosionsprodukten im Löschgas nachgewiesen werden, dann sind mit Sicherheit alle Ag-haltigen Bauteile bereits stark korrodiert. Dies sollte bei der Wartung immer berücksichtigt werden.

W

W zeigt ein sehr differenziertes Korrosionsverhalten. Bei Teilentladungen beträgt der Metallanteil der Oberfläche nach 3 Tagen noch 25 % und liegt damit im Vergleich mit den anderen Materialien am höchsten. Gegenüber nur 1 Tag Teilentladungen steigt der Metallanteil nach 3 Tagen sogar an, aus elektrotechnischer Sicht eine sehr gute Eigenschaft. Die S-, F-, O- und C- haltigen Schichten sind in den W-Elektroden zwar am dünnsten, die insgesamt eingetragenen Stoffmengen liegen aber fast so hoch wie bei Ag, was für das Material eher nachteilig ist. Bei Funkenentladungen drehen sich die Verhältnisse um. Der Metallanteil an der Oberfläche ist bei allen Experimenten sehr niedrig, so wie bei Al, wodurch es zu einer enormen Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit kommt. Die Mengen der in die W-Elektroden eingelagerten Fremdelemente sind insgesamt aber sehr niedrig und nehmen mit der Zahl der Entladungen sogar ab. Die W-Elektroden werden bei Funkenentladungen aufgrund der Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen nur wenig korrodiert. Beim Vergleich mit den Gasphasenprozessen verschiebt sich bei W, ähnlich wie bei Al, mit zunehmender Anzahl von Entladungen das Fest-Gas-Verhältnis der Fremdelemente immer stärker in Richtung der Gasphase. Reines W sollte für Bauteile eingesetzt werden, die eine sehr lange Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion aufweisen müssen, selbst wenn es in diesen Bereichen zu Funken- oder Lichtbogenentladungen kommen kann. Es sollte dort aber nicht als Material für die unmittelbare Kontaktstelle dienen. In Bereichen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit von Teilentladungen sollte es, wie auch Ag wegen der vermehrten Bildung von Korrosionsprodukten gemieden werden. Wegen seiner Härte, Sprödigkeit und schlechten Verarbeitungsmöglichkeit ist reines W für derartige Einsätze wohl nur in sehr speziellen Fällen zu gebrauchen.

WCu

Die WCu Legierung zeigt sowohl aus elektrotechnischer als auch aus materialspezifischer Sicht unter vielen Bedingungen ein gutes Korrosionsverhalten. Bei Teilentladungen steigt, wie bei W, der metallische Anteil mit der Zeit an. Der WCu Legierung kommt hier die Eigenschaft von W zur Bildung flüchtiger W_xF_y -Verbindungen zugute. Im Gegensatz zu W sind aber die absoluten eingelagerten Fremdelementmengen bei WCu geringer. Die S, F-, O- und

C-Schichtdicken bei Teilentladungen sind im Vergleich zu Cu und Ag dünner. Bei Funkenentladungen bleibt der metallische Charakter am besten erhalten. Auf diese Weise bleibt die gute Leitfähigkeit der WCu Legierung wie die von Ag auch nach Bildung von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche gewährleistet. Dies liegt insbesondere am metallischen Cu⁰-Anteil, der durch die bevorzugte Bildung von F mit W zu flüchtigen W_xF_y-Verbindungen relativ erhöht wird. S, F, O und C dringen in die WCu Legierung nicht sonderlich tief in den Elektrodenkörper ein. Die S-, F-, O- und C-Schichtdicken sind bei WCu dünner als bei Cu, Al und Ag. Die bei Funkenentladungen eingetragenen Mengen an Fremdelementen steigen bei WCu zwar auch mit der Anzahl der Entladungen an, sind aber deutlich geringer als bei Cu und Ag. Eine Gegenüberstellung mit den Gasphasenprozessen erbringt für die WCu Legierung jedoch ein ganz anderes Verhalten als für die anderen Materialien. Bei Verwendung von WCu-Elektroden treten 70-90 % der Fremdelementmengen im Festkörper auf. Dies ist unter gleichen Entladungsbedingungen der höchste gefundene Wert für die Fest-Gas-Verteilung. Auf den ersten Blick scheint die WCu Legierung eine sehr gute Alternative zu den Reinmetallen zu sein. Im Bereich einer GIS könnte dieses Material sowohl in Bereichen erhöhter Teilentladungswahrscheinlichkeit als auch dort, wo es zu Funken- oder Lichtbogenentladungen kommt, eingesetzt werden. Zudem ist die WCu Legierung einfacher zu bearbeiten als W, was im Hinblick auf die Herstellung von GIS-Teilen ein Vorteil ist. Dennoch muß ein wichtiger Aspekt bei der Verwendung von WCu berücksichtigt werden: Dieses Material neigt unter SF₆-Löschgas zu einer relativ starken Festkörperkorrosion. Falls also im Löschgas bereits solche Mengen an korrosiven Gasen detektiert werden, die für den störungsfreien Betrieb einer GIS als kritisch zu betrachten sind, dann sind die WCu-haltigen Teile in der GIS bereits deutlich geschädigt. Hinzu kommt, daß bei WCu auch nach Korrosionsschäden die gute Leitfähigkeit erhalten bleibt (s.o.), so daß dem Betreiber anhand der Kontaktcharakteristik beim Schalten eine Schädigung der Leiter nicht auffallen würde. Daher ist bei der Verwendung von WCu eine ständige Online-Kontrolle der Löschgasqualität als Indiz für eine Schädigung von WCu-Teilen in einer GIS außerordentlich wichtig. Dies könnte durch die am ISAS entwickelten IMS-Analysengeräte erfolgen, die, wie diese Arbeit auch, ein Produkt aus dem am ISAS koordinierten SF₆-Projekt sind.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst eine für Hochspannungsuntersuchungen geeignete Halterung entwickelt, die einen Austausch von geschädigten Cu-, Al-, Ag-, W- und WCu-Elektroden nach Teil- und Funkenentladungen unter einer SF₆-Überdruckatmosphäre erlaubte. Die Versuchsanordnung wurde des weiteren so konzipiert, daß jeweils auch eine Untersuchung des SF₆-Gases mittels IR erfolgen konnte. Auf diese Weise wurde ein Vergleich zwischen den Zersetzungsvorgängen im Gas und der Korrosion der Elektroden ermöglicht. Für die Untersuchung der geschädigten Elektroden konnte ein mehrstufiges Multimethodenkonzept entwickelt werden, welches Informationen über die stofflichen Veränderungen an den Elektroden sowohl auf der Oberfläche (nm-Bereich) als auch im Innern (µm-Bereich) lieferte. Zudem wurde das Verfahren so angelegt, daß bis zur letzten Stufe der Analyse der Informationsgehalt in den Proben durch die Analyse selbst nicht beeinträchtigt wurde. Diese Bedingungen konnte erfolgreich mit Hilfe der REM-EDX, XPS, AES und SNMS in dieser Reihenfolge des Analysenganges umgesetzt werden. Zudem gelang es, für die SNMS ein Bestimmungsverfahren für S, F und O mit Hilfe von Labor-Standards zu entwickeln.

Bei der Durchführung der Hochspannungsexperimente zeigten die verwendeten Elektrodenmaterialien bei Funkenentladungen ein differenziertes elektrisches Verhalten. Mit Al-Elektroden war die Anzahl der Entladungen begrenzt, da durch die fortschreitende Bildung einer passivierenden Isolierschicht die Leitfähigkeit der Al-Oberfläche herabgesetzt wurde. Bei W, Cu und WCu wurden die elektrischen Eigenschaften zwar auch durch die Bildung von Korrosionsprodukten beeinträchtigt, aber eine totale Blockierung der Leitfähigkeit wie bei Al blieb aus. Bei Ag wirkten sich Korrosionsvorgänge während der Versuchsdauer nicht auf das elektrische Verhalten dieses Metalls aus.

Die Untersuchung der Metalloberflächen ergab, daß durch jede Funkenentladung ein Einschlagskrater entstand. Mit Hilfe der Mikrobereichsanalytik konnte gezeigt werden, daß es im Bereich dieser Einschläge zu einer differenzierten Verteilung von S, F, O und C in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial kommt. Die Analyse auf chemische Produkte auf der Elektrodenoberfläche zeigte bei jedem Material eine signifikante Bildung von Sulfiden, Fluoriden und Oxiden sowohl nach Teil- als auch nach Funkenentladungen. Im inneren Elektrodenkörper konnten ebenfalls z.T. hohe Konzentrationen an S, F, O und C in vergrabenen Schichten festgestellt werden. In Ag-Elektroden wurden bei Teil- und Funkenentladungen die größten Eindringtiefen von F, O und C gefunden, in W-Elektroden die kleinsten. Dabei zeigte sich, daß in der Regel F am tiefsten in die Elektroden eindrang. Bei der Quantifizierung der Fremd-

stoffmengen in den Elektroden erwies sich Ag als das Material, welches bei Teilentladungen und niederenergetischen Funkenentladungen am umfangreichsten geschädigt wurde. Bei hochenergetischen Funkenentladungen erwies sich Cu als am korrosionsanfälligsten. Die geringsten S-, F-, O- und C-Mengen wurden bei Teilentladungen in Al, bei Funkenentladungen in W gefunden.

Beim Vergleich der Fremdelementmengen (S, F, O, C) in Gas- und Festphase nach Teilentladungen wurden bei Cu, Al, W und WCu wesentlich mehr Anteile im Gas gefunden (Gas:Fest = 3:1 oder mehr). Nur bei Ag konnte nach längerer Entladungszeit ein Gas-Fest-Verhältnis von ca. 1:1 beobachtet werden. Bei Funkenentladungen wurde mit Cu-, Al- und W-Elektroden, insbesondere bei höherer Entladungszahl, ebenfalls ein relatives Übergewicht der Fremdelementmengen im Gas festgestellt. Nur bei hochenergetischen Funkenentladungen mit Cu-Elektroden war der relative Fremdelementanteil im Festkörper deutlich höher als im Gas. Mit Ag-Elektroden überwog unter allen Funkenentladungsbedingungen der Festkörperanteil, mit WCu als Elektrodenmaterial er mit 70-90 % am höchsten. Die Berechnung der bei den Entladungen auftretenden und chemisch umgesetzten Energien zeigte, daß bei Teilentladungen ca. 50-90 % der eingebrachten Energien in Wärme umgewandelt wurden. Für die Bildung korrosiver gasförmiger Produkte wurde bei Teilentladungen wesentlich mehr Energie benötigt als für den Fremdstoffeintrag in die Elektroden (ca. 20:1). Bei Funkenentladungen lag der Anteil der in Wärme umgewandelten Energien in allen Fällen bei mind. 99 %. Anders als bei den Teilentladungen war mit Ag- und Cu-Elektroden der bei der Elektrodenkorrosion umgesetzte Energieanteil größer als der für die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte benötigte. Mit Al-, W- und WCu-Elektroden lag das Energieverhältnis zwar wieder auf Seiten der Produktbildung im Gas, aber nicht so deutlich wie bei Teilentladungen.

Die aus den Experimenten und Analysen gewonnenen Erkenntnisse über Art und Umfang der Korrosion der verwendeten Elektrodenmaterialien zeigt, daß es kein Material gibt, das bedenkenlos in Hochspannungsbereiche von GIS eingebaut werden kann. Keines der untersuchten Metalle erfüllt alle Anforderungen, die an eine wartungsfreie Nutzung einer GIS gestellt werden. Je nach Material ist eine differenzierte Verwendung von Metallen und Legierung empfehlenswert. Für die Sicherheit und Zuverlässigkeit von GIS sollte zudem eine permanente Kontrolle der SF₆-Löschgasqualität erfolgen, da dadurch Rückschlüsse auf den elektrotechnischen und materialtechnischen Zustand der Metallteile gezogen werden können. Weiterhin müßte der Einfluß von korrosiven Gasen auf den materialtechnischen Zustand von Isolatoren und anderen nichtleitenden Materialien einer GIS untersucht werden, um auch von dieser Seite Erkenntnisse über mögliche Korrosionsschäden zu erhalten.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann-Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 81-90. Auflage (1976), 312.
- [2] Gmelin, „Handbuch der Anorganischen Chemie – Schwefel Ergänzungsband 2“, Springer-Verlag, Berlin, 8. Auflage (1978), 97-192.
- [3] J. Falbe, M. Regitz, „Römpf Chemie Lexikon“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 9. Auflage (1989), 4067.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, „Anorganische Chemie“, Interscience, New York, N.Y., 3. Auflage (1974), 458-461.
- [5] C. J. Choi, Y. S. Seoul, O.S. Kwon und K. H. Baik, „Mechanism of tungsten atom formation in tungsten etchback using SF₆/Ar helicon plasma“, J. Electrochem. Soc., 144 (7) (1997), 2442-2447.
- [6] K. B. Jung, J. W. Lee, Y. D. Park, J. A. Caballero, J. A. Childress, S. J. Pearton und F. Ren, „Patterning of Cu, Co, Fe and Ag for magnetic nanostructures“, J. Vac. Sci. Technol., (1997), 15 (3, Pt. 2), 1780-1784.
- [7] K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven und E. Niehuis, „J. Vac. Sci. Technol., A (1997), 15 (3, Pt. 1), 460-464.
- [8] G. McDaniel, J. W. Lee, E. S. Lambers, S. J. Pearton, P.H. Holloway, F. Ren, J. M. Grown, M. Bhaskaran und R. G. Wilson, „Comparison of dry etch chemistries for SiC“, J. Vac. Sci. Technol., A (1997), 15 (3, Pt. 1), 885-889.
- [9] I. I. Amirov, D. I. Slovetskii, „Titanium etching in fluorinated low-pressure radio-frequency plasmas“, High Energy Chem. (Transl. Of Khim. Vys. Energ.) (1997), 31 (3), 202-206.

- [10] S. J. Pearton, „Dry etching processes for fabrication of Qwips and other detector structures“, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1997), 2999 (Photodetectors: Materials and Devices II), 118-130.
- [11] J. W. Lee, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, B. L. Chai, F. Ren und J. M. Zavada, „Patterning of LiGaO₂ and LiAlO₂ by wet and dry etching“, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (1997), 449 (III-V Nitrides), 1041-1046.
- [12] T. Tada, A. Hamoudi, T. Kanayama und K. Koga, „Spontaneous production of 10-nm silicon structures by plasma etching using self-formed masks“, Appl. Phys. Lett. (1997), 70 (19), 2538-2540.
- [13] N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo und I. Yamada, „Reactive sputtering by SF₆ cluster ion beams“, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B (1997), 121(1-4), 484-488.
- [14] J. Matsuo, N. Toyoda und I. Yamada, „Nanofabrication technology by gas cluster ion beams“, J. Vac. Sci. Technol., B (1996), 14 (6), 3951-3954.
- [15] J. T. C. Lee, N. Blayo, I. Tepermeister, F. P. Klemens, W. M. Mansfield und D. E. Ibbotson, „Plasma etching process development using in situ optical emission and ellipsometry“, J. Vac. Sci. Technol., B (1996), 14 (5), 3283-3290.
- [16] P. Tanner, S. Dimitrijevic, Y. T. Yeow und H. B. Harrison, „Measurement of plasma etch damage by a new slow trap profiling technique“, IEEE Electron Device Lett. (1996), 17 (11), 515-517.
- [17] J. H. Simons, „Fluorine Chemistry“, J. H. Simmons Editor, Academic press, Vol. 5 (1964), 346-353.
- [18] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, „Chemistry of the Elements“, VCH, Weinheim, 2. Edition (1997).
- [19] H. J. Emeléus, „The Chemistry of Fluorine and its Compounds“, Academic press, New York, (1969), 105-121.

- [20] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, „Inorganic Chemistry“, Tokio Kagaku Dozin Company, Ltd. Tokio, Japan, 2. Edition (1996), 105-106.
- [21] R. B. King, „Encyclopedia of Inorganic Chemistry“, Wiley, New York, N.Y., Vol. 7 Rho-S (1997), 3975-3978.
- [22] E. Cook, B. Siegel, “Reactions of SF₆ with Exploding Metals,” J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 29 (1967), 2739-2743.
- [23] Hugo O. Pacula, Falta Fase-Terra No Barramento N^o 2, Fase B, Foto 7.
- [24] J. I. Baumbach, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektrochemie (ISAS).
- [25] M Iwanowski, „Positive Ionen in Silizium – Untersuchungen mit longitudinal field quenching und Hochfrequenz-mySR“, Diss. Uni. Stuttgart (1994).
- [26] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 2. korrigierter Nachdruck (1990), 866.
- [27] H. Kärner, H. Knobloch, „Schwefelhexafluorid – Eine wichtige Komponente in der heutigen Energieversorgung“, ETZ (1996).
- [28] Solvay Fluor und Derivate GmbH, „Schwefelhexafluorid“, Technisches Bulletin (1992).
- [29] Siemens, „Power Transmission and Distribution“, Nr. E50001-U113-A125-X-7400.
- [30] Siemens, „Gasisolierte Schaltanlagen für 123 bis 525 kV“, Nr. E5001-U113-A8.
- [31] J. Baumbach, P. Pilzecker, E. Trindade und J. Meinders, „Diagnosing the Health of SF₆ Switchgear“, Transmission & Distribution World, Band 52, Nr. 1 (2000), 46-50.
- [32] J. I. Baumbach, O. Soppart, P. Pilzecker, E. Trindade und D. Klockow, „Ionenbeweglichkeitsspektrometer für die schnelle Qualitätsüberwachung von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen“, Elektrizitätswirtschaft, Heft 3, Jg. 98 (1999), 37-42.

- [33] J. I. Baumbach, P. Pilzecker und E. Trindade, „Monitoring of Circuit Breakers using Ion Mobility Spectrometry to detect SF₆-Decomposition“, IJIMS (1999), 35-39.
- [34] M. Kröning, P. Pilzecker, J. I. Baumbach, E. Trindade, „On-Site Investigations of Gas Insulated Substations using Ion Mobility Spectrometry for Remote Sensing of SF₆-Decomposition“, Proc. Indian Soc. NDT Voyager (2000), K1-K9.
- [35] P. Pilzecker, J. I. Baumbach und E. Trindade, „On-Site Investigations of Gas Insulated Substations using Ion Mobility Spectrometry for Remote Sensing of SF₆-Decomposition“, Proc. IEEE Int. Symp. Elec. Insul. (2000), 400-403.
- [36] J. I. Baumbach, A. Irmer, D. Klockow, S. M. A. Segundo, S. Sielemann, O. Soppart und E. Trindade, „Charactrisation of SF₆ Decomposition Products caused by Discharges in Switchgears using Ion Mobility Spectrometry“, Proc. 4th Int. Workshop IMS (1995), B1-B10.
- [37] J. I. Baumbach und G. A. Eiceman, „Ion Mobility Spectrometry: Arriving On Site and Moving Beyond a Low Profile“, Appl. Spec. Vol. 53, No. 9 (1999), 338-355.
- [38] J. I . Baumbach, D. Klockow, M. Kurrat, S. M. A. Segundo und O. Soppart, „Verfahren zur Überwachung des Qualitätszustandes des Füllgases Schwefelhexafluorid in gasgefüllten Anlagen“, Patent DE 195 28 290 (1997).
- [39] J. I . Baumbach, D. Klockow, M. Kurrat, S. M. A. Segundo und O. Soppart, „ Method of Monitoring the Quality of filler Gases, in particular Sulphur Hexafluoride, in gasfilled Installations“, United States Patent 6,011,258 (2000).
- [40] Siemens, „SF₆-Leistungsschalter“, Nr. E50001-U113-A125-X-7400.
- [41] Siemens, „Prüfung des Schaltverhaltens von metallgekapselten SF₆-isolierten Trennschaltern“, Sonderdruck aus Siemens-Energietechnik, 4. Jahrgang, Heft 6 (1982), 266-270.

- [42] D. Peier, „Einführung in die elektrische Energietechnik“, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg (1987).
- [43] W. Mosch, W. Hauschild, „Hochspannungsisolierungen mit Schwefelhexafluorid“, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg (1979).
- [44] P. Pilzecker, „Modellierung von Funkenentladungen in SF₆“, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Hochspannungstechnik und elektrische Anlagen der Universität Dortmund (1997).
- [45] R. J. Van Brunt, and J. T. Herron, „Plasma chemical model for decomposition of SF₆ in a negative glow corona discharge“, Phys. Scripta Vol.T53 (1994), 9-29.
- [46] C. Pradayrol, A. M. Casanovas, C. Avertin, and J. Casanovas, „Production of SOF₂, SOF₄, (SOF₂ + SF₄), S₂F₁₀, S₂OF₁₀ and S₂F₁₀ in SF₆ and (50-50) SF₆ – CF₄ mixtures exposed to negative coronas“, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997), 1356-1369.
- [47] R. J. Van Brunt, and J. T. Herron, „Fundamental processes of SF₆ decomposition and oxidation in glow and corona discharges“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. 25 No. 1 (1990), 75-94.
- [48] F.Y. Chu, „SF₆ decomposition in gas-insulated equipment“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. EI-21, No. 5 (1986), 693-725.
- [49] I. Sauers, H. W. Ellis, L. G. Christophorou, G. D. Griffin, and C. E. Easterly, „Spark decomposition of SF₆; Toxicity of by-products“, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL / TM – 9062, October 1984.
- [50] B. Belmadani, J. Casanovas, A. M. Casanovas, R. Grob, and J. Mathieu, „SF₆ decomposition under power arcs (physical aspects)“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. 26 No. 6 (1991), 1163-1176.
- [51] I. Sauers, „By-product formation in spark breakdown of SF₆/O₂ mixtures“, Plasma Chem. Plasma Proc., Vol.8 (1988), 247-262.

- [52] A. Derdouri, J. Casanovas, R. Grob, and J. Mathieu, „Spark decomposition of SF₆/H₂O mixtures“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. 24, No. 6 (1989), 1147-1157.
- [53] J. Castonguay, and I. Dionne, „S₂F₁₀ and other heavy gaseous decomposition byproducts formed in SF₆ and SF₆-gas mixtures exposed to electrical discharges“, Gaseous Dielectrics VII (1994), 449-464.
- [54] A. M. Casanovas, J. Casanovas, F. Lagarde, and A. Belarbi, „Study of the decomposition of SF₆ under dc negative polarity corona discharges (point to-plane geometry): Influence of the metal constituting the plane electrode“, J. Appl. Phys. Vol.72, No.8 (1992), 3344-3354.
- [55] I. Sauer, H. W. Ellis, and L. G. Christophorou, „Neutral decomposition products in spark breakdown of SF₆“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. EI-21 No. 2 (1986), 111-120.
- [56] I. Sauer, S. M. Mahajan, and R. A. Cacheiro, „Effect of a solid insulator on the spark yield of S₂F₁₀ in SF₆“, Conference Record of the 1994 IEEE Int. Symp. Electr. Insul., Pittsburgh (1994), 518-521.
- [57] O. Kórh, T. Rikker, G. Molnár, B. M. Mahara, K. Torkos, and J. Borrosay, „Study of decomposition of sulfur hexafluoride by gas chromatography/mass spectrometry“, Rapid Comm. Mass. Spec., Vol.11 (1997), 1643-1648.
- [58] I. Sauer, „Sensitive detection of by-products formed in electrically discharged sulfur hexafluoride“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol.EI-21, No.2 (1986), 105-110.
- [59] L.G. Christophorou, I. Sauer, D. R. James, H. Rodrigo, M. O. Pace, J. G. Carter, and S. R. Hunter, „Recent advances in gaseous dielectrics at oak ridge national laboratory“, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. EI-19 No.6 (1984), 550-566.
- [60] R. J. M. M. Snijkers, J. F. Coulon, and G. Turban, „Mass spectrometric detection of S₂F and S₂F₂ in SF₆-¹⁸O₂ RF discharges“, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991), 1098-1101.

- [61] M. Piemontesi, R. Pietsch, and W. Zaengl, „Analysis of decomposition products of sulfur hexafluoride in negative dc corona with special emphasis on content of H₂O and O₂”, Conference Record of the 1994 IEEE Int. Symp. Electr. Insul., Pittsburgh1 (1994), 499-503.
- [62] C. Pradayrol, A. M. Casanovas, A. Belarbi, and J. Casanovas, „Influence de la nature et de l'état de conditionnement de l'électrode plane sur la décomposition de SF₆ soumis à des décharges couronne de polarité négative”, J. Phys. III France 5 (1995), 389-407.
- [63] I. Sauers, G. Harmann, J. K. Olthoff, and R. J. Van Brunt, „S₂F₁₀ Formation by electrical discharges in SF₆: Comparison of spark and corona”, In: L. G. Christophorou, I. Sauers, Gaseous Dielectrics VI (1991), 553-562.
- [64] N. Sadeghi, H. Debontride, G. Turban, and M. C. Peignon, „Kinetics of Formation of sulfur dimers in pure SF₆ and SF₆-O₂ discharges“, Plasma Chem. and Plasma Proc., Vol.10, No.4 (1990), 553-569.
- [65] M. Piemontesi, and W. Zaengl, „Analysis of decomposition products of sulfur hexafluoride by spark discharges at different spark energies”, 9th Int. Symp. on High Voltage Engineering, No.2283 (1995), 1-4.
- [66] D. R. James, I. Sauers, G. D. Griffin, R. J. Van Brunt, J. K. Olthoff, K. L. Stricklett, F. Y. Chu, J. R. Robins, and H. D. Morrison, „Investigation of S₂F₁₀ production and mitigation in compressed SF₆-insulated power systems”, IEEE Electr. Insul. Magazine, Vol.9, No.3 (1993), 29-51.
- [67] C. Pradayrol, A. M. Casanovas, A. Hernoune, and J. Casanovas, „Spark decomposition of SF₆ and SF₆ + 50 % CF₄ mixtures”, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996), 1941-1951.
- [68] B. Belmadani, J. Casanovas, and A.M. Casanovas, „SF₆ decomposition under power arcs (chemical aspects)”, IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. 26 No. 6 (1991), 1177-1182.
- [69] M. Piemontesi, and L. Niemeyer, „Generation and decay of S₂O₂F₁₀ in SF₆ insulation”, 9th Int. Symp. on High Voltage Engineering, No.2284 (1995), 1-4.

- [70] I. Sauers, and S. M. Mahajan, „Detection of S_2F_{10} produced by a single-spark discharge in SF_6 ”, J. Appl. Phys. 74 (3) (1993), 2103-2105.
- [71] J. K. Olthoff, R. J. Van Brunt, J. T. Herron, and I. Sauers, „Detection of trace disulfur decafluoride in sulfur hexafluoride by gas chromatography/mass spectrometry”, Anal. Chem. 63 (1991), 726-732.
- [72] A. Belarbi, C. Pradayrol, J. Casanovas, and A. M. Casanovas, „Influence of discharge production conditions, gas pressure, current intensity and voltage type, on SF_6 dissociation under point-plane corona discharges”, J. Appl. Phys. 77 (4) (1995), 1398-1406.
- [73] K. Hadidi, and A. Goldman, „Current stability of negative corona discharges in SF_6 and delayed spark breakdown”, Gaseous Dielectrics VI (1991), 399-406.
- [74] Copel DVNT 033/88, Foto1, 1986.
- [75] T. M. Chan, F. Heil, D. Kopejtkova, P. O'Connell, J.-P. Taillebois und I. Welch, „Report on the second international survey on high voltage gas insulated substations (GIS) – service experience“, CIGRÉ, Report 23-102 (1998).
- [76] M. Held, M. Kurrat, F. Rickert, J.I. Baumbach, S.M.A. Segundo, O. Soppart und D. Klockow, „Versuchsaufbau zur Analyse von Zersetzungsprodukten im Isoliergas durch Teilentladungen“, Elektrizitätswirtschaft (1997), 290-293.
- [77] O. Soppart, „Einsatz der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zur Qualitätsbewertung von SF_6 in gasisolierten Schaltanlagen“, Dissertation Universität Dortmund (1998).
- [78] D. Briggs und M. P. Seah, „Practical Surface Analysis“, Wiley & Sons Ltd. England, 2nd Ed., Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (1990).
- [79] D. Briggs und M. P. Seah, „Practical Surface Analysis“, Wiley & Sons Ltd. England, 2nd Ed., Vol. 2, Ion and Neutral Spectroscopy (1992).

- [80] J. C. Rivière, „Surface Analysis“, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. B6 (1994), 23-115.
- [81] L. Reimer und G. Pfefferkorn, „Rasterelektronenmikroskopie“, Springer Verlag, Berlin, (1973).
- [82] P. F. Schmidt, „Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“, Kontakt & Studium Meßtechnik, Expert Verlag, Band 444, Expert (1994).
- [83] R. Klockenkämper, „Röntgenspektralanalyse am Rasterelektronenmikroskop–I. Energiedispersive Spektrometrie“, Analytiker-Taschenbuch Band 1, Springer Berlin (1980), 269-286.
- [84] R. Klockenkämper, „Röntgenspektralanalyse am Rasterelektronenmikroskop–II. Wellenlängendispersive Spektrometrie“, Analytiker-Taschenbuch Band 2, Springer Berlin (1981), 181-195.
- [85] E. P. Bertin, „Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis“, Plenum Press, New York-London, 2nd Ed., New York (1975).
- [86] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgreen und B. Lindberg, „ESCA: Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy“, Almqvist and Wiksells, Uppsala 1967.
- [87] R. Holm und S. Storp, „ESCA. Eine Methode zur Bestimmung von Elementen und ihren Bindungszuständen in der Oberfläche von Festkörpern“, Analytiker-Taschenbuch Band 4 (1984), 159-179.
- [88] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“, Perkin-Elmer Corp., Minnesota (USA) (1992).
- [89] M. Grasserbauer, H. J. Dudek und M. F. Ebel, „Angewandte Oberflächenanalyse“, Springer Berlin (1986).

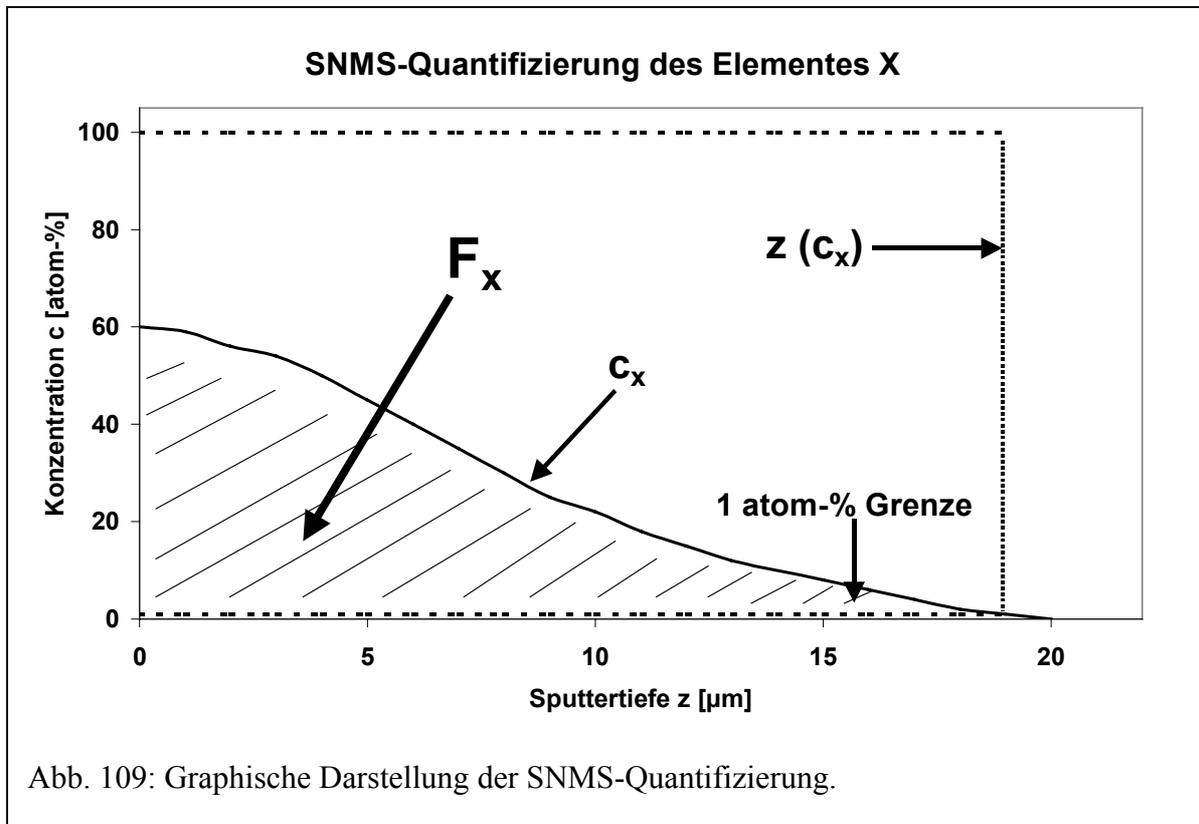
- [90] L. C. Feldmann und J. W. Mayer, „Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis“, PTR, New Jersey (1986).
- [91] H. W. Werner und R. P. H. Garten, „A comparative study of methods for thin-film and surface analysis“, Rep. Prog. Phys., Vol. 47 (1984), 221-344.
- [92] J. H. Scofield, „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV“, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (2) (1976), 129-137.
- [93] R. F. Reilman, A. Msezane und S. T. Manson, „Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules“, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (5) (1976), 389-394.
- [94] M. P. Seah und W. A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surface: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, Surf. Interface Anal. 1 (1) (1979), 2-11.
- [95] C. D. Wagner, L. E. Davies, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. h. Gale, „Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Surf. Int. Anal., Vol. 3, No. 5 (1981), 211-225.
- [96] Kratos Analytical „AXIS HS Operating Manual“, Kratos Analytical Ltd. (1992), Catalog Number 39-214.
- [97] H. Bubert und J. C. Rivière, „Electron Detection“, in: „Surface and Thin Film Analysis“ (eds. H. Bubert und H. Jenett), Wiley-VCH, Weinheim, (2002), 6-50.
- [98] R. Hamminger, G. Grathwohl und F. Thümmel, „Microanalytical investigation of sintered silicon carbide. Part 1. Bulk material and inclusions“, J. Mater. Sci. 18 (2) (1983), 353-364.
- [99] R. Hamminger, G. Grathwohl und F. Thümmel, „Microanalytical investigations of sintered silicon carbide. Part 2. Study of the grain boundaries of sintered SiC by high resolution Auger electron spectroscopy“, J. Mater. Sci. 18 (10) (1983), 3154-3160.

- [100] H. Oechsner und W. Gerhard, „A Method for Surface Analysis by Sputtered Neutrals“, Phys. Lett. Vol. A40, No. 3 (1972), 211-212.
- [101] H. Jenett, „Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie“, Nachr. Chem. Tech. Lab. 45 (1997), 510-516.
- [102] H. Jenett, „Sekundärneutralteilchen- Massenspektrometrie (Plasma-SNMS)“, Analytiker-Taschenbuch, Band 16 (1997), 43-117.
- [103] H. Oechsner, „Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) and its Application to Depth Profile and Interface Analysis“, Thin Film and Depth Profile Analysis, Topics Curr. Phys 37 (1984), 63-85.
- [104] H. Oechsner, „Secondary neutral mass spectrometry (SNMS)-recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction“, Int. J. Mass Spectr. Ion Proc., Vol. 143 (1995), 271-285.
- [105] W. Bock, M. Kopnarski und H. Oechsner, „On the dynamic range in depth profiling with electron-gas SNMS“, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997), 300-303.
- [106] R. Krimke, H. M. Urbassek und A. Wucher, „High-frequency electron-gas secondary neutral mass spectrometry: evaluation of transient effects“, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997), 1676-1682.
- [107] H. Jenett, V. D. Hodoroaba und H. Börner, „Positive and negative secondary ions in high-frequency sputtering mode (HFMS) of HF-plasma SNMS“, Proc. SIMS 11th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (1998), 685-688.
- [108] H. Börner, H. Jenett und V. D. Hodoroaba, „On matrix effects in HF-plasma SNMS analysis of sintered ceramic Ti-Al-(Si)-O“, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998), 590-591.

- [109] H. Jenett, X. Ai, V. D. Hodoroaba, I. Iga und L. M. Tao, „Low-energy BO and BO₂ emission from H₂BO₃ sputtered in a low-pressure high-frequency SNMS plasma“, Nucl. Instrum. Meth. B 155 (1999), 13-24.
- [110] H. Jenett und V. D. Hodoroaba, „On tertiary BO_x[±] ions in HF-plasma SNMS“, Fresenius J. Anal. Chem 361 (1998), 737-740.
- [111] K. Franzreb, A. Wucher und H. Oechsner, „Saturation and fragmentation in non resonant laser postionization of sputtered atoms and molecules“, Fresenius J. Anal. Chem. 341 (1991), 7-11.
- [112] H. Jenett und V. D. Hodoroaba, „Energy spectra of secondary neutrals obtained by means of the electrostatic energy filter of a commercial low-pressure HF-plasma secondary neutral mass spectrometer“, J. Vacuum Sci. Technol. A15 (1997), 3158-3162.
- [113] H. Jenett, M. Luczak und Oliver Desenne, „Plasma secondary-neutral and secondary-ion mass spectrometry investigations on ceramic / copper powder pellets“, Anal. Chim. Acta 297 (1994), 285-300.
- [114] C. Beyer, H. Jenett und D. Klockow, „Influence of Reactive SF_x Gases on Electrode Surfaces after Electrical Discharges under SF₆ Atmosphere“, IEEE Trans. Dielectr. And Electr. Insul., Vol. 7, No. 2 (2000), 234-240.
- [115] Handbook of Chemistry and Physics, 64th Ed., 1983-1984.
- [116] R. Kurte, C. Beyer, H. M. Heise und D. Klockow, „Application of infrared spectroscopy for monitoring gas insulated high voltage equipment: Electrode material-dependent SF₆-decomposition“, Anal. Bioanal. Chem. 373 (2002), 639-646.
- [117] R. Kurte, „Infrarot-spektrometrische Spurengasbestimmung in für elektrische Schaltanlagen verwendetem Schwefelhexafluorid“, Dissertation Universität Dortmund, 2002.

11. Anhang

SNMS-Quantifizierung



Nachfolgend soll gezeigt werden, inwieweit die Fläche F_x

$$F_x = \int_0^z c_x(z) dz \quad (44)$$

$c_x(z)$ = Konzentration (Molenbruch) des Elementes X in der Tiefe z

unter den Element-Tiefenprofilkurven in den Kapiteln 5 + 6 als Maß für die absolute Zahl an Analytatomen X

$$N_x = \int_0^t I_x \cdot D_x dt \quad (45)$$

und damit der benötigten Stoffmengen n_x genommen werden kann.

Nimmt man – die folgenden Betrachtungen formal vereinfachend (Diskussion s.u.) –

$c_x(z) = \text{konst.} = c_x$ an, wird

$$F_x = \int_0^z c_x dz = [z \cdot c_x]_0^z = z \cdot c_x \quad (46)$$

Die Stoffmenge n_x in einem gesputterten Volumen

$$V = z A = z \pi r^2 \quad (47)$$

ist

$$n_x = \frac{c_x \cdot z \cdot A \cdot \rho}{M} \quad (48)$$

und damit bereits

$$n_x = \frac{F_x \cdot A \cdot \rho}{M} \quad (49)$$

Als gesputterte Tiefen z wurden vereinfachend diejenigen verwendet, die am reinen Elektrodenmetall M gefunden worden waren (Diskussion s.u.).

Damit gilt:

$$z = \frac{j_p \cdot t \cdot Y_M}{e_0 \cdot N_M} \quad (50)$$

j_p = Ionenstromdichte; t = Zeit; Y_M = Sputterausbeute; N_M = Anzahl der M -Atome gesputtert innerhalb von z

Für die Anzahl N_M der Atome im gesputterten Metallvolumen gilt wiederum:

$$N_M = \frac{\rho_M \cdot N_A}{M_M} \quad (51)$$

N_A = Avogadrozahl

Mit (50) und (51) in (49) folgt :

$$n_x = \frac{c_x \cdot A \cdot \rho \cdot j_p \cdot t \cdot Y_M \cdot M_M}{M \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot e_0} = \frac{c_x \cdot A \cdot j_p \cdot t \cdot Y_M}{N_A \cdot e_0} \quad (52)$$

Für den Ionenfluß gilt

$$j_p = \frac{I_p}{A} \quad (53)$$

I_p = Ionenstrom

Mit (53) in (52) folgt:

$$n_x = \frac{c_x \cdot \pi \cdot r^2 \cdot I_p \cdot t \cdot Y}{N_A \cdot e_0 \cdot A} \quad (54)$$

mit $A = \pi r^2$ folgt:

$$n_x = \frac{c_x \cdot \pi \cdot r^2 \cdot I_p \cdot t \cdot Y}{N_A \cdot e_0 \cdot \pi \cdot r^2} = \frac{c_x \cdot I_p \cdot t \cdot Y}{N_A \cdot e_0} \quad (55)$$

Für den relativen Empfindlichkeitsfaktor $D_{ref,x}$ gilt

$$D_{ref,x} = \frac{I_{ref}}{I_x} \cdot \frac{c_x}{c_{ref}} \quad (56)$$

Somit gilt für c_x :

$$c_x = \frac{I_x \cdot c_{ref} \cdot D_{ref,x}}{I_{ref}} \quad (57)$$

Mit (57) in (55) folgt:

$$n_x = \frac{I_p \cdot t \cdot Y \cdot I_x \cdot c_{ref} \cdot D_{ref,x}}{N_A \cdot e_0 \cdot I_{ref}} \quad (58)$$

Mit

$$D_{ref,x} \equiv \frac{D_x}{D_{ref}} \quad (59)$$

folgt

$$n_x = \frac{I_p \cdot t \cdot Y \cdot I_x \cdot c_{ref} \cdot D_x}{N_A \cdot e_0 \cdot I_{ref}} \quad (60)$$

Für I_{ref} gilt:

$$I_{ref} = \frac{I_p \cdot c_{ref} \cdot Y \cdot D_{ref}}{e_0} \quad (61)$$

Mit (61) in (60) und $D_{ref} = 1$ folgt:

$$n_x = \frac{I_p \cdot t \cdot Y \cdot I_x \cdot c_{ref} \cdot D_x \cdot e_0}{N_A \cdot e_0 \cdot I_p \cdot c_{ref} \cdot Y \cdot D_{ref}} = \frac{I_x \cdot D_x \cdot t}{N_A} \quad (62)$$

Daraus ergibt sich:

$$n_x \cdot N_A = I_x \cdot D_x \cdot t \quad (63)$$

welches äquivalent zu (45) ist.

Zu den Vereinfachungen seien an dieser Stelle noch folgende Aspekte diskutiert:

1. Annahme das $c_x = \text{konst.}$

Das bedeutet, daß man aufgrund des unbekanntes Substanzgemisches in den technischen Proben vereinfachend davon ausgehen muß, daß es eine konstante Durchschnittskonzentration eines Fremdelementes X bis zu der Eindringtiefe z gibt. Das würde z.B. für F in Cu, 600 Funken bei 0,15 J/mol eine theoretische Fläche F_x von 7,02 anstatt der berechneten 10,53 ergeben, also ca. 50 % Abweichung.

2. Annahme $M = \text{Molmasse des reinen Metalls}$

Im realen Tiefenprofil ändert sich in jeder Tiefe die elementare Zusammensetzung des dortigen Substanzgemisches, also gibt es in jeder Tiefe eine andere Dichte an der jeder Stelle z im Festkörper, solange Fremdatome vorhanden sind. Es wurde daher nun vereinfachend angenommen, daß die Molmasse trotz Fremdelementanteil in der jeweiligen Eindringtiefe eines Fremdelementes der Molmasse des reinen Metalls entspricht. Das würde für das unter 1. diskutierte Beispiel bedeutet, daß die reale Durchschnittsdichte sich folgendermaßen zusammensetzen würde:

3,5 % die Dichte von CuF_2 mit 2,93 g/cm³ + 96,5 % die Dichte von Cu mit 8,92 g/cm³
 = 8,71 g/cm³ reale Dichte in der betrachteten Tiefe z, also 2,35 % Abweichung.

Diese Abweichungen können insbesondere bei höher konzentrierten dicken Schichten auch größer sein. Zusammen mit der unter 1. Beschriebenen Annahme, kann man so insgesamt auf mögliche Fehler von Faktor 1-2 kommen. Solche Ungenauigkeiten sind in der Festkörperanalytik durchaus gängig und sollen hier zeigen, daß die Bilanzierung (Kap. 7) in dieser Arbeit im Rahmen der als richtungsweisend für jedes Element abgeschätzt werden können, aber die angegebenen Werte nicht als absolut zu deuten sind.

Alle Vereinfachungen mußten für die Bilanzierung hier so angenommen werden, da es im Rahmen dieser Arbeit unmöglich war absolute Empfindlichkeitsfaktoren für S, F, O und C zu bestimmen.

Tabellen der absoluten Stoffmengen [μg] in den Elektroden

1. Teilentladungen

	S	F	O	C
1 Tag				
Cu	1,37	5,92	7,55	3,77
Al	0,29	1,94	0,55	0,76
Ag	1,08	1,14	12,03	6,49
W	1,43	2,82	17,37	9,30
WCu	0,33	4,61	4,62	4,03
3 Tage				
Cu	3,30	15,36	14,93	12,05
Al	0,42	2,76	3,28	2,34
Ag	3,01	34,97	16,23	22,25
W	1,36	8,96	22,56	7,87
WCu	1,26	2,95	15,93	11,26

2. Funkenentladungen

2.1 Funkenentladungen mit 0,15 J /Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	S in Cu	F in Cu	O in Cu	C in Cu
600	2,09	6,64	10,40	7,48
1200	5,90	19,31	17,90	18,30
1800	4,34	33,80	8,03	7,89
3000	4,24	55,55	33,58	17,08
6000	4,47	100,38	15,91	12,57
12000	1,87	148,80	38,03	39,46

Funkenanzahl	S in Al	F in Al	O in Al	C in Al
600	2,07	4,43	1,23	5,70
1200	2,23	4,37	0,73	3,47
1800	2,09	2,48	2,79	4,23
3000	1,96	13,55	1,60	1,59

Funkenanzahl	S in Ag	F in Ag	O in Ag	C in Ag
600	0,56	0,00	4,28	12,15
1200	10,15	4,29	7,75	23,17
1800	16,22	18,30	6,32	28,42
3000	30,48	111,18	25,29	57,44
6000	49,44	105,33	22,69	72,02
12000	70,34	233,73	187,89	146,24

Funkenanzahl	S in W	F in W	O in W	C in W
600	0,00	1,92	0,33	1,08
1200	0,00	1,60	0,18	0,83
1800	0,00	1,41	0,44	1,46
3000	0,00	1,13	0,18	0,53
6000	0,00	2,31	0,78	0,83
12000	0,00	0,95	0,34	0,46

Funkenanzahl	S in WCu	F in WCu	O in WCu	C in WCu
600	0,10	2,32	4,03	2,58
1200	0,10	2,24	4,50	2,07
1800	0,22	4,32	3,59	1,46
3000	0,13	7,49	2,62	1,53
6000	0,29	22,90	6,66	2,65
12000	0,77	32,47	11,11	2,83

2.2. Funkenentladungen mit 0,15 J /Funke und 300 kPa SF₆

Funkenanzahl	S in Cu	F in Cu	O in Cu	C in Cu
1200	2,83	12,50	6,03	0,37
3000	3,95	37,21	2,48	1,22
6000	2,50	54,85	8,47	0,91
12000	3,63	82,85	3,83	0,75

Funkenanzahl	S in Al	F in Al	O in Al	C in Al
600	1,61	4,44	5,85	3,71
1200	2,10	5,89	0,73	3,05
1800	2,03	5,54	2,54	4,94
3000	2,89	8,25	4,33	2,61

Funkenanzahl	S in Ag	F in Ag	O in Ag	C in Ag
1200	38,80	35,08	18,12	16,29
3000	72,73	121,59	49,76	63,15
6000	108,39	131,24	45,62	101,65
12000	258,85	193,48	82,53	163,72

2.3. Funkenentladungen mit 1 J /Funke und 250 kPa SF₆

Funkenanzahl	S in Cu	F in Cu	O in Cu	C in Cu
300	7,68	52,07	6,05	16,15
600	7,77	88,40	4,73	8,81
1200	8,31	128,25	4,41	4,56
3000	13,82	197,47	9,15	21,72

Funkenanzahl	S in Al	F in Al	O in Al	C in Al
300	11,09	17,88	0,62	2,44
600	11,33	33,42	1,10	2,14
1200	9,40	32,97	5,40	5,46
3000	18,97	40,50	2,43	4,69

Funkenanzahl	S in Ag	F in Ag	O in Ag	C in Ag
300	0,07	2,48	17,32	18,41
600	0,14	51,22	19,97	16,20
1200	0,04	41,94	22,01	29,98
3000	0,04	39,26	16,76	34,61

Beispielrechnungen zur Bilanzierung

Beispiel: Ag 3000 Funken bei 0,15 J/Funke und 250 kPa SF₆

a) Stoffmengenbilanzierung

1. Eindringtiefen [μm] ermittelt nach dem 1 atom-% Kriterium (s.o. Abb. 109):

S: 9,8; F: 18,8; O: 7,6; C: 8,9

2. Flächen F_x [atom-% $\cdot \mu\text{m}$] ermittelt mit Origin 5.0 Computerprogramm:

S: 41,04; F: 149,80; O: 34,08; C: 77,39

3. Berechnung des prozentualen Anteils p der Fläche F_x an der gesamten Sputterfläche für S nach Gl. 37:

$$p(\%) = \frac{41,04}{100 \cdot 9,8} \cdot 100 = 4,19$$

4. Bestimmung der gesamten Sputtermasse m_G [μg] nach Gl. 38:

$$m_G = 3,1416 \cdot 0,15\text{cm} \cdot 0,15\text{cm} \cdot 9,8 \cdot 10^{-4} \text{cm} \cdot 10,5\text{g} / \text{cm}^3 = 7,2736 \cdot 10^{-4} \text{g} = 727,36\mu\text{g}$$

5. Bestimmung der absoluten S-Masse m_S in der Probe nach Gl. 39:

$$m_S = \frac{4,19 \cdot 727,36\mu\text{g}}{100} = 30,48\mu\text{g}$$

6. Bestimmung der absoluten S-Stoffmenge n_S in der Probe nach Gl.40:

$$n_S = \frac{30,48\mu\text{g}}{32\mu\text{g} / \mu\text{mol}} = 0,95\mu\text{mol}$$

Auf gleichem Weg erhält man für F 5,85 μmol , für O 1,58 μmol und für C 4,79 μmol . Die „Summe Fest“ beträgt somit 13,17 μmol (vgl. Abb. 94a und 95a). Die entsprechenden Werte für „Summe Gas“ beim Vergleich in Abb. 95a stammen aus [117].

b) Energiebilanzierung für selbiges Beispiel

Mittels IR-Analyse [117] wurden bei diesem Experiment folgende Stoffmengen im Gas quantifiziert:

$$5,31 \cdot 10^{-8} \text{ mol SOF}_4; 3,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol SO}_2\text{F}_2; 6,44 \cdot 10^{-9} \text{ mol SF}_4; 1,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol SOF}_2$$

1. Berechnung von E_{Gas} für SOF_4 gemäß Gl.41:

$$\text{a) } \Delta H_{\text{diss}}(\text{SF}_6) = 1965610 \text{ J/mol} \cdot 5,306 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 0,104 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}_2) = 498000 \text{ J/mol} \cdot 0,5 \cdot 5,306 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 0,0132 \text{ J}$$

(Der Faktor 0,5 berücksichtigt die Bildung zweier O-Atome pro Dissoziation.)

$$\text{c) } \Delta H_b^0(\text{SOF}_4) = 954000 \text{ J/mol} \cdot 5,306 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 0,0506 \text{ J}$$

$$\text{d) } E_{\text{Gas}}(\text{SOF}_4) = 0,104 \text{ J} + 0,0132 \text{ J} - 0,0506 \text{ J} = 0,0666 \text{ J}$$

Auf gleichem Weg erhält man für

SO_2F_2 0,000487 J, für SF_4 0,00775 J und für SOF_2 0,1954 J.

Die Summe $E(\text{Gas})$ beträgt somit 0,2702 J (vgl. Abb. 105a).

2. Berechnung von E_{Fest} :

Die Stoffmengenberechnungen ergaben für

S 0,95 μmol , für F 5,85 μmol und für O 1,58 μmol (s.o.).

a) Für S gilt gemäß Gl.42:

$$E_{\text{S, fest}} = 1965610 \text{ J/mol} \cdot 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 1,87 \text{ J}$$

b) Für F gilt gemäß Gl.42:

$$E_{\text{F, fest}} = 1965610 \text{ J/mol} \cdot \frac{1}{6} \cdot (5,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol} - 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol}) = 1,61 \text{ J}$$

c) Für O gilt gemäß Gl.42:

$$E_{\text{O, fest}} = \frac{1}{2} \cdot 498000 \text{ J/mol} \cdot 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 0,39 \text{ J}$$

Die Summe $E(\text{Fest})$ beträgt somit 3,87 J (vgl. Abb. 105a).

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Claus Beyer
Geburtstag: 22. Juli 1970
Geburtsort: Dortmund

Schulausbildung

August 1977 – Juni 1981: Osterfeld-Grundschule, Unna-Mühlhausen
August 1981 – Juni 1990: Pestalozzi-Gymnasium, Unna

Wehrdienst

Juli 1990 – Juni 1991: Wehrdienst im niedersächsischen Luttmersen

Studium

Oktober 1991 – November 1995 Studium der Chemie an der Universität Dortmund
Januar 1996 – Oktober 1996 Diplomarbeit am *Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie*, Dortmund,
Abschluß: Diplomchemiker (Dipl.-Chem.)

Promotion

Januar 1997 – Dezember 2002 Anfertigung der Dissertation am
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund,
Abschluß: Dr. rer. nat.

Beruf

Mai 2000 – Januar 2003 Wissenschaftler am *Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie*, Dortmund,
1. Entwicklung eines neuen automatisierten Glimmentladungsmassenspektrometers (GD-MS) innerhalb des 5. EU-Rahmenprogramms;
2. Entwicklung und Analyse funktionalisierter Kohlefasern