

DIN ISO 16592

ICS 71.040.50

Einsprüche bis 2015-08-12

Entwurf

**Mikrobereichsanalyse –
Elektronenstrahl-Mikroanalyse –
Leitfaden für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Stählen
mittels einer Kalibrierkurven-Methode (ISO 16592:2012);
Text Deutsch und Englisch**

Microbeam analysis –
Electron probe microanalysis –
Guidelines for determining the carbon content of steels using a calibration curve method
(ISO 16592:2012);
Text in German and English

Analyse par microfaisceaux –
Analyse par microsonde électronique (microsonde de Castaing) –
Lignes directrices pour le dosage du carbone dans les aciers par la droite d'étalonnage
(ISO 16592:2012);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-06-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Verfahren	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Referenzmaterialien	5
2.3 Probenpräparation	6
2.3.1 Allgemeines	6
2.3.2 Einbetten der Probe	6
2.3.3 Polieren und Reinigen der Probe	6
2.4 Messung der Kohlenstoff K_{α} -Röntgenintensität	6
2.4.1 Strahlenergie und Strahlstrom	6
2.4.2 Dekontaminationszeit	7
2.4.3 Einstellung des Pulshöhen-Analysators (PHA)	7
2.4.4 Auswahl des Kristalls	7
2.5 Untergrundsubtraktion	8
2.6 Erstellen der Kalibrierkurve	9
3 Bewertung der Unsicherheit	10
4 Prüfbericht	11
Anhang A (informativ) Verfahren zur Schätzung der Unsicherheit des mittels einer Kalibrierkurve berechneten Werts	12
Anhang B (informativ) Praktisches Beispiel für die Bestimmung des Massengehalts an Kohlenstoff in einem Stahl und Bewertung der Unsicherheit	14
Literaturhinweise	16

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (ISO 16592:2012) wurde vom Internationalen Technischen Komitee ISO/TC 202 „Microbeam analysis“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SAC (China) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-08-18 AA „Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der ISO 16592:2012 entsprechend der diesbezüglich durch ISO erteilten Erlaubnis beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die im nachfolgenden Text zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden nationalen Normen hingewiesen.

ISO 5725-6 siehe DIN ISO 5725-6

ISO/IEC 17025 siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

Mikrobereichsanalyse — Elektronenstrahl-Mikroanalyse — Leitfaden für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Stählen mittels einer Kalibrierkurven-Methode

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm gibt einen Leitfaden für ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Stählen, die weitere Legierungselemente enthalten (weniger als 1 % bis 2 % Massenanteil), mittels einer Kalibrierkurve. Sie legt die Probenpräparation, die Röntgendetektion, das Erstellen der Kalibrierkurve und das Verfahren zur Bestimmung der Unsicherheit des gemessenen Kohlenstoffgehalts fest. Sie gilt für Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 1,0 % Massenanteil. Das Verfahren ist bei Stählen mit höherem Kohlenstoffgehalt nicht anwendbar, der die Genauigkeit der Analysenergebnisse signifikant beeinträchtigen könnte.

Diese Internationale Norm gilt für Analysen, die mit senkrecht einfallendem Strahl und wellenlängendispersiver Röntgenspektrometrie durchgeführt werden; sie ist nicht für die Anwendung bei der energiedispersiven Röntgenspektrometrie vorgesehen.

2 Verfahren

2.1 Allgemeines

Um den Kohlenstoffgehalt in Stählen mittels einer Kalibrierkurve zu bestimmen, sollten Referenzmaterialien präpariert werden. Für eine genaue Analyse sollte sehr sorgfältig darauf geachtet werden, eine Kohlenstoffkontamination zu verhindern, die ansonsten als scheinbar erhöhter Kohlenstoffgehalt der Probe gemessen würde.

Die Messung der C K_{α} -Intensität sollte bei der Probe und bei den Referenzmaterialien mit dem gleichen Verfahren durchgeführt werden; d. h. gleiche Probenpräparation, gleiche Strahlenergie, gleicher Strahlstrom, gleicher Strahldurchmesser, gleicher Punkt-Zählmodus, gleiche Schrittweite zwischen Punkten bei Linienanalysen und gleiches Verfahren der Untergrundsubtraktion.

2.2 Referenzmaterialien

Um die Kalibrierkurve zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts zu erstellen, sollte ein geeignetes Referenzmaterial oder ein Satz Referenzmaterialien verwendet werden. Beispiele für Referenzmaterialien sind:

- Referenzmaterialien aus Fe-C-Mischkristallen, die durch Abschrecken aus dem austenitischen Bereich bei hoher Temperatur hergestellt werden; diese Referenzmaterialien sollten homogen sein und unterschiedliche Kohlenstoffkonzentrationen enthalten;
- Fe-C-Verbindung Fe_3C [1].

Es sollten keine Referenzmaterialien verwendet werden, bei denen der C K_{α} -Peak eine andere Form als beim unbekannten Material aufweist, weil derartige Referenzmaterialien die quantitative Genauigkeit verringern würden.

2.3 Probenpräparation

2.3.1 Allgemeines

Auf der Probenoberfläche infolge der Probenpräparation vorhandener Kohlenstoff und/oder vorhandene Kohlenstoffverbindungen beeinflussen die Genauigkeit der Kohlenstoffanalyse signifikant. Es sollte sorgsam darauf geachtet werden, diese Kontamination zu verhindern. Referenzmaterial und unbekannte Probe sollten nach der gleichen Rezeptur (Einbetten, Schleifen, Polieren) präpariert werden.

2.3.2 Einbetten der Probe

Obwohl eine Probe häufig ohne Verwendung eines Einbettungsmediums analysiert werden kann, ist es bei kleinen oder unregelmäßig geformten Proben notwendig, die Probe einzubetten. Es ist zu bedenken, dass das Einbettungsmaterial eine Quelle für Kohlenstoffkontamination darstellen kann. Es stehen verschiedene Einbettungsmedien zur Verfügung, z. B. Bakelit und kupfer- oder aluminiumgefüllte (oder sogar grafitgefüllte) Harze; die Eignung der verschiedenen Einbettungsmaterialien sollte vom Anwender vorher getestet werden.

Bei Verwendung eines Einbettungsmediums sollten die für die Analyse ausgewählten Bereiche möglichst in der Nähe der Probenmitte liegen, um Schmiereffekte in der Nähe der Grenzfläche Einbettungsmedium/Probe zu vermeiden.

Zum Verhindern von Aufladung muss die Probe oder das Referenzmaterial elektrisch geerdet sein.

Das Ausgasen Einbettungsmediums für die Probe sollte minimiert werden. Scheinbare Lecks durch Porosität der Probe und Spalte zwischen Einbettungsmedium und Probe verschlechtern das Vakuum und führen zu stärkerer Kontamination.

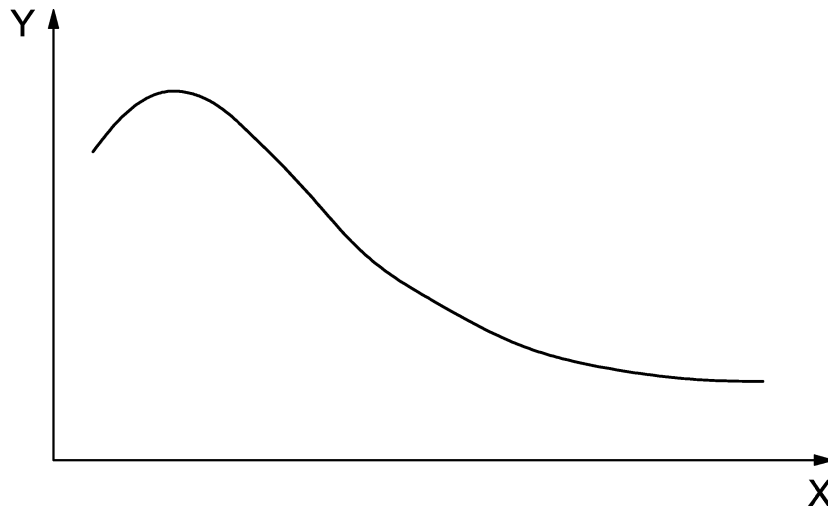
2.3.3 Polieren und Reinigen der Probe

Die zu untersuchende Probe sollte eine ebene, saubere und trockene Oberflächen aufweisen. Die Probe sollte nach metallografischen Standardverfahren präpariert werden, unter Verwendung von Siliciumkarbidpapier beim Schleifen und Platten mit Diamantsuspension bzw. -paste beim Polieren usw. Am Ende sollte mit einem Material poliert werden, das frei von Kohlenstoff ist, z. B. Aluminiumoxidpulver. Es ist wichtig, die Probe nach dem Polieren gründlich zu reinigen, um eventuelle von der Präparation herrührende Reste zu entfernen, bei Ultraschallreinigung unter Verwendung einer kohlenstofffreien Flüssigkeit, z. B. hochreines Wasser.

2.4 Messung der Kohlenstoff K_{α} -Röntgenintensität

2.4.1 Strahlenergie und Strahlstrom

Die Röntgenemission von Kohlenstoff ist gering aufgrund der geringen Ionisationswahrscheinlichkeit und der hohen Absorption von C K_{α} -Strahlung in fast allen Matrixmaterialien. Wird die Strahlenergie erhöht, so dass sie größer ist als die Anregungsenergie der C K_{α} -Schale, dann nimmt die Eindringtiefe der Elektronen zu, was die Anzahl der erzeugten Röntgenstrahlen erhöht. Trotzdem nimmt der emittierte Anteil der Röntgenstrahlen im Vergleich zu der erzeugten Intensität stark ab aufgrund der hohen Absorption von Röntgenstrahlen vor Erreichen der Oberfläche (siehe Bild 1). Die optimale Strahlenergie, die die maximale emittierte Röntgenintensität erzeugt, ist probenabhängig. Obwohl die optimale Strahlenergie für viele Carbide, die häufig in Stählen enthalten sind, im Bereich von 6 keV [2] liegt, wird in der Praxis bei der Messung der Kohlenstoffkonzentration in Hinsicht auf die C K_{α} -Intensität und den Strahldurchmesser häufiger ein Wert von 10 keV bis 15 keV verwendet. Ein hoher Strahlstrom erhöht die Röntgenintensität, jedoch damit verbunden nimmt der Strahldurchmesser zu. Sofern der Strahldurchmesser kein Problem darstellt, sollte ein hoher Strahlstrom für die Analyse von Kohlenstoff in Stählen verwendet werden, damit ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird. Der Strahlstrom sollte beim Messen der unbekannten Probe und des Referenzmaterials konstant gehalten werden. Wenn der Strom in regelmäßigen Abständen gemessen wird, darf eine Normalisierung der gemessenen Röntgenintensität erfolgen.



Legende

X Strahlenergie, in keV

Y gemessene C K_{α} -Intensität, in cps/nA

Bild 1 — Auswirkung der Strahlenergie auf die gemessene C K_{α} -Intensität (siehe Literaturhinweis [2])

2.4.2 Dekontaminationszeit

Um die besten Ergebnisse zu erzielen, sollte die Elektronenstrahl-Mikrosonde (en: Electron probe microanalysis, EPMA) über eine effektive Kontaminationsschutteinrichtung mit Flüssigstickstoff-Kühlplatte und/oder Luft-/Sauerstoff-Düse am Messort verfügen, damit die Kontamination reduziert wird. In diesem Fall sollte das Dekontaminationsverfahren eine feste Zeit (abhängig vom Mikrosondengerät) bis zur Stabilisierung der Zählrate an jedem Messpunkt angewendet werden, bevor mit der Messung für Referenzmaterial und unbekannte Probe begonnen wird.

ANMERKUNG 1 Bei einem Messgerät mit hohen Kontaminationsraten könnte es strategisch besser sein, bei hohem Strahlstrom eine kurze Messzeit zu wählen, bevor die gemessene Kohlenstoffintensität aufgrund der Kontamination unzulässig ansteigt. Die bevorzugte Strategie ist von Gerät zu Gerät verschieden.

ANMERKUNG 2 Für die Kohlenstoffe die die Oberfläche der Probe kontaminieren können, gibt es viele Quellen (die Probe selbst, Restgas in der Probenkammer, Öl der Vakuumpumpen, Schmierstoffe für die Spektrometermechanik usw.). Wie zuvor erwähnt, kann die Kontamination, die sich aus der Elektronenbestrahlung ergibt, durch eine Flüssigstickstoff-Kühlplatte und/oder einen Luft- oder Sauerstoffstrahl am Messort [2] verringert werden.

2.4.3 Einstellung des Pulshöhen-Analysators (PHA)

Der Pulshöhen-Analysator (en: pulse height analyser, PHA) sollte so eingestellt werden, dass alle Beugungslinien hoher Ordnung bei der für die Messung von C K_{α} verwendeten Wellenlänge unterdrückt werden.

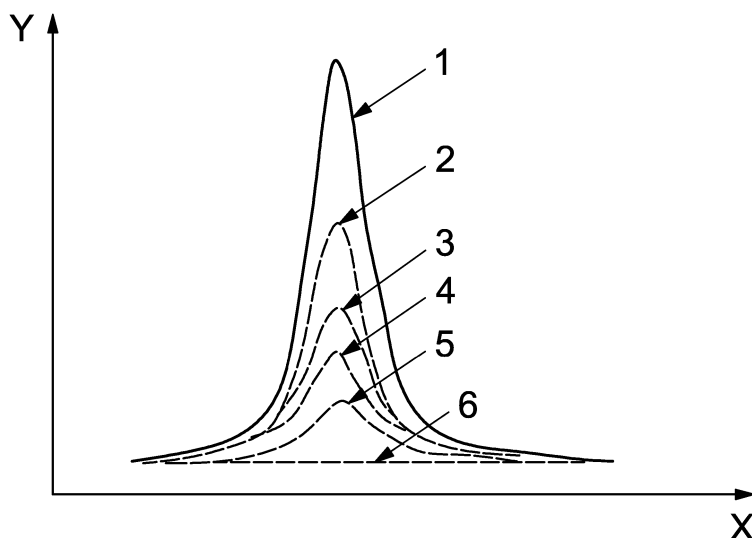
ANMERKUNG Die PHA-Einstellungen sind mit einer Probe mit hohem Kohlenstoffgehalt, wie z. B. Fe_3C , leichter zu justieren.

2.4.4 Auswahl des Kristalls

Um eine gute Zählstatistik zu erhalten, sollte der verwendete Kristall bei der für die Messung von C K_{α} verwendeten Wellenlänge eine hohe Zählrate und ein gutes Peak-Untergrund-Verhältnis liefern. Ältere Geräte verwenden einen Bleistearat-Kristall; mittlerweile sind jedoch synthetische Mehrschicht-Kristalle mit optimiertem d -Abstand und wesentlich besserer Intensität und besseren Peak-Untergrund-Werten verfügbar.

2.5 Untergrundsubtraktion

Bei der quantitativen Analyse von schwereren Elementen sind geeignete Untergrundpositionen auf beiden Seiten des zu messenden Peaks sorgfältig auszuwählen. Die Positionen sind so zu wählen, dass keine zusätzliche Peaks von anderen eventuell in der Probe enthaltenen Elementen mit erfasst werden. Bei der Kohlenstoffanalyse setzt sich die gemessene C K_{α} -Intensität jedoch aus der Summe von fünf Beiträgen zusammen, siehe Bild 2. Diese fünf Beiträge, die zur gemessenen Gesamtintensität beitragen, sind der in der Probe enthaltene Kohlenstoff, die Kohlenstoffkontamination auf der Probenoberfläche infolge der Probenpräparation (Kurve 4 in Bild 2), die Kohlenstoffkontamination infolge der Elektroneneinstrahlung während der Messung (Kurve 3), die Intensität der Röntgen-Bremsstrahlung (Kurve 6) und mögliche Peaküberlappungen (Kurve 5). Um die in der unbekannten Probe und im Referenzmaterial erzeugte C K_{α} -Nettointensität zu bestimmen, sollten die Intensitäten dieser zusätzlichen Beiträge von der gemessenen Gesamtintensität subtrahiert werden.



Legende

- X Wellenlänge
- Y gemessene C K_{α} -Intensität
- 1 gemessene Gesamtintensität
- 2 Nettointensität vom Kohlenstoff in der Probe
- 3 Intensität bedingt durch Kontamination infolge der Elektroneneinstrahlung während der Messung
- 4 Intensität bedingt durch Kontamination auf der Probenoberfläche infolge der Probenpräparation
- 5 Intensität durch Peaküberlappungen
- 6 Intensität der Röntgen-Bremsstrahlung

Bild 2 — Beiträge zur gemessenen C K_{α} -Intensität

Zur Messung der Röntgen-Bremsstrahlung (Kurve 6) kann das Peakprofilverfahren angewandt werden. Die resultierende Peakhöhe und/oder -fläche gibt jedoch nicht die Nettointensität in der Probe an, weil die durch Kontamination verursachten Intensitäten (Kurven 3 und 4) weiterhin enthalten sind. Um die in der Probe erzeugte Nettointensität ohne die Beiträge durch Kontamination (Kurven 3 und 4) abzuschätzen, ist es sinnvoll, die C- K_{α} -Intensität an einer Referenzprobe aus reinem Eisen unter denselben Bedingungen wie die von der unbekannten Probe zu messen. Bei diesem Verfahren wird auf reinem Eisen die maximale Peakintensität für C- K_{α} ohne Änderung der Untergrundposition gemessen, um die Röntgenintensität zu bestimmen, die einem Kohlenstoffgehalt von Null entspricht. Bei Peaküberlappungen ist der Beitrag durch das (die) Element(e) mithilfe von geeigneten Referenzmaterialien zu ermitteln.

2.6 Erstellen der Kalibrierkurve

Die Kalibrierkurve zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Stählen sollte aus der Beziehung zwischen der Nettointensität von $C K_{\alpha}$ von mehreren zertifizierten Referenzmaterialien mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt erstellt werden, siehe Bild 3.

Da zwischen Kohlenstoffgehalt und $C K_{\alpha}$ -Intensität im Bereich von 0 % bis 1,0 % Kohlenstoff (Massenanteil) ein linearer Zusammenhang besteht, ist die Kalibrierkurve nach Gleichung (1) gegeben:

$$I_i = b_0 + b_1 C_i \quad (1)$$

Dabei ist

I_i die am Referenzmaterial gemessene Röntgenintensität;

C_i der Massenanteil an Kohlenstoff im Referenzmaterial;

b_0 der Schnittpunkt auf der Intensitätsachse;

b_1 die Steigung der Kalibrierkurve.

Die Koeffizienten b_0 und b_1 dürfen durch lineare Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden (siehe Anhang A).

Wenn für die Untergrundsubtraktion reines Eisen verwendet wird, sollte die Nettointensität bei einem Kohlenstoffgehalt von Null theoretisch ebenfalls Null betragen, sie wird allerdings immer einen endlichen Wert annehmen aufgrund der Kontaminationseffekte. Aus diesem Grund sollte darauf geachtet werden, die Kohlenstoffkontamination zu minimieren.