

DIN EN 10315



ICS 77.040.30; 77.140.20

**Standardverfahren zur Analyse von hochlegiertem Stahl mittels
Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) unter Anwendung eines
Vergleichs-Korrekturverfahrens;
Deutsche Fassung EN 10315:2006**

Routine method for analysis of high alloy steel by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)
by using a near by technique;
German version EN 10315:2006

Méthode de routine pour l'analyse des aciers fortement alliés par spectrométrie de
fluorescence de rayons X (SFRX) à l'aide d'une méthode de correction;
Version allemande EN 10315:2006

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Eisen und Stahl (FES) im DIN

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 10315 wurde vom Technischen Komitee ECISS/TC 20 „Chemische Analyse von Eisenwerkstoffen“ (Sekretariat: Schweden) des Europäischen Komitees für die Eisen- und Stahlnormung (ECISS) erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss 30 „Analyseverfahren“ des Normenausschusses Eisen und Stahl (FES).

Das vorliegende Dokument legt ein Vergleichs-Korrekturverfahren zur Verbesserung eines Standardverfahrens der Röntgenfluoreszenzanalyse für hochlegierte Stähle fest. Es ist anwendbar für die Elemente Si, Mn, P, Cr, Ni, Mo, Cu, Co, V, Ti und Nb für angegebene Massenanteilsbereiche.

Deutsche Fassung

**Standardverfahren zur Analyse von hochlegiertem Stahl mittels
Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) unter Anwendung
eines Vergleichs-Korrekturverfahrens**

Routine method for analysis of high alloy steel by X-ray
Fluorescence Spectrometry (XRF) by using a near by
technique

Méthode de routine pour l'analyse des aciers fortement
alliés par spectrométrie de fluorescence de rayons X
(SFRX) à l'aide d'une méthode de correction

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 24. Mai 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	2
1 Anwendungsbereich.....	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Prinzip	4
4 Reagenzien	5
5 Geräte.....	5
6 Sicherheitsvorkehrungen.....	6
7 Probenahme	6
8 Abschließende Probenvorbereitung.....	6
9 Durchführung	7
10 Kalibrierung.....	7
11 Einstellen	8
12 Statistische Prozesskontroll(SPC)-Parameter	8
13 Vergleichs-Korrekturverfahren.....	9
14 Prüfbericht.....	9
Anhang A (normativ) Präzision.....	11
Anhang B (normativ) Graphische Darstellung der Präzisionsdaten	15
Literaturhinweise	26

Vorwort

Dieses Dokument (EN 10315:2006) wurde vom Technischen Komitee ECISS/TC 20 „Verfahren der chemischen Analyse von Eisenwerkstoffen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2007 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Verbesserung eines bereits zur Analyse von hochlegierten Stählen angewendeten Standardverfahrens fest, wobei ein Vergleichs-Korrekturverfahren Anwendung findet.

Das Vergleichs-Korrekturverfahren erfordert mindestens eine Target-Probe (vorzugsweise CRM [en: Certified Reference Material]) mit einer ähnlichen Zusammensetzung, wie die unbekannte Probe.

Das Verfahren gilt für Elemente innerhalb der in Tabelle 1 angegebenen Bereiche für die Massenanteile.

Tabelle 1 — Bereich der Massenanteile

Element	Bereich der Massenanteile, % (<i>m/m</i>) ^a
Si	0,05 bis 1,5
Mn	0,05 bis 5,0
P	0,005 bis 0,035
Cr	10 bis 25
Ni	0,1 bis 30
Mo	0,1 bis 6,5
Cu	0,02 bis 1,5
Co	0,015 bis 0,30
V	0,015 bis 0,15
Ti	0,015 bis 0,50
Nb	0,05 bis 1,0
^a Die festgelegten Bereiche der Massenanteile repräsentieren jene Bereiche, die bei den Präzisionstests untersucht wurden. Das Verfahren kann auch außerhalb dieser Bereiche angewendet werden, muss dafür aber in jedem Laboratorium für jeden Einzelfall bestätigt werden.	

Das Verfahren gilt für Analysen von Kokillenproben oder geschmiedeten Proben mit einem Durchmesser von mindestens 25 mm und einem geringeren Kohlenstoffanteil als 0,3 % (siehe ANMERKUNG). Der Anteil an anderen Elementen sollte jeweils weniger als 0,2 % betragen.

ANMERKUNG Hohe Kohlenstoffanteile in Verbindung mit hohen Mo- oder Cr-Anteilen könnten unerwünschte Auswirkungen auf das Probengefüge haben und damit insbesondere die Bestimmung des Phosphors und des Vanadiums beeinflussen.

Zwischen den oben angegebenen Elementen bestehen Matrixeffekte. Um derartige, zwischen den Elementen auftretende Effekte zu kompensieren, muss ein mathematisches Korrekturverfahren angewendet werden. Eine Vielzahl von Rechnerprogrammen für Korrekturen wird üblicherweise angewendet und ist im Software-Paket der Hersteller enthalten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieser Norm erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen)

EN ISO 10280, Eisen und Stahl — Bestimmung von Titan — Spektralphotometrisches Verfahren mit Diantipyrilmethan (ISO 10280:1991)

EN ISO 10700, Eisen und Stahl — Bestimmung von Mangan — Flammenatomabsorptions-spektrometrisches Verfahren (ISO 10700:1994)

EN ISO 10714, Eisen und Stahl — Bestimmung des Phosphorgehalts — Fotometrische Bestimmung — Vanadat-molybdatophosphat-Verfahren (ISO 10714:1992)

EN ISO 14284, Eisen und Stahl — Entnahme und Vorbereitung von Proben für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (ISO 14284:1996)

CR 10299, Guidelines for the preparation of standard routine methods with wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

ISO 4829-1, Steel and cast iron — Determination of total silicon content — Reduced molybdosilicate spectrophotometric method — Part 1: Silicon contents between 0,05 and 1,0 %

ISO 4829-2, Steel and iron — Determination of total silicon content — Reduced molybdosilicate spectrophotometric method — Part 2: Silicon contents between 0,01 and 0,05 %

ISO 4937, Steel and iron — Determination of chromium content — Potentiometric or visual titration method

ISO 4938, Steel and iron — Determination of nickel content — Gravimetric or titrimetric method

ISO 4942, Steel and iron — Determination of vanadium content — N-BPHA spectrophotometric method

ISO 4946, Steel and cast iron — Determination of copper content — 2,2'-Diquinolyl spectrophotometric method

ISO 9441, Steel — Determination of niobium content — PAR spectrophotometric method

ISO 11652, Steel and iron — Determination of cobalt content — Flame atomic absorption spectrometric method

ISO/TS 13899-1, Steel — Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method — Part 1: Determination of Mo content

3 Kurzbeschreibung

Die Probe wird so bearbeitet, dass eine saubere, gleichmäßige Oberfläche vorliegt, und anschließend mit einem Röntgenstrahl hoher Energie bestrahlt. Die erzeugten sekundären Röntgenstrahlen werden durch Analysatorkristalle gebeugt und die Intensitäten mit Detektoren bei einer ausgewählten, charakteristischen Wellenlänge gemessen. Die Messdauer wird so eingestellt, dass unterhalb eines festgelegten, statistischen Zählfehlers gemessen wird. Die vorläufigen Anteile der Elemente werden durch Vergleichen der gemessenen Intensitäten unbekannter Proben mit den analytischen Kurven, die für Vergleichsproben, CRM oder RM, mit bekannter Zusammensetzung erhalten wurden, bestimmt. Die Endanteile werden aus den Ergebnissen berechnet, die beim Messen eines CRM derselben Stahlsorte erhalten werden. Die Korrektur für die betreffenden Elemente wird mit Hilfe der Differenz zwischen dem zertifizierten Wert und dem bei der Messung des CRM erhaltenen Wert vorgenommen (Vergleichs-Korrekturverfahren [en: "near by technique"]). Um simultane oder sequentielle Bestimmungen von Elementanteilen zu erhalten, kann ein fester Kanal oder ein Folgesystem verwendet werden.

4 Reagenzien

4.1 P10-Gas (Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Methan) für den Gasdurchfluss-Proportionalitätszähler.

4.2 Ein Satz zertifizierter Vergleichsproben (CRM). Alle Vergleichsproben, die für die Kalibrierung oder zum Nachprüfen der Kalibrierung verwendet werden, müssen durch eine international anerkannte Stelle zertifiziert worden sein (siehe ANMERKUNG).

ANMERKUNG Es kann sein, dass ein vollständiger Satz von international anerkannten CRM, der alle Elemente in allen Anteilstufen berücksichtigt nicht verfügbar ist. Andere CRM können verwendet werden, wenn der Werkstoff nach Bezugsverfahren auf der Grundlage von SI-Einheiten zertifiziert wurde.

4.3 Vergleichsproben, die für die Einstellung oder für die statistische Prozesskontrolle (SPC-Proben) des Verfahrens verwendet werden, brauchen nicht zertifiziert zu sein, es müssen jedoch angemessene Homogenitätsdaten zur Verfügung stehen. Die Proben zum Einstellen sind so auszuwählen, dass für jedes Element mindestens die untere und die obere Grenze des Anteilsbereiches berücksichtigt sind.

4.4 Reines Ethanol.

5 Geräte

5.1 Ausrüstung zur Probenvorbereitung

Zur abschließenden Vorbereitung ist eine Flächenschleifmaschine mit Aluminiumoxidbändern oder -scheiben (siehe ANMERKUNG), deren Körnung 180 oder feiner beträgt, zu verwenden. Andere Vorbereitungsverfahren sind ebenfalls möglich (z. B. Drehen). Die CRM-/RM-Oberflächen sind aber in jedem Fall unter gleichen Bedingungen vorzubereiten.

ANMERKUNG Schleifpapier aus Siliciumcarbid wird die Bestimmungen des Si und Schleifpapier aus Zirkoniumoxid die Bestimmungen des Zr beeinträchtigen, letzteres manchmal auch die Bestimmung von Aluminium, da Zirkoniumoxid häufig mit Aluminiumoxid verunreinigt ist.

5.2 Röntgenfluoreszenzspektrometer

Ein simultan oder sequentiell messendes wellenlängendispersives Spektrometer. Das entsprechende Prüfverfahren wurde für die Anwendung von im Handel erhältlichen Geräten verfasst.

5.3 Röntgenröhre

Röhre mit hochreinem Element-Target. Für die Analyse von Stahl wird Rhodium empfohlen.

5.4 Analysatorkristalle

Damit alle in diesem Verfahren angegebenen Elemente berücksichtigt werden, sind ebene oder gekrümmte Kristalle aus LiF(200) und PE (für leichtere Elemente, bis etwa Ordnungszahl 22) erforderlich. Es dürfen auch Kristalle aus LiF(220) und Ge oder andere, hinsichtlich einzelner Elemente optimierte Kristalle verwendet werden.

5.5 Kollimatoren

Für sequentielle Geräte ist ein System aus zwei Kollimatoren erforderlich: ein Grobkollimator für leichte Elemente (bis etwa Ordnungszahl 22) und ein Feinkollimator für die schweren Elemente.

5.6 Detektoren

Ein Szintillationszähler für die schweren Elemente und ein Gasdurchfluss-Proportionalitätszähler für die leichten Elemente (bis etwa Ordnungszahl 22) sind zu verwenden. Geschlossene Proportionalitätszähler können auch verwendet werden. Die Kombination von Zählern und ob sie im Einzelmodus oder Doppelmodus angewendet werden, hängt vom verwendeten Gerät ab. Hierzu siehe das Betriebshandbuch des betreffenden Gerätes.

5.7 Vakuumsystem

Vakuumsystem, das während der gesamten Messung einen konstanten Unterdruck von mindestens < 40 Pa aufrechterhalten kann.

5.8 Messsystem

Ein elektronischer Schaltkreis, der die von den Zählern empfangenen Impulse verstärken und integrieren kann.

Ein Rechnersystem mit einem entsprechenden Software-Paket zur Berechnung der Konzentrationen auf Grundlage der gemessenen Intensitäten.

6 Sicherheitsvorkehrungen

Diese müssen den nationalen Vorschriften für Röntgeneinrichtungen entsprechen.

Die Röntgeneinrichtung darf nur unter Anleitung und Aufsicht einer verantwortlichen und qualifizierten Person verwendet werden.

7 Probenahme

Die Probenahme ist in Übereinstimmung mit EN ISO 14284 oder nach entsprechenden nationalen Normen für Eisen und Stahl durchzuführen.

8 Abschließende Probenvorbereitung

8.1 Vorbereitung der CRM und der Analysenproben

Die Proben sind mit einer Flächenschleifmaschine (siehe 5.1) zu schleifen, bis die Oberfläche eben und gleichmäßig ist. Die Mindestgröße der Proben beträgt etwa 25 mm im Durchmesser bei einer Dicke von mindestens 5 mm. Vor dem Messen ist die Oberfläche mit reinem Ethanol zu reinigen, um Staub auf der zu bestrahlenden Probenoberfläche zu vermeiden.

Wurden die Proben länger als einen Tag an der Luft aufbewahrt, sind die Oberflächen vor dem Messen erneut zu schleifen.

8.2 Vorbereitung der Einstell- und Kontrollproben

Proben, die als Einstellproben oder zum Überprüfen der Geräteleistung verwendet werden, müssen in derselben Art und Weise vorbereitet werden, wie dies während der Kalibrierung des Routineverfahrens erfolgte. Es wird empfohlen, dass diese Proben eine spiegelartige Oberfläche aufweisen, damit jeglicher Einfluss von der Probenvorbereitung vermieden wird. Zwischen Messungen sollten die Proben im Exsikkator aufbewahrt werden. Die Oberfläche ist vor dem Messen mit reinem Ethanol zu reinigen.

9 Durchführung

9.1 Vorbereiten der Apparatur

Das Gerät ist entsprechend den Anweisungen des Herstellers für den Betrieb vorzubereiten. Da die meisten Geräte für Routineverfahren verwendet werden, wird vorausgesetzt, dass sie funktionieren und in den meisten Fällen auch schon für Stahl kalibriert sind. Wenn das Gerät für längere Zeit (für mehrere Stunden) abgeschaltet war, ist vor dem Beginn der Messungen sicherzustellen, dass sich die Bedingungen, z. B. Temperatur und Vakuum, stabilisiert haben. Der Zustand der Kalibrierung ist durch Analysieren der SPC-Proben oder CRM nachzuprüfen.

9.2 Messungen

9.2.1 Vergleichs-Korrekturverfahren

Es ist eine zertifizierte Vergleichsprobe (CRM) mit einer der unbekannten Probe ähnlichen Zusammensetzung auszuwählen. Die geforderte Ähnlichkeit in der Zusammensetzung der CRM ist in 13.2 festgelegt. Die unbekannte Probe und das CRM sind entsprechend dem Benutzerhandbuch des Geräts in kurzer Reihenfolge einzusetzen und zu messen. Es ist sicherzustellen, dass die Probe richtig im Probenbecher befestigt ist.

Es wird vorausgesetzt, dass das Gerät mit einer Probenrotationseinrichtung ausgestattet ist, damit Einflüsse von Schleifspuren vermieden werden. Ist dies nicht der Fall, ist die Probe so auszurichten, dass das Verhältnis zwischen Röntgenstrahl und Schleifspuren bei allen Messungen gleich ist.

Die Legierungsgehalte sind nach Abschnitt 14 zu berechnen. Die Präzisionsdaten sind in Anhang A und Anhang B angegeben.

10 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt bei dessen Aufstellung, nach größeren Reparaturen oder entsprechend den Vorgaben der SPC-Daten. Um die von einem Tag zum anderen auftretende Abdrift des Gerätes zu kompensieren, werden Einstell- oder Rückkalibrierverfahren angewendet.

Wenn eine neue Kalibrierung vorgenommen wird, ist dazu der in CR 10299 vorgegebenen Vorgehensweise für das Kalibrieren zu folgen. Typische Betriebsbedingungen für die Analyse von Stahl sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Kalibrierproben sind zusammen mit den Kalibrierproben entsprechend dem Benutzerhandbuch des Geräts zu messen.

Die Regressionsberechnungen sind durchzuführen und die erhaltenen Koeffizienten zu speichern.

Die Kalibrierung ist durch Messen eines Satzes CRM, der nicht zur Kalibrierung verwendet wurde und der für jedes Element mindestens den kleinsten, den mittleren und den höchsten Wert des Kalibrierbereiches berücksichtigt, nachzuprüfen.