

Applikationsbericht Nr. EDS-01

Vergleich von standardfreier und standardbezogener Quantifizierung am Beispiel einer Stahlprobe (Cr-Ni-Stahl)

Angaben zur Genauigkeit von standardfreier und standardbezogener Quantifizierung gehören zu den am häufigsten gestellten Fragen bei der Auswertung von energiedispersiv gemessenen Spektren.

Die hier vorgestellten Messungen beziehen sich auf eine Cr-Ni-Stahlprobe, deren Zusammensetzung zuvor mittels RFA sowie S-OES bestimmt wurde. Bei der Stahlanalyse handelt es sich im Wesentlichen um die Konzentrationsbestimmung von Elementen im mittleren Ordnungsbereich über die Auswertung der entsprechenden K-Linien des Röntgenspektrums. Sie gehört damit insgesamt zu den einfacheren Analysenfragestellungen. Zwei kritische Punkte beeinflussen jedoch die Genauigkeit der Quantifizierung wesentlich:

1. Fehler bei der Identifizierung: Neben den Hauptelementen Eisen, Chrom und Nickel kann Cr-Ni-Stahl noch eine Reihe von Elementen enthalten, deren Konzentration zum Teil deutlich unterhalb von 1 % – und damit klar an der Nachweisgrenze einer EDS-Messung – liegen. Wegen der auftretenden Linienüberlagerungen (siehe Punkt 2) ist dabei bereits die Identifizierung kritisch. Nicht identifizierte Elemente beeinflussen darüber hinaus die Quantifizierung gleichfalls.

2. Probleme bei der Linienentfaltung: Im Bereich mittlerer Ordnungszahlen (OZ 24–28) überlagert sich die K β -Linie eines Elementes mit der K α -Linie des Elementes mit der nächst höheren Ordnungszahl, bei Stahl also: Cr K β mit Mn K α , Mn K β mit Fe K α usw. Fehler bei der Entfaltung führen so zur Berechnung falscher Konzentrationen für die betrachteten Elemente.

Methodik

Für die EDS-Analyse kam ein Bruker QUANTAX System mit einem stickstofffreien XFlash® 4010 Detektor der 4. Generation (Energieauflösung 125 eV für Mangan K α) zum Einsatz. Die Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Anregungsspannung:	20 kV
Messzeit:	500 s
Eingangsimpulsrate:	3000 cps

Insgesamt wurden an 10 verschiedenen Bereichen Spektren aufgenommen, quantitativ ausgewertet und die jeweiligen Mittelwerte bzw. Standardabweichungen berechnet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Bruker Software Esprit. Der Messablauf sah dabei wie folgt aus: Die gemessenen Spektren wurden zunächst standardfrei mit dem Peak zu Untergrund-Modell (P/U) und anschließender ZAF-

Korrektur ausgewertet. Anhand dieser Ergebnisse wurde aus einer Reihe vorhandener Stahlstandards ein geeigneter ausgewählt und damit die quantitative Berechnung mittels $\Phi(\rho, z)$ -Korrektur durchgeführt.

Ergebnisse

Identifizierung

Eine automatische Peak-Identifizierung konnte folgende Elemente nachweisen: Silizium, Chrom, Eisen, Nickel, Mangan, Kupfer, Molybdän und Vanadium (Abb. 1), wobei die drei letztgenannten erst in der vergrößerten Darstellung sichtbar werden (Abb. 2).

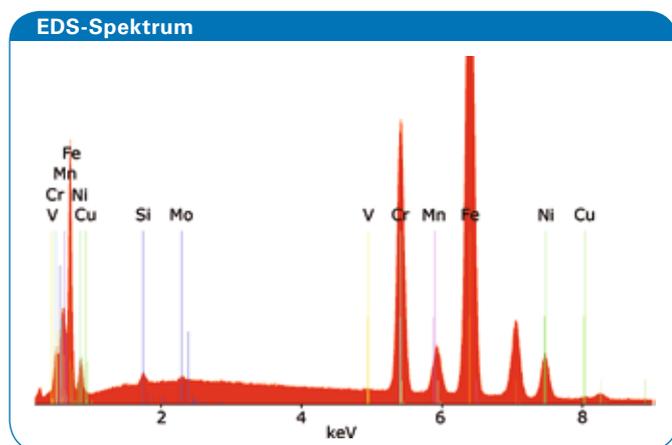


Abb. 1 EDS-Spektrum an Messpunkt 4

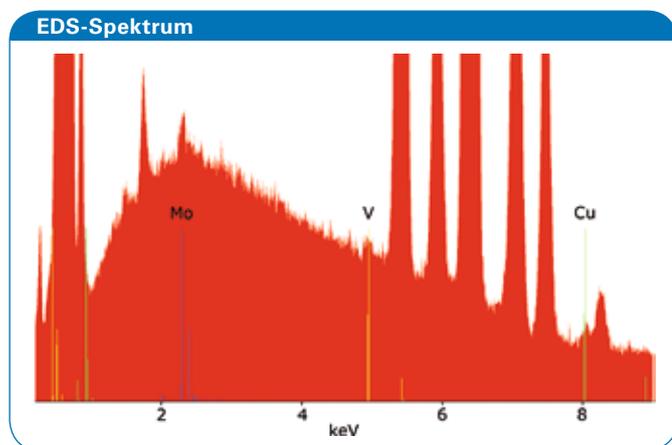


Abb. 2 Vergrößerte Darstellung des Spektrums aus Abb. 1

Frei stehende Peaks im Spektrum werden bei einer automatischen Identifizierung bei Überschreitung der Nachweisgrenze identifiziert, das heißt, wenn ein Peak signifikant vom Untergrund abweicht. Bei Linienüberlagerungen ist dies nicht mehr möglich. Für die Peak-Identifizierung spielt hier die Art der Linienüberlagerung (Überlagerung unterschiedlicher Linienserien, $K\beta/K\alpha$ -Überlagerung) eine wesentliche

Rolle. Im vorliegenden Fall wurde Mangan anhand des nicht mit der Theorie übereinstimmenden Verhältnisses von Cr $K\alpha$ zu Cr $K\beta$ als zusätzliches Element korrekt identifiziert. Nähert sich die Konzentration dieses Elementes der EDS-Nachweisgrenze stößt dieses Verfahren an seine Grenzen. Zusätzlich vorhandene Elemente lassen sich erst über die Betrachtung des Ergebnisses einer Spektrenentfaltung feststellen. Man vergleicht dazu das gemessene Nettoimpuls-Spektrum (schwarze Kurve in Abb. 3) mit den Ergebnissen für die Entfaltung (farbig dargestellte Peaks).

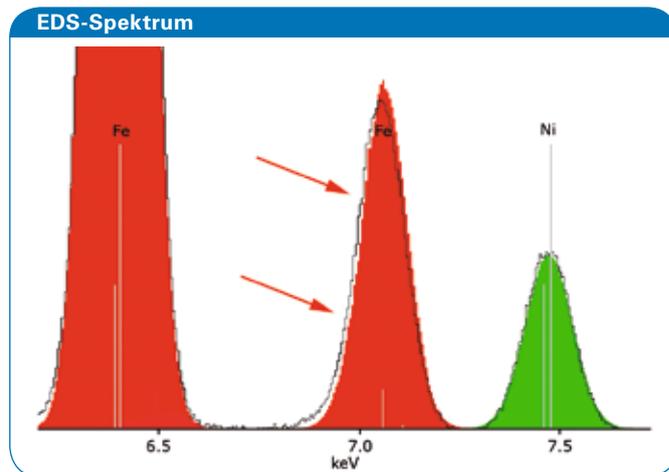


Abb. 3 Entfaltungsergebnis ohne Berücksichtigung von Kobalt

Abb. 3 zeigt ein signifikantes Defizit auf der niederenergetischen Seite des gemessenen $K\beta$ -Peaks von Eisen gegenüber dem entfalteten Peak (rot) sowie eine Verschiebung der energetischen Lage des entfalteten Peaks zu höherer Energie. Ursache dafür kann hier nur die Nichtberücksichtigung eines weiteren Elements – in diesem Fall Kobalt – sein. Die Einbeziehung von Kobalt (gelb) in Abb. 4 führt dann zu einer perfekten Übereinstimmung von gemessenem Spektrum und Entfaltungsergebnis (grauer Peak im Hintergrund = Summe von Fe $K\beta$ - und Co $K\alpha$ -Peakentfaltung).

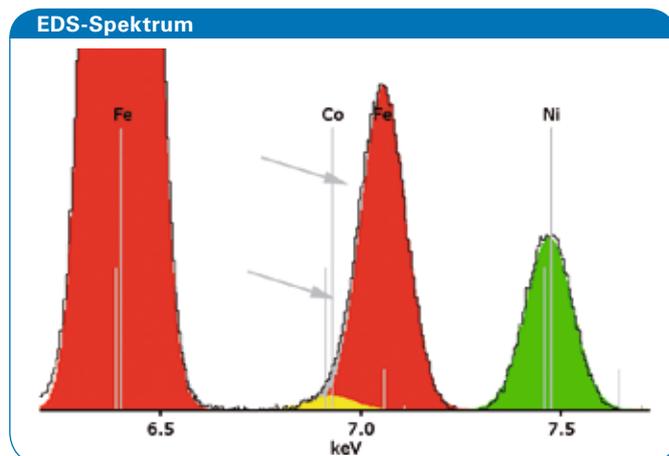


Abb. 4 Entfaltungsergebnis unter Berücksichtigung von Kobalt

Quantitative Auswertung

Entsprechend der standardfrei ermittelten Konzentrationen (Tab. 1) wurde ein adäquater Standard für die standardbezogene Analyse mit $\Phi(\rho,z)$ -Korrektur ausgewählt. Für die vorliegende Probe ergibt sich der Idealfall, dass bereits ein Standard mit Ausnahme von Vanadium alle relevanten Elemente enthält. Wie aus der Tab. 2 ersichtlich, kommt die Zusammensetzung dieses Standards den standardfrei berechneten Werten der Probe sehr nahe. Allerdings enthält er kein Vanadium, weshalb dieses Element bei der folgen-

den standardbezogenen Auswertung standardfrei bestimmt wurde.

Die Ergebnisse von standardfreier und standardbezogener Quantifizierung (Tab. 1. und Tab. 3) stimmen mit Ausnahme von Kobalt im Rahmen der zu erwartenden Fehlergrenzen überein. Deshalb wurde eine weitere standardfreie Analyse durchgeführt, wobei hier die Kobaltkonzentration über eine Referenzprobe berechnet wurde (Tab. 4).

Tab.1 Standardfreie (P/U-ZAF) Quantifizierung. Alle Angaben in Masse%.

Spektrum	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Punkt 1	0,26	0,13	17,81	1,55	71,26	0,51	7,78	0,42	0,27
Punkt 2	0,26	0,11	17,36	1,58	71,31	0,71	8,09	0,31	0,27
Punkt 3	0,26	0,13	17,80	1,53	71,39	0,56	7,59	0,48	0,26
Punkt 4	0,28	0,12	18,00	1,55	71,22	0,47	7,48	0,57	0,31
Punkt 5	0,27	0,14	17,78	1,46	71,50	0,63	7,51	0,42	0,28
Punkt 6	0,26	0,13	17,97	1,55	71,25	0,56	7,61	0,39	0,29
Punkt 7	0,25	0,14	17,81	1,52	71,41	0,52	7,57	0,47	0,31
Punkt 8	0,29	0,15	17,41	1,56	71,26	0,62	8,04	0,38	0,29
Punkt 9	0,28	0,14	17,71	1,56	71,45	0,59	7,70	0,26	0,32
Punkt 10	0,27	0,12	17,91	1,54	71,15	0,50	7,64	0,54	0,33
Mittelwert	0,27	0,13	17,75	1,54	71,32	0,57	7,70	0,42	0,29
σ	0,01	0,01	0,22	0,03	0,11	0,07	0,21	0,10	0,02

Tab. 2 Zusammensetzung des verwendeten Standards ACX-P07/97. Alle Angaben in Masse%.

Standard	N	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
AXC-P07/97	0,06	0,32	18,35	1,38	70,61	0,12	8,13	0,43	0,29

Tab. 3 Standardbezogene Quantifizierung ($\Phi(\rho,z)$ -Korrektur). Alle Angaben in Masse%.

Spektrum	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Punkt 1	0,32	0,12	18,22	1,52	70,78	0,11	8,26	0,38	0,29
Punkt 2	0,33	0,11	18,29	1,56	70,73	0,15	8,24	0,29	0,30
Punkt 3	0,31	0,13	18,24	1,50	71,02	0,12	7,99	0,42	0,27
Punkt 4	0,33	0,11	18,18	1,51	70,92	0,10	8,05	0,48	0,31
Punkt 5	0,33	0,13	18,27	1,44	71,12	0,14	7,90	0,37	0,30
Punkt 6	0,31	0,13	18,34	1,52	70,93	0,12	8,01	0,34	0,30
Punkt 7	0,30	0,14	18,25	1,49	71,04	0,11	7,95	0,40	0,32
Punkt 8	0,36	0,14	18,19	1,54	70,68	0,13	8,27	0,36	0,32
Punkt 9	0,34	0,13	18,33	1,54	70,97	0,13	7,99	0,25	0,34
Punkt 10	0,33	0,11	18,36	1,51	70,80	0,11	7,99	0,46	0,34
Mittelwert	0,33	0,13	18,27	1,51	70,90	0,12	8,07	0,37	0,31
σ	0,02	0,01	0,06	0,03	0,15	0,01	0,14	0,07	0,02

Tab. 4 Standardfreie (P/U-ZAF) Quantifizierung mit Referenz für das Element Kobalt. Alle Angaben in Masse%.

Spektrum	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Punkt 1	0,27	0,13	17,88	1,56	71,55	0,11	7,82	0,42	0,27
Punkt 2	0,26	0,11	17,45	1,59	71,71	0,15	8,14	0,31	0,28
Punkt 3	0,26	0,13	17,88	1,54	71,70	0,12	7,63	0,49	0,26
Punkt 4	0,28	0,12	18,06	1,56	71,49	0,10	7,51	0,58	0,31
Punkt 5	0,27	0,14	17,87	1,48	71,85	0,14	7,55	0,42	0,28
Punkt 6	0,26	0,13	18,05	1,56	71,56	0,12	7,64	0,39	0,29
Punkt 7	0,25	0,14	17,88	1,53	71,70	0,11	7,60	0,47	0,31
Punkt 8	0,29	0,15	17,50	1,57	71,60	0,13	8,08	0,38	0,29
Punkt 9	0,28	0,14	17,79	1,57	71,78	0,13	7,74	0,26	0,32
Punkt 10	0,27	0,12	17,97	1,55	71,43	0,11	7,68	0,54	0,33
Mittelwert	0,27	0,13	17,83	1,55	71,64	0,12	7,74	0,43	0,29
σ	0,01	0,01	0,21	0,03	0,13	0,02	0,21	0,10	0,02

Tab. 5 Vergleich von standardfreier (Co-Referenz) und standardbezogener Analyse mit den über RFA und S-OES erhaltenen Konzentrationen . Alle Angaben in Masse%.

Methode	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
P/U-ZAF, Referenz für Kobalt	0,27	0,13	17,83	1,55	71,64	0,12	7,74	0,43	0,29
$\Phi(\rho, z)$ standardbezogen	0,33	0,13	18,27	1,51	70,90	0,12	8,07	0,37	0,31
Vergleichsanalyse S-OES, RFA	0,33	0,09	18,30	1,61	70,56	0,14	8,13	0,37	0,29

Schlussfolgerungen

- In vielen Fällen ist eine automatische Elementidentifizierung unzureichend, besonders wenn Linienüberlagerungen mit Elementen geringer Konzentration auftreten. In solchen Fällen ist eine leistungsfähige Entfaltungsroutine in Kombination mit einem Detektor mit exzellenter Energieauflösung für zuverlässige Quantifizierung unabdingbar.
- Die hier beschriebene Vorgehensweise erweist sich als praktisch für die Quantifizierung:
 - Zunächst standardfreie Quantifizierung
 - Verwendung der Ergebnisse zur Auswahl eines geeigneten Standards
 - Standardbasierte Quantifizierung für höchste Genauigkeit. Falls notwendig, kann die Hybridmethode – wie sie QUANTAX bietet – bei fehlenden Elementstandards verwendet werden, die Konzentrationen dieser Elemente werden dann standardfrei bestimmt.
- Die standardfreie P/U-ZAF-Analyse kann durch die Verwendung von Referenzen für kritische Elemente weiter optimiert werden. Das ist auch für die Analyse rauer Oberflächen sehr nützlich.

Wir danken ACERINOX S.A., Los Barrios (CADIZ), Spanien, für das Zurverfügung stellen der Probe.

Bruker Nano GmbH

Berlin · Deutschland
 Tel. +49 (30) 670990-0
 Fax +49 (30) 670990-30
 info.bna@bruker.com

www.bruker.com/quantax-eds-for-sem

