

Ergebnisdarstellung rev. 1
vom 09. 08. 2006

Laborvergleichsstudie RV2006-01

nanoAnalytics GmbH
Heisenbergstraße 11
48149 Münster
Tel.: 0251.53406.300
Fax: 0251.53406.310
Email: info@nanoanalytics.de

Verfasser
Martin Bühner

Freigegeben durch
Dr. Andreas Schäfer



Wir sind ein nach ISO 17025
für die in der Akkreditierungs-
urkunde benannten Verfahren
akkreditiertes Prüflabor



Unser QM-System
ist zertifiziert nach
ISO 9001

Fragestellung

In dieser EDX-Laborvergleichsstudie wurden an verschiedene Laboratorien polierte Edelstahlproben geschickt. Die Quantifizierungsergebnisse ermöglichen jedem Teilnehmer, die eigenen Ergebnisse mit EDX-Geräten verschiedener Hersteller in anderen Laboratorien zu vergleichen.

Zusammenfassung

Das Ergebnis dieser Laborvergleichsstudie zeigt insgesamt eine erfreulich gute Übereinstimmung der EDX Messergebnisse mit den vorhandenen Referenzdaten bezüglich der zu identifizierenden Hauptelemente (Konzentration > 1%). Deutliche Abweichungen gibt es hingegen bei den Elementen welche in geringerer Konzentration vorliegen bzw. nachgewiesen wurden.

Aus den Ergebnissen aller EDX-Quantifizierungen folgt eine mittlere Standardabweichung der Analysen von etwas über einem halben Massenprozent (ca. 0,6%) sowie eine maximale von 0,8%.

Probenmaterial und Präparation

Der für die Untersuchungen ausgewählte austenitische Edelstahl-Schweißdraht trägt die Materialbezeichnung 1.4455 und hat nach zwei im Internet verfügbaren Quellen^{1,2} neben Eisen folgende Sollzusammensetzung in Massenprozent.

Tabelle 1 - Sollzusammensetzung der Stahlprobe nach im Internet verfügbaren Quellen^{1,2} (in Prozent)

<i>Element</i>	<i>Konzentration¹ (%)</i>	<i>Konzentration² (%)</i>	<i>Konzentration² (%)</i>
Kohlenstoff	max. 0,03	max. 0,04	0,03
Silizium	max. 0,95	max. 0,5	0,5
Mangan	6,10 bis 8,90	6,0	7,5
Phosphor	max. 0,035		
Schwefel	max. 0,020		
Chrom	18,20 bis 21,30	20,0	20,5
Molybdän	2,60 bis 3,40	3,0	3,0
Nickel	14,20 bis 16,30	16,5	15,5
Stickstoff	0,12 bis 0,20	0,18	0,18

Je nach Quelle¹ sollen Elemente wie Vanadium, Wolfram, Titan, Kupfer, Aluminium, Niob und Bor nicht vorhanden sein bzw. es wird keine Aussage hierüber getroffen. Alternativ wird auch die Bezeichnung X2CrNiMnMoN20-16 genannt.

¹ <http://www.metallograf.de/werkstoffkartei/4455/4455.htm>

² http://btw-de.pconnect.net/br_thyssen/produkte/hb2002_ger.pdf

Weder die Werkstoffbezeichnung noch die in der Probe vorhandenen Elemente waren den Teilnehmern vor der Messung bekannt. Sie wussten lediglich, dass es sich um ein Stück geschliffenen und polierten rostfreien Edelstahls handelt. Eventuell nachweisbare Mengen an Kohlenstoff sollten bei der Quantifizierung außer Acht gelassen werden. Die Wahl der Messparameter wie Beschleunigungsspannung, Messzeit oder Größe des Analysenflecks wurden vollständig den Teilnehmern überlassen. Die Vorgabe lautete lediglich, an drei verschiedenen Positionen EDX-Spektren aufzunehmen und das Quantifizierungsergebnis bekannt zu geben.

Alle an die Teilnehmer verschickten Proben wurden aus *einem* Draht gewonnen, zur Politur auf demselben Probenhalter montiert und parallel in einem Arbeitsgang präpariert.

Verwendete Geräte und Messbedingungen

Die Wahl der Messbedingungen war jedem Teilnehmer selbst überlassen³.

- Die Messzeit variierte zwischen 73 s (lifetime) und 500 s (lifetime)
- Die verwendeten Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 15 und 25 kV
- Die genutzten EDX-Spektrometer waren von den Herstellern (in alphabetischer Reihenfolge)
 - o Bruker (Röntec)
 - o EDAX
 - o KeveX
 - o Noran
 - o Oxford

³ Die angegebenen Werte stammen aus den freiwilligen Angaben der Teilnehmer. Allerdings liegen nicht alle Angaben vor.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Alle zwölf Teilnehmer haben folgende Elemente identifiziert und quantifiziert.

- Eisen
- Chrom
- Nickel
- Silizium

Ein Teil der Laboratorien gab zusätzlich die Konzentrationen weiterer Elemente an.

- Mangan (11 von 12 Teilnehmern)
- Molybdän (11 von 12 Teilnehmern)
- Vanadium (7 von 12 Teilnehmern)
- Aluminium⁴ (3 von 12 Teilnehmern)
- Wismut (1 von 12 Teilnehmern)
- Schwefel (1 von 12 Teilnehmern)

Darüber hinaus merkten einige Teilnehmer an, es gebe noch Hinweise auf folgende Spurenelemente, die jedoch nicht mehr quantifizierbar wären.

- Kupfer (2 von 12 Teilnehmern)
- Phosphor (1 von 12 Teilnehmern)

⁴ Von einem Teilnehmer wurde angemerkt, dass Aluminium ein Präparationsartefakt sein könnte, so dass er die Ergebnisse sowohl unter Berücksichtigung von Aluminium als auch ohne ausgewertet hat. Hier wurden die Ergebnisse *mit* Aluminium verwendet.

Tabelle 2 gibt die Quantifizierungsergebnisse der einzelnen Teilnehmer in Massenprozent wieder⁵.

Tabelle 2 – Quantifizierungsergebnisse in Massenprozent

Teilnehmer	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	Al	S	Bi
000	51,6	21,4	16,1	7,5	2,8	0,4	0,14			
001	52,0	21,0	16,0	7,5	2,8	0,5	0,15			
002	52,1	20,7	16,3	7,4	2,7	0,8				
003	51,8	21,3	16,8	7,6	2,2	0,2	0,19			
004	52,6	19,9	16,8	7,5	2,8	0,5				
005	53,2	20,3	16,1	7,5	2,6	0,4	0,02			
006	52,3	21,4	15,5	7,9	2,5	0,4	0,10			
007	58,1	21,7	19,0			0,3		0,3	0,7	
008	51,8	20,7	16,0	7,7	2,8	0,7				0,4
009	52,7	18,7	16,1	8,0	3,4	0,6	0,19	0,3		
010	50,8	20,9	15,2	8,0	3,1	0,8	0,30	0,9		
011	51,2	21,0	16,8	7,5	2,8	0,7				

Das Ergebnis des Teilnehmers Nummer 007 wurde ausschließlich mittels automatischer Identifizierung (Gerätesoftware) erhalten. Da es sich sehr stark von den anderen Teilnehmern, den Sollwerten laut den beiden genannten Quellen^{1,2} und den ICP-OES-Werten aus Tabelle 4 unterscheidet, wird es im weiteren Verlauf als Ausreißer behandelt und bei statistischen Berechnungen vernachlässigt.

Tabelle 3 – Statistische Werte, gewonnen aus allen Angaben der Tabelle 2, ohne Ausreißer Nr. 007

	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	Al	Bi
Mittelwert in Massenprozent	52,0	20,7	16,1	7,6	2,8	0,5	0,16	0,6	0,4
absolute Standardabweichung in Massenprozent	0,7	0,8	0,5	0,2	0,3	0,2	0,09	0,4	
relative Standardabweichung in Prozent	1,3	3,9	3,2	2,9	12	39	56	69	

Diese Werte werden auch in den graphischen Darstellungen der einzelnen Elementkonzentrationen im Anhang ab Seite 6 verwendet.

⁵ Dabei wurde ungeachtet der Originalangaben der Teilnehmer auf eine einheitliche Zahl von Nachkommastellen gerundet.

Aus demselben Draht wurde zum Vergleich auch eine Probe mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Hierzu wurde der Stahl aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Tabelle 4 zeigt das Ergebnis in Massenprozent.

Tabelle 4 – Quantifizierungsergebnis mittels ICP-OES (in %)

	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V
ICP-OES	53,0	20,3	16,6	7,4	2,4	0,4	0,16

Zudem fanden sich bei der ICP-OES-Analyse Hinweise auf Kupfer, Natrium und Schwefel im Bereich der Nachweisgrenze, welche für Schwefel bei 0,1% oder noch darunter liegen soll.

Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der EDX Analysen.

Anmerkungen

Die „Stolpersteine“ bei der Analyse aus EDX-Sicht waren

1. eine mögliche Überlagerung von Molybdän mit Schwefel (Blei kann dank der nicht vorhandenen L-Serie [Hauptlinie bei rund 10,5 keV] ziemlich sicher ausgeschlossen werden) und
2. das zwischen Chrom und Eisen „versteckte“ Mangan.

Bezüglich der ersten Hürde waren sich zehn der zwölf Teilnehmer einig, dass nur Molybdän in der Probe nachweisbar ist. In einem Fall wurde Molybdän komplett als Schwefel interpretiert, während es in einem weiteren Fall eine Mischung aus Molybdän und Wismut sein sollte. Zum Vergleich: Aus der einen Quelle¹ für die Sollzusammensetzung folgt, dass das Verhältnis von Molybdän zu Schwefel mindestens 130 : 1 beträgt, und aus der ICP-OES-Analyse folgt ein Verhältnis von mindestens 24 : 1; Wismut wird nirgends erwähnt.

Die zweite Hürde wurde bis auf eine Ausnahme von allen Teilnehmern genommen, wobei die relative Genauigkeit der Angaben zum Mangangehalt recht hoch ist. Sie ist die zweithöchste nach Eisen! Anders ausgedrückt ist es etwas erstaunlich, dass Chrom und Nickel mit einer größeren relativen Unsicherheit bestimmt wurden als Mangan, obwohl deren Gehalt in der Probe deutlich höher liegt und beide K_{α} -Linien nahezu ganz „frei“ im Spektrum stehen.

Aluminium wurde von drei Teilnehmern in signifikanter Menge nachgewiesen, wobei ein Teilnehmer zu bedenken gab, dass es sich hierbei um ein Präparationsartefakt handeln könne. Neben dieser Möglichkeit fügen wir noch an, dass es sich auch um Röntgenfluoreszenzstrahlung handeln könnte, die in den aus Aluminium bestehenden Probenhaltern oder anderen Probenkammerbestandteilen angeregt worden sein könnte. Wie weiter oben beschrieben, wurden alle Proben simultan präpariert. Man sollte daher erwarten können, dass im Falle eines Präparationsartefaktes (Rückstände von Poliermitteln oder Querkontamination mit zuvor präparierten Proben) alle Proben einen vergleichbaren Aluminiumgehalt aufweisen sollten.

Schlussbemerkung – Ende der Ergebnisdarstellung

Die in dieser Ergebnisdarstellung zusammengefassten Analytikergebnisse beziehen sich ausschließlich auf das zur Verfügung gestellte Informations- und Probenmaterial und den jeweils untersuchten Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse. Weitergehende Schlussfolgerungen auf Basis dieser Befunde liegen im alleinigen Verantwortungsbereich der Teilnehmer.