

Laborvergleich EDX 2019 (LV21)

Quantitative Elementanalyse gemäß ISO 22309



Ringversuchsveranstalter **nanoAnalytics, Heisenbergstraße 11, 48149 Münster**
Laborvergleich EDX 2021 (LV21)
Material Stahlblech
Geräteparameter REM Quanta 650 (FEI) / EDX mit SDD Detektor (Thermo)
Ergebnisabgabe Mai 2021

EDX-Werte (alle Elemente, Ausreißer-bereinigt, Auszug aus Tabelle 1, Seite 4 der Ergebnisdarstellung LV21) im Vergleich mit den Ergebnissen der CRB (grün hinterlegt).

	Funken-MS	EDX	±	CRB	z-Score
Fe	65,0	65,2	0,8	64,97	-0,30
Cr	17,6	17,6	0,5	17,56	-0,12
Ni	12,6	12,2	0,4	12,45	0,55
Mo	2,6	2,6	0,4	2,71	0,28
Mn	1,5	1,5	0,5	1,43	-0,14
Si	0,34	0,39	0,09	0,35	-0,44
Cu	0,30	0,32	0,06	0,28	-0,67

Die vollständige Ergebnisdarstellung des Ringversuchsveranstalters findet sich auf den folgenden Seiten.

Teilnahmebescheinigung mit Z-Scores

CRB Analyse Service GmbH

Die unter der Teilnehmernummer LV21-18 beim Laborvergleich EDX 2021 (Berichtsdatum 30. Juni 2021) eingereichten Daten haben folgende Z-Scores erreicht.

Cr	Fe	Ni
- 0,12	- 0,30	0,55

Die z-Scores wurden berechnet als:

$$z\text{-Score} = \frac{C_{\text{Teilnehmer}} - C_{\text{ausreißerbereinigter Mittelwert}}}{\sigma_{\text{ausreißerbereinigt}}}$$

|z-score| < 2 ist unbedenklich,

|z-score| ≥ 2 und <3 ist als Warnstufe zu verstehen und

|z-score| ≥ 3 ist als kritisch einzustufen.



.....
Martin Bühner

nano **Analytics**

nanoAnalytics GmbH, Heisenbergstraße 11, 48149 Münster, nanoanalytics.de, 025153406300

Laborvergleich EDX 2021 (LV21)

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 des Geräts und/oder des Operateurs 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

Mehrere Punkte sind als erfreulich festzustellen: Die hohe Teilnehmerzahl trotz der „Corona“-Pandemie, die geringe Anzahl an Ausreißern und die hervorragende Übereinstimmung zwischen den (an einer völlig unbekanntem Probe(!) erzielten) EDX-Messwerten und funktenspektrometrischen Vergleichsmessungen.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein einige Quadratmillimeter großes Stück eines Blechs zugeschickt. Alle Blechstücke wurden aus ein und demselben größeren Blech geschnitten. Dabei handelte es sich um den Werkstoff 1.4429 (alternative Bezeichnung X2CrNiMoN17-13-3). Es war aber ausdrücklich ein anderes Blech als im Laborvergleich 2019, auch wenn es dieselbe Werkstoffbezeichnung trägt.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekanntem Zusammensetzung¹ des Blechstücks 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

Es liegen insgesamt 96 Analyseergebnisse vor, davon 89 ‚klassische‘ EDX- und 4 (μ)RFA-Ergebnisse, die wegen der gleichen Detektortechnologie zusammengefasst werden, sowie 2 Ergebnisse von Funkenspektrometern.

Qualitative Elementidentifikation

Im Diagramm 1 ist die Anzahl der EDX-Nennungen aller erwähnten Elemente dargestellt.

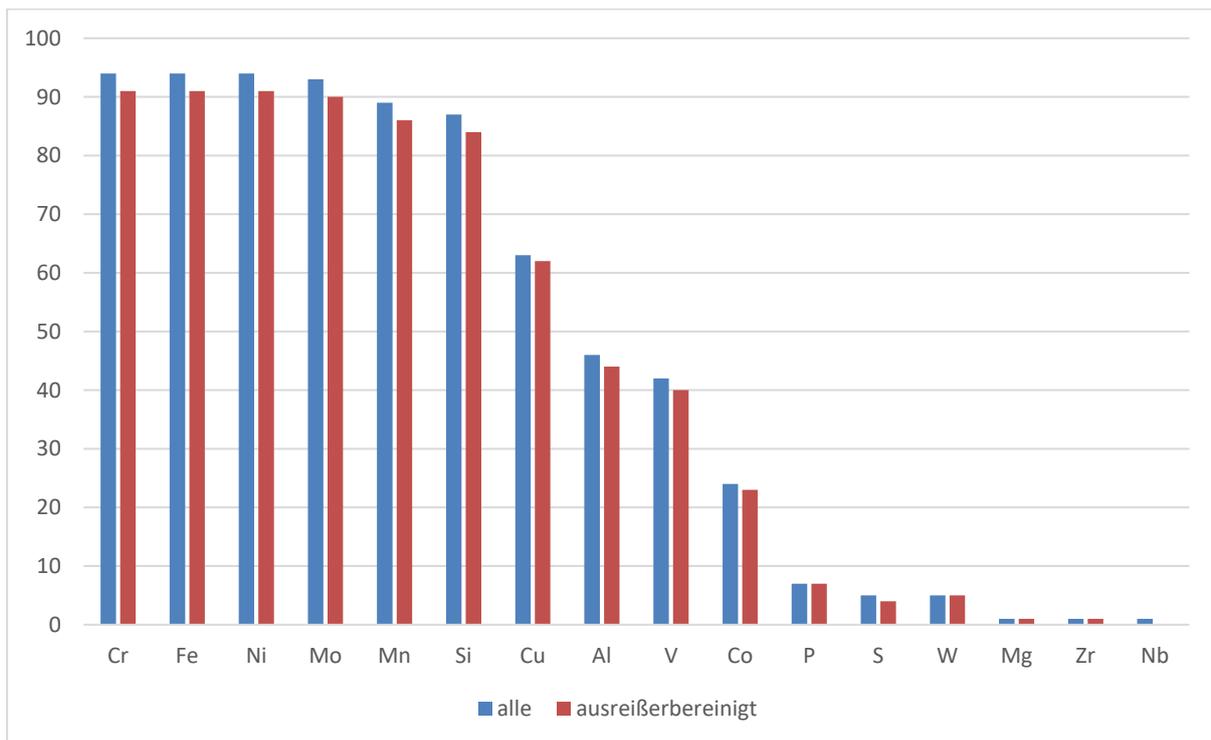


Diagramm 1 – Anzahl der Nennungen einzelner Elemente

Eisen, Chrom und Nickel wurden von allen Teilnehmern angegeben.

Quantitative Elementkonzentrationen²

Zunächst wurde überprüft, ob die von jedem Teilnehmer genannten Ergebnisse³ in Summe 100% ergeben und – falls nicht – auf glatt 100% normiert.

Für den Ausreißertest wurden nur die Angaben zu den drei von allen Teilnehmern genannten Hauptelementen (Eisen, Chrom und Nickel) bewertet. Hierzu wurden sie zunächst ihrerseits auf 100% normiert, der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe jedes einzelnen Elements berechnet und die Abweichung aller Einzelwerte in Relation zur Standardabweichung gesetzt (dies entspricht auch dem Z-Score, den die Teilnehmer auf ihrem Zertifikat finden). Der Maximalwert aller Abweichungen wurde ermittelt und iterativ alle Werte des betreffenden Teilnehmers entfernt, solange dem Betrag nach die Abweichung über drei Sigma lag.

² Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

³ Die mit diesem Bericht verschickte Tabelle enthält die Original-Rohdaten, wie sie übermittelt wurden.

Dieses Verfahren ist eine Adaption des Ausreißertests nach GRUBBS, wobei auf die variable Grenze verzichtet wird, was angesichts der Teilnehmerzahl einem schwächeren Kriterium entspricht. Es trifft der Reihe nach die folgenden Teilnehmer:

- LV21-27 wegen der Chrom-Konzentration
- LV21-80 wegen der Chrom-Konzentration
- LV21-62 wegen der Chrom-Konzentration

Grundsätzliche Gedanken zur EDX-Quantifizierung

Jede Angabe von Zahlenwerten ist logischerweise nur in Kombination mit der Nennung von Elementen sinnvoll. Das heißt, *ein* - wenn nicht *der* - entscheidende Schritt wurde bereits unter der vorgenannten Überschrift gemacht (Qualitative Elementidentifikation). Jeder Teilnehmer hat sich für eine Reihe von Elementen entschieden, zu denen er Zahlenwerte angegeben hat. Hierbei reicht das Vorgehen wahrscheinlich von der ‚automatischen‘ Identifizierung bis zur manuellen/visuellen Auswertung jeder kleinsten ‚Beule‘ im Bremsstrahlungsuntergrund. Die Frage nach den ‚richtigen‘ Elementen habe ich dabei wie in Tabelle 1 zu sehen ist, beantwortet.

Tabelle 1 – Vergleich normierter Funkenspektrometrie- und ausreißerbereinigter EDX-Daten relevanter Elemente

	Funken \emptyset	EDX \emptyset	\pm
Fe	65,0	65,2	0,8
Cr	17,6	17,6	0,5
Ni	12,6	12,2	0,4
Mo	2,6	2,6	0,4
Mn	1,5	1,5	0,5
Si	0,34	0,39	0,09
Cu	0,30	0,32	0,06
V	0,07	0,08	0,02

Meine Argumente für die Auswahl der Elemente folgen in der Diskussion, ebenso wie weitere Auffälligkeit, die ich in den Daten entdeckt habe.

Kommentare / Diskussion

Die Identifikation (und damit auch die Quantifizierung) der Elemente in EDX-Spektren wird generell durch drei Phänomene erschwert.

1) Nachweisgrenze

- Eine mathematische Definition der Signalstärke, die ein Element mindestens haben muss, um sicher nachgewiesen zu sein, ist, dass die Netto-Intensität eines Elements größer als die dreifache statistische Schwankung des Untergrunds sein muss. Hier macht sich eine längere Messzeit positiv bemerkbar.
- Erfahrungs- und erwartungsgemäß streicht dieser Umstand folgende Elemente aus dem funkenspektrometrischen Ergebnis als für EDX-Systeme nicht erreichbar: B, C, N, P, S, Al, Ti, (Co), As, Se, Nb, Sn, Sb, Ta, (W) und Pb.

2) Signalüberlappung

- Die Emissionsenergien der charakteristischen Röntgenlinien aller chemischen Elemente sind zwar eindeutig verschieden, allerdings überlappen sich die Signale teils heftig, da die systembedingte Nachweis-Halbwertsbreite viel größer als der Energieabstand mancher Linien ist. Hier macht sich ein Detektor mit guter Energieauflösung positiv bemerkbar. Außerdem arbeitet die Element-Entfaltung in der Software besser, wenn durch längere Messzeit das Signal-Rausch-Verhältnis besser wird.
- Hier betrifft dies die Elementkombinationen
 - Si – W
 - Mo – S⁴
 - Fe – Mn
 - Mo – Zr – P⁵

3) Artefakte

- Summensignale (pile up)
- Escape-Linien
- ICC (incomplete charge collection, shelf, tail)
 - Durch diesen Effekt sind die linken (niederenergetischen) Seiten der Signale etwas 'ausgebeult'. In diesem Bereich der kräftigen Eisen-K_β-Linie liegt das Signal von Kobalt und wird deswegen deutlich überbewertet.
- Systematische Fehlerquellen
 - Probenhalter und Kammerbestandteile aus Aluminium sorgen über Rückstreuелеktronen und Röntgenfluoreszenzsanregung in diesem Fall für praktisch das ganze per EDX nachgewiesene Aluminium. Der vermeintliche Aluminium-Anteil steigt mit zunehmender Beschleunigungsspannung und liegt ungefähr 7x höher als die Funkenspektrometer ausgeben.
 - Dass das Detektormaterial selbst aus Silizium besteht, könnte über Fluoreszenzsanregung bewirken, dass der Anteil des Siliziums geringfügig über den funkenspektrometrischen Wert erhöht wird.

Der aus früheren Laborvergleichen bekannte Unterschied vor allem zwischen Bruker und OXFORD bezüglich der Chrom-Konzentration ist wieder leicht erkennbar. Bruker-Systeme liefern im Vergleich zur Funkenspektrometrie etwas niedrigere Chrom-Werte, während OXFORD-Systeme etwas höhere angeben.

Darüber hinaus lassen sich keine erwähnenswerten Unterschiede hinsichtlich verwendeter Detektortechnologie (SDD oder Si(Li)), des Herstellers oder der verwendeten Beschleunigungsspannung feststellen.

⁴ Angesichts der rund 0,004% Schwefel, die funkenspektrometrisch gefunden wurden, deuten die gut 0,3% im Mittel der fünf EDX-Angaben recht eindeutig auf eine Fehlinterpretation des Molybdänsignals als Schwefel bzw. eine unzureichende Entfaltung durch die Auswertesoftware hin.

⁵ Molybdän-L₁ und Phosphor K_α liegen nur 2 eV auseinander.

Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

Ametek, Wiesbaden
Aptiv, Wuppertal
BASF Coatings, Münster
Block Materialprüfungsgesellschaft, Berlin
BP, Bochum
Bruker Nano, Berlin
Bundeskriminalamt, Wiesbaden
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl Zeiss Jena, Oberkochen
CleanControlling, Emmingen-Liptingen
Conti Temic microelectronic, Ingolstadt
CRB Analyse Service, Hardegsen
Currenta, Leverkusen
CVUA-RRW, Krefeld
D&I-Vallourec Research Center France, Aulnoye-Aymeries
DePuy Synthes, Oberdorf
Dr. Graner & Partner, München
EFI Services, Budapest
EnBW Kernkraft, Philippsburg
Felix Schoeller, Osnabrück
Forensisches Institut Zürich
Forschungsverbund Berlin
Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC, Würzburg
Fundacao de Desenvolvimento da Pesquisa – FUNDEP, Belo Horizonte
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
GSI, Berlin
HARTING, Espelkamp
Henkel, Düsseldorf
Heraeus Deutschland, Hanau
Hirschmann Automotive, Rankweil
Hochschule Aalen
Hochschule Pforzheim
IfW, Essen
INDIKATOR, Wuppertal
Infineon Technologies, München
Ingenieur-Gemeinschaft Meyer & Horn-Samodelkin Mikroskopielabor, Rostock
Institut für Korrosionsschutz Dresden
Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín
Integrated Micro-Electronics, Biñan
JOMESA Meßsysteme, Ismaning
Kronos, Leverkusen
Labor Dr. Schäffner, Solingen
Labor Kneißler, Burglengenfeld
Landeskriminalamt Niedersachsen, Hannover

Leibniz-Institut

- für Photonische Technologien IPHT, Jena
- für Polymerforschung Dresden

Lucideon, Stoke-on-Trent

Materials Center Leoben Forschung

Microscan Service, Chavannes-près-Renens

mmri.Berlin

MQ Engineering, Bentwisch bei Rostock

myProLab, Coesfeld

nanoAnalytics, Münster

Naturwissenschaftliches und Medizinisches Inst. an der Uni Tübingen (NMI), Reutlingen

Quality Analysis, Nürtingen

REKONA, Verl

RHI Magnesita, Leoben

Robert Bosch, Standorte Ansbach, Bamberg, Homburg und Renningen

Salzgitter Mannesmann Forschung, Duisburg

SAS hagmann, Horb am Neckar

Saudi Basic Industries Corporation, Standorte Al-Jubail und Riyadh

Schunk Sintermetalltechnik Thale

SGS INSTITUT FRESENIUS, Standorte Dresden und München

Steinbeis Transferzentrum Tribologie in Anwendung und Praxis, Karlsruhe

Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Lemgo

ThyssenKrupp Steel Europe, Duisburg

TU Darmstadt MPA/IfW

TÜV SÜD Industrieservice, München

Universität Bayreuth

voestalpine Stahl, Linz

Weber & Leucht Application Lab, Fulda

WESSLING, Bochum

Wuppermann Engineering, Judenburg

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.