

## Prozeßkontrolle und Qualitätsbeurteilung nitrierter und nitrocarburierter Oberflächenschichten mittels GDA

## Process Control and Quality Evaluation of Nitrified and Nitrocarburized Surface Layers by Means of a GDA

Michael Analytis, Spectruma-Analytik GmbH  
82229 Seefeld-Drößling

Michael Analytis, Spectruma-Analytik GmbH  
82229 Seefeld-Drößling

### Einleitung

Für die Prozesskontrolle und Qualitätsbeurteilung industrieller Werkstoffe aus Nitrier- und Nitrocarburier-Prozessen ist mittels der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) ein optimales Prüfverfahren entwickelt worden. Glimmentladungs-Analysatoren erfüllen heute alle Anforderungen eines Gerätes für die Routine-Analytik: quantifizierte Messungen von N und C in der Oberflächenschicht, kurze Mess- und Auswertzeit, einfache Handhabung im Schichtbetrieb, Einsatz für Online-Kontrolle im Produktionsbetrieb, Einsatz für Spezialuntersuchungen bei der Bestimmung erforderlicher Prozessparameter.

Glimmentladungs-Analysatoren moderner Konzeption gewährleisten die schnellstmögliche Kontrolle behandelte Bauteiloberflächen. Der Aufbau einzelner Schichten wie auch komplexe Beschichtungen werden für die Qualitätskontrolle vollchemisch untersucht, graphisch in Form von Tiefenprofilen dargestellt, numerisch und graphisch für Kontrollen und Vergleiche untereinander archiviert, nach frei wählbaren Kriterien wie Gewichtsprozent, Atomprozent und Massenbelegung charakterisiert und in Phasenbeziehungen berechnet.

In einer kurzen Darstellung werden eine moderne Messgerätekonfiguration sowie das Messverfahren und an ausführlichen Beispielen der Nitrier- und Nitrocarburier-technik aus der Praxis die Analyse von Tiefenprofilen, Diffusions- und Zwischenschichten vorgestellt.

Aufgrund der kurzen Messdauer für Durchschnittsanalysen eignen sich diese Analysatoren besonders für den Einsatz in den Bereichen der Schichtentwicklung, der Qualitätssicherung und der produktionsbegleitenden Analytik. Die GDOES ist ein lateral integrierendes Verfahren, das eine sehr gute Tiefenauflösung aufweist und wegen der hohen Zerstäubungsgeschwindigkeit für die Analyse von technischen Schichten prädestiniert ist.

### Warum Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse

In der deutschen Industrie steigt die Wettbewerbsfähigkeit zunehmend mit der Oberflächenveredelung von Halbfertig- und Fertigprodukte, da die Eigenschaften eines Werk-

### Introduction

An optimum testing procedure has been developed using glow discharge spectroscopy (GDOES) for the process control and quality evaluation of industrial materials arising from nitrification and nitrocarburization processes. Glow discharge analyzers meet all of the requirements of a device today for routine analysis: Quantified measurements of N and C in the surface layer, short measurement and evaluation times, simple handling in shifts, application for on-line inspection in production mode, application for special investigations when determining the required process parameters.

Glow discharge analyzers with a modern design ensure the quickest possible inspection of component surfaces that have been treated. The structure of individual layers, as well as complex layers, are fully investigated on a chemical basis, graphically presented in the form of depth profiles, numerically and graphically archived for inspections and comparisons among each other, characterized according to freely-selected criteria such as percent by weight, atomic percentage and grouping by mass and calculated in phase relationships for quality inspection.

A modern measurement-device configuration, as well as the measurement procedure and the analysis of depth profiles, diffusion and intermediate layers with comprehensive examples of nitrification and nitrocarburization techniques from practice, is introduced in a short presentation.

These analyzers are particularly suited for use in the areas of layer development, quality assurance and analysis during production due to the short measurement time for average analyses. GDOES is a procedure that can be integrated laterally, which has very good depth resolution and which is predestined for the analysis of technical layers because of the high atomizing speed.

### Why Surface and Depth-Profile Analysis?

In German industry, competitive capability increasingly grows with the surface refinement of semi-finished and finished products,

stoffes heute in vielen Fällen nicht mehr ausschließlich durch seine integrale Zusammensetzung sondern auch durch die Beschaffenheit seiner Oberflächen definiert sind. Die allgemeine Grundlagenforschung im Hochschulwie im industriellen Bereich hat modernste analytische Geräte entwickelt, um die zukunftsweisenden Oberflächentechnologien abzusichern. Langfristiges Ziel dieser Strategie sind die Wahrung und der Ausbau von Wettbewerbsvorteilen an den internationalen Märkten. Die Qualitätssicherung und -zertifizierung der allseits eingesetzten Grundwerkstoffe tritt zunehmend zurück, die exakte Zertifizierung der Oberflächeneigenschaften gewinnt überaus rasch an Bedeutung.

**Z**ahlreiche analytische Verfahren auf chemischer, chemophysikalischer und physikalischer Basis haben weite Räume für Analysenmethoden bei Prozessentwicklungen, Produktionskontrolle, Qualitätssicherung, Qualitätszertifizierung und Fehleranalytik eröffnet. Das Potential konnte bislang jedoch im wesentlichen nur von der Großindustrie und im Forschungsverbund genutzt werden, weil bei vielen Analysensystemen die Anschaffungskosten und die Kosten für hochqualifiziertes Personal eine wirtschaftliche Barriere für die klein- und mittelständische Industrie bildeten. Den Zugang für diese Unternehmensgruppe, insbesondere auch Dienstleistungsunternehmen, zu moderner Kontrolle verschiedener Oberflächen, wie z.B. Dünnschichten, Randschichten, Zwischenschichten, Diffusionschichten, Hartstoffschichten oder Sandwichschichten wird durch Glimmentladungsspektrometrie ermöglicht.

In über 20jährigem Einsatz und ständiger Anpassung an die industriellen Erfordernisse ist diese Technik zu einem Routineverfahren ausgereift, das die Exklusivität früherer Jahre abgelegt hat und in modernen, industriekonformen Geräten die grundlegenden Anforderungen erfüllt und weiteren Entwicklung für die Oberflächenanalytik Raum läßt.

Die Glimmentladungsspektrometrie wird heute routinemäßig in der Rohmetallerzeugung aller Metalle und Legierungen eingesetzt. In der Oberflächenanalytik hat sie sich zu einem festen Standardverfahren etabliert. Die Messtechnik erlaubt Oberflächen- und Schichtuntersuchungen in einem Bereich von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Mikrometern. Die vollchemische Analytik der Produktoberfläche bringt quantitative, tiefenabhängige Aussagen über die chemische Zusammensetzung, Schichtdicke und Massenbelegung für alle Elemente von Wasserstoff bis zum Uran. Anwendungsfelder liegen z.B. in der Optimierung von Prozessabläufen, schneller Chargenkontrolle und Produktzertifizierung beim Verzinken, Galvanisieren, Metallisieren, Phosphatieren, Plasmabeschichten und bei Reinigungsvorgängen.

because the characteristics of a material are no longer solely defined by its integral composition in many cases today, but also by the nature of its surfaces. General fundamental research at universities and in industry has developed very modern analytical equipment to cover the future-oriented surface technologies. The long-term goal of this strategy is the protection and expansion of competitive advantages in the international markets. The quality assurance and certification of the basic materials that are generally used are increasingly subsiding; the precise certification of the surface characteristics is very quickly gaining in significance.

A multitude of analytical procedures based on chemistry, physical chemistry and physics have opened up broad areas for analytical methods in Process development, Production control, Quality assurance, Quality certification and Error analysis.

**T**he potential was essentially only able to be exploited in large-scale industry and in joint research ventures up to now, however, because the procurement costs and the costs for highly-qualified personnel formed an economic barrier for small and medium-sized industrial companies in the case of a many analytical systems. Access for this group of companies, especially service companies, to modern inspection of various surfaces such as, for example, Thin layers, Boundary layers, Intermediate layers, Diffusion layers, Hard material layers or Sandwich layers is made possible with glow discharge spectrometry.

In over 20 years of use and continual adaptation to industrial requirements, this technology has matured into a routine procedure that has shed the exclusivity of earlier years and that meets the fundamental requirements in modern devices appropriate for industry and leaves room for further development of surface analysis.

Glow discharge spectrometry is used routinely today in raw metal production for all metals and alloys. It has established itself as a permanent, standard procedure in surface analysis. The measurement technique permits surface and layer investigations in a range of a few nanometers up to a few hundred micrometers. The full chemical analysis of the product surface provides quantitative, depth-dependent information on the Chemical composition, Layer thickness and Grouping by mass for all of the elements from hydrogen to uranium. Areas of application are in, for example, the optimization of process sequences, quick batch inspection and product certification in Zinc coating, Galvanization, Metal coating, Phosphatizing, Plasma coating and in Cleaning procedures.

The analytical technique has been accepted in the following areas due to its flexibility up to now in numerous laboratories:

Die Analysetechnik hat aufgrund ihrer Flexibilität bislang in zahlreichen Labors Eingang gefunden:

LABORS	ZWEIG
Zentrallabors	Rohmetallerzeugung (Gießereien)
Prüf- und Testlabors	Fahrzeugbau
Forschungslabors	Maschinenbau
'at line' Kontrolle	Flugzeugbau
Schnelllabors	Walzwerken
	Härtereien
	Elektroindustrie
	Materialprüfämtern
	Instituten

Das Messverfahren bietet sich in der produktionsbegleitenden Routineanalytik wie in der Forschung durch seine elementaren Vorteile sowohl unter betriebswirtschaftlichen wie auch messtechnischen Aspekten an:

#### Betriebswirtschaftlich

- Kostengünstige Anschaffung
- Sehr geringe Betriebskosten
- Sehr geringe Analysenkosten
- Hohe Kostenersparnis durch Einschränkung oder Wegfall anderer kostenintensiver analytischer Verfahren wie Nasschemie (ICP), Massenspektroskopie, Metallographie, röntgenographische Verfahren
- Modulare Bausysteme für Erweiterungen der Leistungen
- Bedienung durch angeleitetes Personal

#### Messtechnisch

- Einfache Handhabung
- Vollchemische Analysen für Grundmaterial und Beschichtungen
- Anwenderfreundliche Programmflexibilität
- Weitgehende Wartungsfreiheit
- Überdurchschnittliche Langzeitstabilität
- Relative Standardabweichungen (RSD) zwischen 0,05-1%
- Simultane Analyse von bis zu 63 Elementen
- Extrem kurze Messzeiten in der Schnellanalyse (30-60 sec)
- Hohe Präzision in der Routine-Analyse
- Sehr niedriger Kalibrationsproben-/Rekalibrationsproben-Verbrauch

#### Grundlagen der GDOES - Tiefenprofilanalyse.

Der grundlegende Prozess, der GDOES - Tiefenprofilanalyse ist das Prinzip der Kathodenzerstäubung durch ein Argon Glimmentladungsplasma, das man durch eine spezielle geometrische Anordnung des Entladungsraumes (Glimmentladungslampe) erreicht. Dabei werden positiv geladene Argonionen, aufgrund des elektrischen Feldes, auf die Probenoberfläche beschleunigt. Beim Aufschlag auf die

LABORATORIES	BRANCH
Central laboratories	Raw metal production (foundries)
Inspection and testing laboratories	Vehicle construction
Research laboratories	Mechanical engineering
"At-line" inspection	Aircraft construction
Quick-process laboratories	Rolling mills
	Hardening shops
	Electrical industry
	Material-testing offices Institutes

The measurement procedure suggests itself in routine analysis accompanying production, as well as in research, because of its elementary advantages both from the business point of view, as well as from the measurement-related point of view:

#### Business

- Procurement at a reasonable price
- Very low operating costs
- Very low analysis costs
- High cost savings because of the limitation or elimination of other, more costly analysis such as wet chemistry (ICP), mass spectroscopy, metalloscopy, radioscopy procedures
- Modular construction systems for expansion of the services
- Operation by personnel familiarized with the process

#### Measurement-related

- Simple handling
- Full chemical analyses for base material and coatings
- User-friendly program flexibility
- Maintenance free to a great extent
- Above-average long-term stability
- Relative standard deviations (RSD) between 0.05-1%
- Simultaneous analysis of up to 63 elements
- Extremely short measurement times in the quick analysis (30-60 sec.)
- High precision in the routine analysis
- Very low consumption of calibration samples/supp. calibration samples

#### Fundamentals of GDOS - Depth Profile Analysis.

The fundamental process in the GDOES depth-profile analysis is the principle of cathode atomization through an argon glow discharge plasma, which is achieved with a special geometric arrangement of the discharge space (glow discharge lamp). Argon ions with a positive charge are accelerated onto the sample surface in the process due to the electric field.

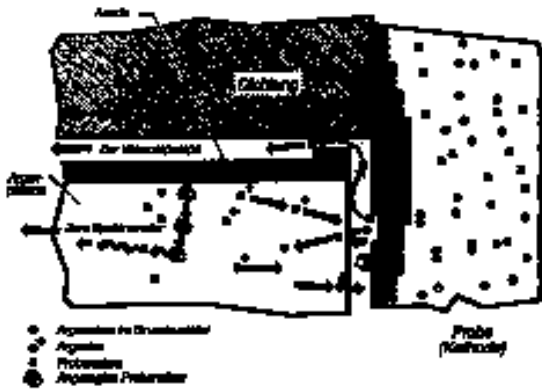


Abbildung 1  
Illustration 1

Probenoberfläche werden hierbei durch kinetische Prozesse Probenatome herausgeschlagen.

Analysiert wird dabei eine, in der Regel, kreisrunde Probenoberfläche mit einem wahlweisen Durchmesser von 1mm bis 8mm. Durch die Kathodenzerstäubung entsteht ein immer tiefer werdender Krater, wobei im Idealfall planparallel zur Probenoberfläche, Schicht für Schicht, abgetragen wird. Das entsprechende Kraterprofil ist sowohl von den Entladungsbedingungen als auch von der Probe selbst abhängig. Die Erosionsgeschwindigkeit ist dabei eine Funktion der Entladungsbedingungen und der Elementzusammensetzung in der Probe. Die herausgeschlagenen Probenatome diffundieren in den Entladungsraum und werden darin angeregt. Dabei emittieren die verschiedenen Elemente in ihrer Atomart charakteristische Strahlung. Diese Strahlung gelangt nun über eine Optik in ein Vakuum-Gitter Spektrometer. Dort wird die Strahlung an dem Gitter spektral zerlegt und die einzelnen Strahlungsanteile, elementabhängig, an genau definierten Orten mit Hilfe von Photomultipliern gemessen. Die Intensität die an den Photomultipliern gemessen wird, ist dabei in etwa proportional zum Elementgehalt in der Probe. Die genauen Zusammenhänge können in [1] studiert werden. Eine simultane Messung aller Photomultiplier gewährleistet, daß alle Elemente pro Tiefenabschnitt erfasst werden können. Die Abtastfrequenz aller Empfangskanäle liegt bei ca. 1kHz, was bei einer Messung von 30 Elementen eine Summenabtastrate von 30 kHz bedeutet. Eine für diesen Zweck speziell entwickelte Elektronik sorgt dafür, daß mit geeigneter Software, Tiefenprofile schnell mit allen relevanten Daten aufgenommen und ausgewertet werden können. Den prinzipiellen Aufbau ein GDOES-System zeigt Abbildung 2.

Durch jahrelange Forschungsaktivitäten konnte ein mathematisches Modell erstellt werden [1], mit dessen Hilfe man nun in der Lage ist, ein Tiefenprofil vollquantitativ d.h. bezüglich der Tiefe und Elementkonzentration, zu errechnen.

Sample ions are knocked out at the impact on the sample surface here because of kinetic processes.

A sample surface that is circular as a rule with the choice of a diameter of 1 mm to 8 mm is analyzed in the process. A crater that becomes deeper and deeper arises because of the cathode atomization; in the ideal case, removal is done in a plane-parallel orientation to the sample surface, layer by layer. The corresponding crater profile is dependent both on the discharge conditions and on the sample itself. The erosion speed is a function of the discharge conditions and of the composition of elements in the sample in the process. The sample atoms that are knocked out diffuse in the discharge space are excited in it. The various elements emit radiation characteristic to their type of atom in the process. This radiation goes via an optical system into a vacuum grating spectrometer. The radiation is spectrally dispersed there at the grating, and the individual radiation portions, dependent on the element, are measured at precisely-defined locations with the aid of photomultipliers. The intensity that is measured at the photomultipliers is roughly proportional to the element content in the sample. The precise relationships can be studied in [1]. A simultaneous measurement of all of the photomultipliers ensures that all of the elements are able to be recorded for each depth section. The sampling frequency of all of the reception channels is at approx. 1 kHz, which means a total sampling rate of 30 kHz for a measurement of 30 elements. An electronic system specially developed for this purpose sees to it that, with suitable software, depth profiles can be quickly recorded and evaluated with all of the relevant data. Illustration 2 shows the principle structure of a GDOES system 2.

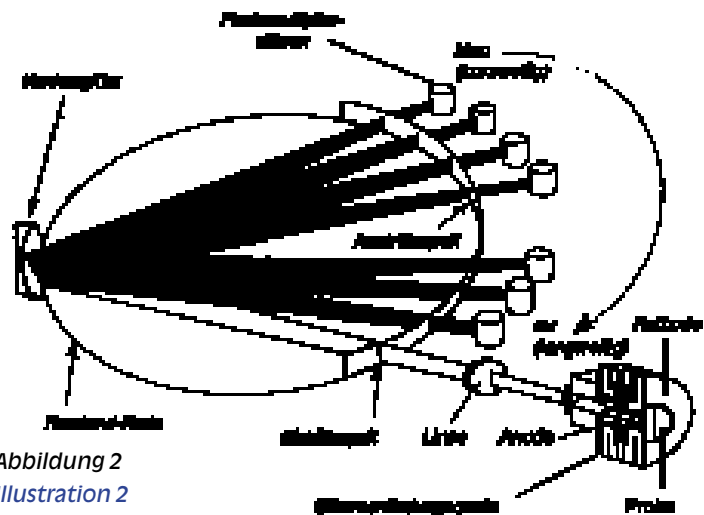
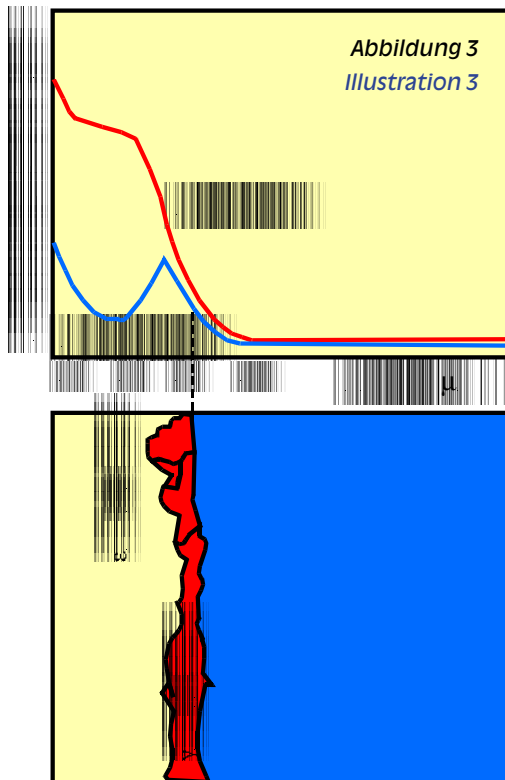


Abbildung 2  
Illustration 2

A mathematical model [1] was able to be created through years of research activities; with the aid of this, one is now in a position to work out a depth profile in a fully quantitative way, i.e. with regard to the depth and the concentration of elements.

## Quantitative Konzentrations-Tiefenprofil-Analyse an einem Beispiel aus der nitrier/nitrocarburierten Randschichtbehandlung.

Die GDOES-Spektroskopie hat mit der quantitativen Tiefenprofil-Analytik im Bereich der Entwicklung von Oberflächenbeschichtungen, der Qualitätssicherung und der produktionsbegleitenden Analytik weite Verbreitung gefunden. Die applikative Spanne umfaßt dabei unter anderem oberflächenveredelte Werkstoffe wie elektrolytisch- oder feuerverzinkte Stahlbleche [3], nitrocarburierte und boriierte Stähle [4,5] und Ti(C,N)-beschichtete Werkzeugstähle [6].



Bei dem Beispiel der nitrierten Probe soll die Verbindungsschichtdicke festgestellt werden. dabei läßt sich aus vielen Untersuchungen [7] folgender Zusammenhang zwischen Tiefenprofil und Verbindungsschichtdicke ableiten. Abbildung 3 zeigt die Gegenüberstellung eines GDOES - Tiefenprofilprofiles und eines metallographischen Querschliffes. Es läßt sich aus dem Wendepunkt der Stickstoffkurve die Schichtdicke bestimmen, die wie in diesem Falle ca. 8  $\mu\text{m}$  beträgt.

Der entscheidende Vorteil der GDOES-Analyse gegenüber dem Querschliff ist nun, daß die Aussage über die Verbindungsschichtdicke in etwa 3 min vorliegt, wohingegen man ca. 40 Minuten benötigt um einen metallographischen Querschliff zu präparieren und auszuwerten.

Die GDOES-Analyse beinhaltet aber nicht nur die Information der Verbindungsschichtdicke, sondern bestimmt zusätzlich während der

## Quantitative Depth Profile Concentration Analysis with an Example from the Treatment of Nitrified/Nitrocarburized Boundary Layers.

GDOES spectroscopy has been broadly used with the quantitative depth-profile analysis in the area of the development of surface coatings, quality assurance and analysis accompanying production. The range of applications here includes, among other things, materials with a refined surface such as steel sheets subjected to electrolytic or hot-dip galvanization [3], nitrocarburized and boron-treated steel types [4, 5] and Ti (C, N)-coated tool steel [6].

The thickness of the connecting layer is to be determined for the example of the nitrified sample. The following relationship between the depth profile and the thickness of the connecting layer can be derived from a high number of investigations [7]. Illustration 3 shows the comparison of a GDOES depth profile and a metallographic cross-section. The layer thickness, which is approx. 8  $\mu\text{m}$  in this case, can be determined from the reversal point of the nitrogen curve.

The crucial advantage of the GDOES analysis via-a-vis the cross-section is that the information on the thickness of the connecting layer is available in around 3 min.; in contrast, approx. 40 minutes are needed to prepare and evaluate a metallographic cross-section.

The GDOES analysis doesn't just involve information on the thickness of the connecting layer, though, but instead additionally determines the mass proportions (content) of all of the elements in the connecting and diffusion layer during the measurement.

Illustration 4 shows a GDOES depth profile of a nitrocarburized engine component. The connecting layer, which consists of  $\epsilon$  and  $\gamma$  nitrides, has a concentration of approx. 8% by weight of nitrogen and a depth of approx. 11  $\mu\text{m}$  (reversal point of the N curve).

Carbon enrichment with 2% by weight, which is typical for nitrocarburization, can be recognized at a depth of 9.5  $\mu\text{m}$  between the connecting layer and the diffusion layer.

A small GDOES spectrometer (GDA-150) could be used for process control. This device is in a position to record the nitrogen progression with the necessary measurement precision. Samples could be removed and measured in suitable time intervals via an access line (chute), for example, from the process furnace. One is now in a position to provide supplemental regulation for the furnace in accordance with the set requirements, or to interrupt the process if the desired characteristics have been achieved, because of the quick transmission of the results. Operation of the furnace that is significantly more economical results from this.

As a final example, Illustration 5 shows a nitrified sample that has also been oxidized after the nitrification (NIOX).

Messung die Massenanteile (Gehalte) aller Elemente in der Verbindungs- und Diffusionschicht

Abbildung 4 zeigt ein GDOES-Tiefenprofil eines nitrocarburierten Motorenbauteiles. Die Verbindungsschicht, welche aus  $\epsilon$  und  $\gamma$ -Nitriden besteht, weist eine Konzentration von ca. 8 Gew.-% Stickstoff und eine Tiefe von ca. 11  $\mu\text{m}$  auf (Wendepunkt der N-Kurve).

Zwischen Verbindungs- und Diffusionschicht läßt sich eine für Nitrocarbrierung typische Kohlenstoffanreicherung mit 2 Gew.-% in einer Tiefe von 9,5  $\mu\text{m}$  erkennen.

Zur Prozesskontrolle könnte ein kleines GDOES-Spektrometer (GDA-150) eingesetzt werden. Dieses Gerät ist in der Lage, bei der notwendigen Messgenauigkeit, den Stickstoffverlauf aufzuzeichnen. Aus dem Prozessofen könnte man z.B über einen Zugang (Rutsche) in geeigneten Zeitintervallen Proben entnehmen und messen. Durch die schnelle Ergebnisübermittlung ist man nun in der Lage den Ofen gemäß den gesetzten Forderungen nachzuregulieren, bzw. den Prozess abzubrechen, falls die gewünschten Eigenschaften erreicht wurden. Daraus ergibt sich ein deutlich wirtschaftlicherer Betrieb des Ofens.

Als letztes Beispiel zeigt Abbildung 5 eine nitrierte Probe, welche nach dem Nitrieren noch oxidiert wurde (NIOX).

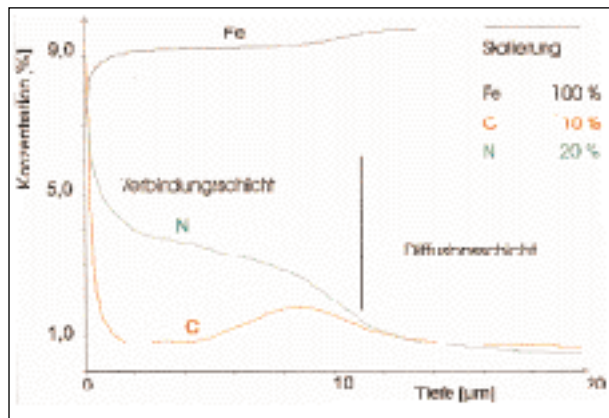


Abbildung 4  
Illustration 4

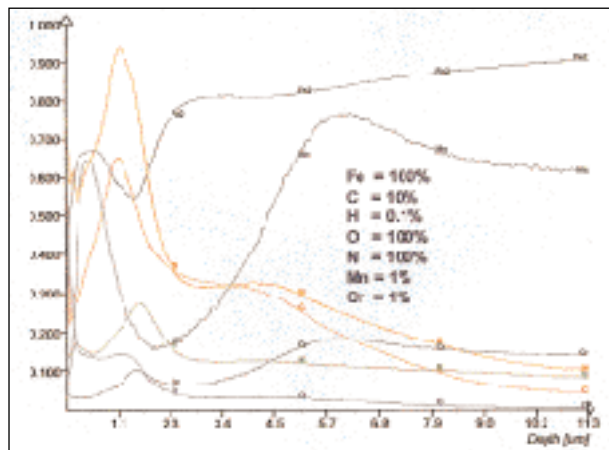


Abbildung 5  
Illustration 5

## Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag zeigt, daß GDOES aufgrund ihrer kurzen Messdauer für Tiefenprofilanalysen besonders für den Einsatz in den Bereichen der Schichtentwicklung, der Qualitätssicherung und der produktionsbegleitenden Analytik, geeignet ist. Die GDOES ist ein lateral integriertes Verfahren, das eine hohe Tiefenauflösung aufweist und das wegen der hohen Zerstäubungsrate für die Analyse von technischen Schichten besonders geeignet ist. Die Tatsache einer einfach durchzuführenden Quantifizierung der Messergebnisse, sowie die Flexibilität bei der Analyse unterschiedlichster Proben, verschafft der GDOES den Einsatz in den vielfältigen Anwendungsgebieten auf dem zukunftsweisenden Sektor der thermochemischen Behandlungen sowie den Oberflächentechnologien.

### Literaturverzeichnis:

- [1] Bengtson. A.: *Spectrochim. Acta Vol 49B*, 1994, No.4., 411-429
- [2] Bengtson. *private Mitteilungen*
- [3] Angeli, J., Kaltenbrunner, T.: *Fresenius Journal of Anal. Chem.*, 341, 1991, 140-144
- [4] Burger, W.: *Tagungsband: Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie, Forschungszentrum Jülich*, 1990, 174-188
- [5] Rose, E., Mayr, P.: *Härtereitechnische Mitteilungen* 41, 1986, 127-132
- [6] Rose, E., Mayr, P.: *Microchim. Acta I*, 1989, 197-212
- [7] Bodenhausen, R., Reichert, P.: *Tagungsband, Parxis der Wärmebehandlung Status Quo 1995*, 1995, 101-112

## Summary

The article at hand shows that GDOES is particularly suited for use in the areas of layer development, quality assurance and analysis accompanying production because of its short measurement period for depth-profile analyses. GDOES is a procedure that is laterally integrated, that has a high depth resolution and that is particularly suited for the analysis of technical layers because of the high atomization rate. The fact that the measurement results can be easily quantified, as well as the flexibility in analyzing the most diverse samples, makes it possible to use GDOES in diverse application areas in the future-oriented sector of thermo-chemical treatments and surface technologies.

### Bibliography:

- [1] Bengtson. A.: *Spectrochim. Acta Vol 49B*, 1994, No.4., 411-429
- [2] Bengtson. *Private announcements.*
- [3] Angeli, J., Kaltenbrunner, T.: *Fresenius Journal of Anal. Chem.*, 341, 1991, 140-144
- [4] Burger, W.: *Tagungsband: Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie, Forschungszentrum Jülich*, 1990, 174-188
- [5] Rose, E., Mayr, P.: *Härtereitechnische Mitteilungen* 41, 1986, 127-132
- [6] Rose, E., Mayr, P.: *Microchim. Acta I*, 1989, 197-212
- [7] Bodenhausen, R., Reichert, P.: *Tagungsband, Parxis der Wärmebehandlung Status Quo 1995*, 1995, 101-112

INFO: 411