

Laborvergleich EDX 2017 (LV17)

Quantitative Elementanalyse gemäß ISO 22309



Ringversuchsveranstalter **nanoAnalytics, Heisenbergstraße 11, 48149 Münster**
Laborvergleich EDX 2017 (LV17)
Material Chrom-Nickel-Stahl
Geräteparameter REM XL40 (Philips) / EDX mit SDD Detektor
Ergebnisabgabe April 2017
Bewertung der Ergebnisse alle Ergebnisse im Bereich 1s des Laborvergleiches

EDX-Werte (alle Elemente, Ausreißer-bereinigt, Auszug aus Tabelle 1, Seite 4 der Ergebnisdarstellung LV17) im Vergleich mit den Ergebnissen der CRB (grün hinterlegt).

	Funken-OES	EDX ausreißerbereinigt	WDX	Ergebnisse CRB	Z-Score
Fe	52,4	52,4	51,6	52,7	0,3
Cr	20,51	20,6	20,9	20,0	-0,9
Ni	16,07	15,9	16,3	16,8	1,8
Mn	7,63	7,54	7,66	7,1	
Mo	2,63	2,79	2,92	2,8	
Si	0,368	0,45	0,39	0,33	
V	0,155	0,19	0,15	0,13	
Cu	0,095	0,26		0,05	
Co	0,037	0,30	0,10		
C	0,031				
P	0,016				
Al	0,014				
S	0,012				
Ti	0,0099				
Nb	0,0097				
Sn	0,0091				
Pb	0,0050				
W	<0,0050				
Zn	0,0022				
Anzahl	[1]	[82]	[2]		

Die vollständige Ergebnisdarstellung des Ringversuchsveranstalters findet sich auf den folgenden Seiten

Laborvergleich EDX 2017 (LV17)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDX)

nano*A*lytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster
HRB 6051,
Amtsgericht Münster

fon: 0251.53406.300
fax: 0251.53406.310
info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de

Geschäftsführung:
Dr. Boris Anczykowski
Dr. Andreas Schäfer

Zielsetzung

Dieser Laborvergleich soll den Teilnehmern ermöglichen, die Ergebnisse ihrer EDX-Systeme miteinander zu vergleichen. Dadurch wird hauptsächlich eine Selbsteinschätzung hinsichtlich Gerät und/oder Operateur möglich. Zudem können die Teilnehmer gegenüber Dritten, z. B. im Rahmen einer Zertifizierung oder Akkreditierung nach ISO 9001 oder 17025 belegen, dass sie sich um die Validierung, Prüfmittelüberwachung usw. kümmern. Die Probe bleibt im Besitz des Teilnehmers, so dass er eine langlebige, sehr genau untersuchte Probe im Labor behält.

Zusammenfassung

Ein erfreulich eng beieinanderliegendes Teilnehmerfeld sowie die gute Übereinstimmung mit einer funktenspektrometrischen Analyse ergeben ein positives Gesamtbild.

Probenmaterial und Präparation

Alle Proben wurden aus einem Schweißdraht des Materials 1.4455 gewonnen (alternative Bezeichnung: X2CrNiMnMoN20-16). Die Teilnehmer bekamen entweder einen Original-Abschnitt des Drahtes oder ein an den Stirnseiten geschliffenes bzw. poliertes Stück, falls sie selbst keinen Schliff erstellen konnten. Bei nanoAnalytics wurden die Stirnseiten mit Siliziumcarbid-Schleifpapier angeschliffen und eine davon noch mit Diamant-Suspension poliert. Das genaue Vorgehen der Teilnehmer, um einen eigenen Schliff zu erstellen, ist nicht im einzelnen bekannt.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannte Zusammensetzung¹ des Drahtes zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt. Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit wurde den Teilnehmern überlassen.

Neben den Elementen und deren Konzentration wurden noch bestimmte Angaben zum verwendeten EDX-System und den Messbedingungen erfragt. Jeder Teilnehmer sollte genau *ein* auf 100% normiertes Ergebnis über ein Formular auf unserer Website übermitteln, egal, ob es sich tatsächlich um eine einzige Messung handelte oder um einen Mittelwert aus mehreren Messungen. Allerdings konnten Teilnehmer mehrere Teilnehmernummern erhalten und dadurch Messdaten von verschiedenen Geräten oder Operateuren im selben Betrieb getrennt einreichen.

¹ Es sollten ausdrücklich nur Elemente ab Natrium, Ordnungszahl 11, berücksichtigt werden, also keine ‚Leichtelemente‘.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Von den Drahtproben liegen 85 EDX-Ergebnisse vor. Zusätzlich gibt es zwei Datensätze von WDX-Mikrosonden und eine Funken-OES-Analyse.

Qualitative Elementidentifikation

Die Häufigkeitsverteilung der Nennung einzelner Elemente ist im Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. dargestellt.

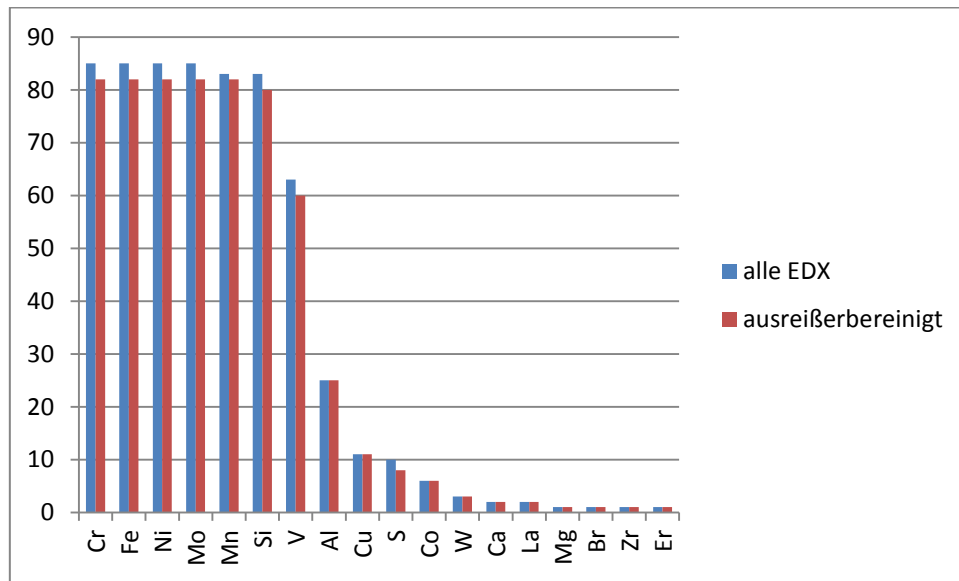


Diagramm 1 – Häufigkeit der Nennung einzelner Elemente

Die blauen Balken zeigen die Gesamtheit aller EDX-Daten, die roten nach Korrektur durch einen Ausreißertest².

Vier Elemente wurden von allen EDX-Teilnehmern identifiziert (Fe, Cr, Ni und Mo). Nach der Ausreißerbereinigung kommt noch ein fünftes Element (Mn) hinzu.

Quantitative Elementkonzentrationen³

Die vollständigen Rohdaten aller EDX-Teilnehmer wurden zusammen mit dieser Ergebnisdarstellung in Form einer Excel-Tabelle verschickt, so dass jeder Teilnehmer die Möglichkeit hat, eigene Berechnungen durchzuführen. Sollte einem Teilnehmer auffallen, dass seine Werte in der Tabelle nicht exakt seinen Angaben entsprechen, wird es aller Wahrscheinlichkeit nach an der nachträglichen Normierung auf 100% liegen. Um Rundungsfehlern einen gewissen Spielraum zu gewähren, habe ich dabei Summen zwischen 99,5% und 100,5% akzeptiert, oder andernfalls selbst auf 100% normiert.

Tabellarisch sei hier nur der Vergleich der EDX-Daten mit denen der beiden Mikrosonden und der Funken-OES-Analyse dargestellt (s. Tabelle 1 auf Seite 4).

² Die genaue Durchführung des Ausreißertests wird auf Seite 8 beschrieben.

³ Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

Tabelle 1 – Vergleich der unterschiedlichen Analysemethoden

	Funken-OES	EDX ausreißerbereinigt	WDX
Fe	52,4	52,4	51,6
Cr	20,51	20,6	20,9
Ni	16,07	15,9	16,3
Mn	7,63	7,54	7,66
Mo	2,63	2,79	2,92
Si	0,368	0,45	0,39
V	0,155	0,19	0,15
Cu	0,095	0,26	
Co	0,037	0,30	0,10
C	0,031		
P	0,016		
Al	0,014		
S	0,012		
Ti	0,0099		
Nb	0,0097		
Sn	0,0091		
Pb	0,0050		
W	<0,0050		
Zn	0,0022		
Anzahl	[1]	[82]	[2]

Anmerkungen:

- Die Elemente sind nach absteigender Konzentration des Funken-OES-Ergebnisses sortiert.
- Die Anzahl der Nachkommastellen richtet sich bei der Funken-OES-Analyse nach den Original-Angaben, während bei den anderen Daten drei signifikante Stellen, jedoch maximal zwei Nachkommastellen angegeben sind.
- *Kommentar: Bei Kobalt (Co) ziehe ich die Grenze der (zumindest theoretisch) per EDX nachweisbaren Elemente, weswegen nur die EDX-Daten der Elemente bis Kobalt dargestellt und farblich hinterlegt sind.*

Filterung der Ergebnisse nach bestimmten Kriterien

Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind alle Massenanteile in den folgenden Tabellen⁴ mit einer Nachkommastellen angegeben, ungeachtet der Sinnhaftigkeit. Gezeigt sind wieder alle farblich hinterlegten Elemente der Tabelle 1 von Seite 4.

Detektortechnologie

Tabelle 2 – ausreißerbereinigte EDX-Werte nach Detektortechnologie geordnet

			Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Technologie	SDD	Ø	0,4	0,2	20,6	7,5	52,5	0,3	16,0	0,2	2,8
		σ	0,1	0,0	0,7	0,4	1,0	0,1	0,5	0,1	0,4
		n	56	42	57	57	57	5	57	9	57
	Si(Li)	Ø	0,5	0,2	20,6	7,7	52,1	0,3	15,9	0,8	2,8
		σ	0,1	0,1	0,5	0,5	0,7		0,4	0,8	0,5
		n	20	14	20	20	20	1	20	2	20
	Ge	Ø	0,4	0,2	20,5	7,7	52,0		15,9		3,3
		σ	0,1	0,1	0,5	0,4	0,3		0,4		0,6
		n	3	2	3	3	3		3		3
	µRFA	Ø	0,4	0,3	20,9	7,3	52,8		15,9		2,8
		σ		0,1	1,1	0,3	0,7		0,4		0,1
		n	1	2	2	2	2		2		2

Hersteller

Tabelle 3 – ausreißerbereinigte EDX-Werte nach Hersteller geordnet

			Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Hersteller	OXFORD	Ø	0,5	0,2	20,9	7,6	51,9	0,3	16,0	0,1	3,0
		σ	0,1	0,0	0,4	0,5	0,5		0,3		0,3
		n	31	22	31	31	31	1	31	1	31
	Ametek	Ø	0,5	0,2	20,4	7,4	52,7		16,1	0,5	2,6
		σ	0,1	0,1	0,5	0,3	0,8		0,4	0,6	0,5
		n	19	14	20	20	20		20	4	20
	Bruker	Ø	0,4	0,2	20,2	7,5	53,0	0,3	15,9	0,2	2,6
		σ	0,1	0,1	0,7	0,5	1,0	0,1	0,5	0,0	0,2
		n	17	16	18	18	18	5	18	6	18
	andere	Ø	0,4	0,2	20,2	7,6	52,7		16,0		2,9
		σ	0,2	0,0	0,9	0,2	1,1		0,7		0,7
		n	7	3	7	7	7		7		7
	Thermo	Ø	0,5	0,2	21,1	8,0	52,0		15,6		2,6
		σ	0,0	0,0	0,7	0,6	0,7		0,8		0,2
		n	6	5	6	6	6		6		6

⁴ Ø bedeutet Mittelwert, σ die Standardabweichung der Stichprobe und n die Anzahl der Datensätze.

Beschleunigungsspannung

Tabelle 4 – ausreißerbereinigte EDX-Werte nach Beschleunigungsspannung geordnet

			Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Beschleunigungsspannung	12	Ø	0,4	0,2	19,5	7,0	54,1		16,6		2,2
		σ									
		n	1	1	1	1	1		1		1
	15	Ø	0,5	0,2	20,3	7,6	52,6	0,2	15,9	0,2	2,9
		σ	0,1	0,2	20,3	7,6	52,5	0,2	15,9	0,8	2,9
		n	11	6	11	11	11	1	11	1	11
	20	Ø	0,4	0,2	20,7	7,6	52,2	0,3	16,0	0,3	2,8
		σ	0,1	0,1	0,6	0,5	0,8	0,0	0,5	0,5	0,4
		n	56	43	57	57	57	4	57	7	57
	25	Ø	0,4	0,2	20,2	7,4	53,2	0,3	15,9	0,2	2,5
		σ	0,1	0,1	0,4	0,2	0,4		0,4	0,0	0,3
		n	5	3	5	5	5	1	5	2	5
	30	Ø	0,4	0,1	20,9	7,5	51,4		15,7		2,7
		σ	0,0	0,0	0,5	0,0	0,6		0,5		0,2
		n	2	2	2	2	2		2		2
	40	Ø	0,4	0,3	20,9	7,3	52,8		15,9		2,8
		σ		0,1	1,1	0,3	0,7		0,4		0,1
		n	1	2	2	2	2		2		2
	mehrere	Ø	0,4	0,2	20,1	7,5	53,3		15,9	0,1	2,6
		σ	0,1	0,0	1,0	0,3	1,3		0,2		0,5
		n	4	3	4	4	4		4	1	4

Kommentare / Diskussion

- Der Übergang von häufig genannten zu selten genannten Elementen ist in diesem Jahr erfreulicherweise steiler als in vergangenen Jahren.
- Molybdän wurde ebenfalls erfreulicherweise von allen Teilnehmern identifiziert.
- Ebenso das zwischen Chrom und Eisen ‚versteckte‘ Mangan (zumindest im ausreißerbereinigten Datensatz).
- Auch das nur gering konzentrierte Vanadium wird noch recht häufig gefunden, wahrscheinlich dank der guten Zählstatistik der inzwischen weit verbreiteten SDD-Detektoren.
- Aluminium wird hingegen verhältnismäßig oft identifiziert (und in den ausreißerbereinigten Daten mit ~0,2% quantifiziert), auch wenn es laut dem Funken-OES-Ergebnis aus Tabelle 1 auf Seite 4 in einer Konzentration vorhanden ist, die eigentlich per EDX nicht nachweisbar sein dürfte. Hier kommen zwei Aspekte in Betracht:
 - o Ein durch Rückstreuelektronen und Röntgenfluoreszenz angeregtes Aluminium-Blindsignal, weil viele Gegenstände in der Probenkammer aus Aluminium gefertigt sind.
 - o Eventuelle Rückstände von Korund/Aluminiumoxid, sofern dieses bei der Präparation des Schliffes Verwendung fand. Die bei nanoAnalytics präparierten Schliffe wurden jedoch absichtlich ohne Einsatz von Korund erzeugt.
- Bei den sehr selten genannten Elementen tritt wieder die Problematik der Fehlinterpretation aufgrund von Artefakten zu Tage:
 - o Schwefel ist eigentlich Molybdän
 - o Wolfram ist eigentlich Silizium
 - o Calcium ist eigentlich die Escape-Linie von Chrom- K_{α}
 - o Lanthan ist eigentlich die Escape-Linie von Eisen- K_{α}
 - o Zu Magnesium und Zirkon fällt mir keine Deutung ein
 - o Brom ist das eigentlich nicht vorhandene Aluminium (s. vorherige Anmerkung)
 - o Erbium dürfte eher Kobalt sein, zu dem aber getrennt etwas zu sagen ist:
- Kobalt und auch Kupfer werden zwar trotz ihres geringen Gehalts von einigen Teilnehmern identifiziert, allerdings in ihrer Konzentration massiv überbewertet. Der Grund hierfür dürften die ICC (incomplete charge collection) und ‚Tail‘ genannten Artefakte sein, bei denen auf der niederenergetischen, also linken Seite, eines Signals eine ‚Schulter‘ entsteht, die hier quantitativ jeweils dem Kobalt und dem Kupfer zugesprochen wird.
- Die Übereinstimmung der Mittelwerte der ausreißerbereinigten EDX-Daten mit den Funken-OES-Werten ist beeindruckend. Die größten Abweichungen wurden gerade unter den Punkten Aluminium, Kobalt und Kupfer erwähnt.

Durchführung des Ausreißertests

Aus den auf $(100 \pm 0,5)\%$ normierten Konzentrationsangaben für die Elemente Eisen, Chrom und Nickel wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe des jeweiligen Elementes berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf diese Standardabweichung normiert. Diese Angaben nennen sich Z-Score und tauchen auf Ihrem Teilnahmezertifikat auf.

Solange es einen Teilnehmer gab, bei dem die Beträge von zwei der drei Abweichungs-Werte (Fe, Cr, Ni) über 3 lagen, wurden dessen gesamte Daten gelöscht. Dadurch ergaben sich jeweils ein neuer Mittelwert und eine neue Standardabweichung der Stichprobe. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis kein Teilnehmer mehr diesem Kriterium entsprach.

Das beschriebene Verfahren wirkt sich der Reihe nach auf folgende Teilnehmer aus.

Teilnehmernummer	Elemente, bei denen die Abweichung über dem Betrag von 3 lag
LV17-31	Cr, Ni
LV17-32	Cr, Ni
LV17-80	Fe, Cr, Ni

Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

AB - Dr. A. Berg, Hamburg
APC, Eschborn
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
BASF Coatings, Münster
Bruker Nano, Berlin
Bundeskriminalamt, Wiesbaden
Carl Zeiss Jena, Oberkochen
CRB Analyse Service, Hardegsen
Currenta, Leverkusen
Delphi Deutschland, Wuppertal
DePuy Synthes, Oberdorf
Deutsche Edelstahlwerke, Standorte Witten und Krefeld
EnBW Kernkraft, Philippsburg
Forensisches Institut Zürich
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg
Großkraftwerk Mannheim
Gesellschaft für Schweißtechnik International, SLV Berlin-Brandenburg
HARTING, Espelkamp
Heraeus Deutschland, Hanau
IFU Gewerbliches Institut für Fragen des Umweltschutzes, Heitersheim
Integrated Micro-Electronics, Laguna
Kantonspolizei Bern
Kiwa, Flörsheim
Kronos International, Leverkusen
Labor Dr. Schäffner, Solingen
Landeskriminalamt Niedersachsen, Hannover
Leibniz-Institut
- für Photonische Technologien IPHT, Jena
- für Polymerforschung Dresden
Microscan Service, Chavannes-près-Renens
MQ Engineering, Bentwisch bei Rostock
nanoAnalytics, Münster
Oxford Instruments, Wiesbaden
Quality Analysis, Dettingen unter Teck
Rehau, Rehau
Robert Bosch, Standorte Bamberg, Homburg und Renningen
Salzgitter Mannesmann Forschung, Duisburg
SAS hagmann, Horb am Neckar
Schunk Dienstleistungsgesellschaft Thale
SGS INSTITUT FRESENIUS, Standorte Dresden, Dortmund und München
TAZ, Eurasburg
ThyssenKrupp Industrial Solutions, Ennigerloh
ThyssenKrupp Steel Europe, Duisburg

Universitäten und Hochschulen

- Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- Centro de Microscopia da Uni. Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte
- Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife
- Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- Hochschule Aalen
- Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Lemgo
- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paul
- Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Campinas
- Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen (NMI), Reutlingen
- Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt
- Technische Universität Berlin
- Universität Bayreuth

Vallourec Deutschland, Düsseldorf

Vallourec Research Center France, Aulnoye-Aymeries

Werkstoffprüfung Dipl.-Ing. Frank Berg, Schwerte

W.S. Werkstoff-Service, Essen

Schlussbemerkung – Ende der Ergebnisdarstellung

Die in diesem Bericht zusammengefassten Analyseergebnisse beruhen ausschließlich auf den durch die Teilnehmer zur Verfügung gestellten Daten. Diese wurden wahrscheinlich aus dem durch uns versendeten Probenmaterial gewonnen und spiegeln den jeweils untersuchten Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse wider. Weitergehende Schlussfolgerungen auf Basis dieser Befunde liegen im alleinigen Verantwortungsbereich der Teilnehmer bzw. desjenigen, dem dieser Ergebnisbericht vorliegt.