SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG

Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

„Charakterisierung von Cobaltbasislegierungen mit dem Glimmentladungsspektrometer (GDOES)“

Dipl.-Ing. Rainer Beusse

Bremen, den 17.05.2017

Agenda

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Einleitung
- Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)
- Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen
- Bestimmung der Messunsicherheiten
- Zusammenfassung

Agenda

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- **Einleitung**
- Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)
- Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen
- Bestimmung der Messunsicherheiten
- Zusammenfassung

Einsatz einer Cobaltlegierung im Stoßofen

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Aufgabenstellung: Identifizierung einer Cobaltlegierung und Ermittlung des Cobaltgehaltes mit Angabe der Messunsicherheit für diese Analyse

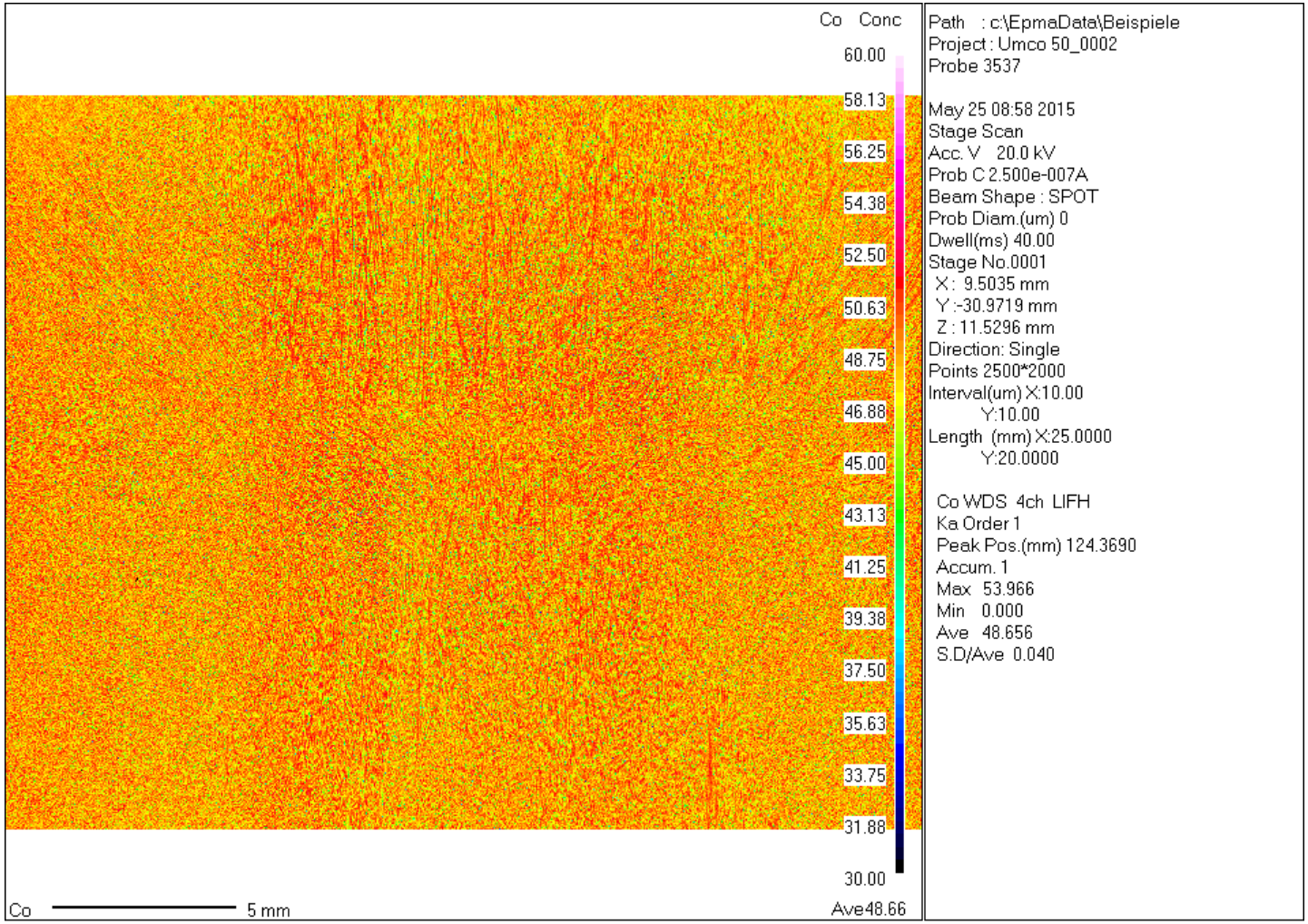
Werkstoffname	Co	Cr	Ni	W	Mo	C	Fe	Al	B	andere Elemente
Stellite® 4	53,00	31,00	3,0	14,00	1,5	1,00	3,0			1 % Mn/ 1,5 % Si
Stellite® 6	66,00	30,00	3,0	4,50	1,5	1,10	3,0			
Stellite® 8 (F75)	63,00	30,00			6,25	0,25				0,45 % Mn/ 0,6 % Si
Stellite® 12	59,00	30,00	3,0	9,00		1,50	3,0			1 % Mn/ 1 % Si
Stellite® 19	52,00	31,00	3,0	10,50		0,70	3,0			1 % Mn/ 1 % Si
Stellite® 21	60,00	27,00	2,5		5,50	0,25	3,0		0,01	1 % Mn/ 1 % Si
Stellite® 25 (L605)	52,00	20,00	10,00	15,00		0,15	2,00			
Stellite® 30	50,00	26,00	15,00		6,00	0,45	2,0			0,3 % Mn/ 0,6 % Si
Stellite® 31 (X40)	56,00	25,00	10,00	7,00		0,50				0,6 % Mn/ 0,5 % Si
Stellite® X45	56,00	25,00	10,50	7,50	0,5	0,30	2,0		0,02	
Stellite® 188	37,00	22,00	22,00	14,00		0,10	3,0			1,25 % Mn
Elgiloy	40,00	20,00	15,00		7,00	0,15	17,00			0,04 % Be
Umco 50	50,00	28,00				0,12	20,50			0,5 % Mn/ 0,75 % Si
Umco 51	48,00	28,00					20,50			2 % Nb/ 0,7 % Si
Mar M 509	50,00	23,50	10,00	7,00		0,60	2,0			Ta -3,5 %/ Ti 0,2 %/ Zr 0,5 %
FSX 414	48.00	30,00	10,50	7,00		0,30	1,5		0,015	
MP35N	35,00	20,00	35,00		10,00					
MP159	35,00	19,00	25,00		7,00		9,00	0,20		Ti 3,0 %/ Nb 0,6%

Sollanalyse der chemische Zusammensetzung in Ma.% für Cobaltbasislegierungen (Quelle: S.J.M Alloys & Metals Limited)

Wellenlängendispersive Cobaltverteilung mit ESMA

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Cobaltverteilung in einem Stoßofenreiter aus der Cobaltbasislegierung Umco 50



Element	Min. (≥)	Max. (≤)
C	0,05	0,25
Si	0,5	1,5
Mn	-	1,5
Cr	27,00	30,00
Ni	-	4,00
Mo	-	-
Co	48,00	52,00
W	-	-
Al	-	-
Cu	-	-
Ti	-	-
Nb	-	-
Fe	-	20.50
P	-	0.035
S	-	0.050

Sollanalyse für die chemische Zusammensetzung für Umco 50 in Ma.% (Werkstoffnummer 2.4778)

Agenda

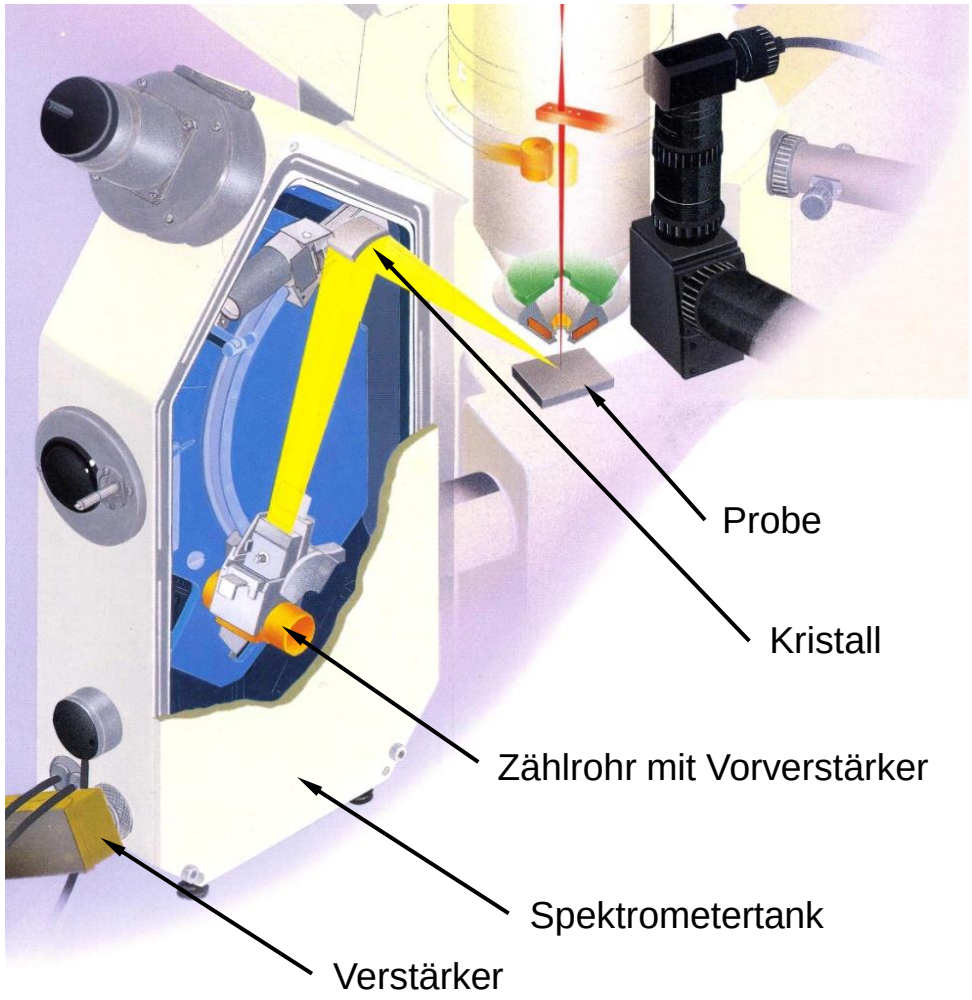
SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Einleitung
- **Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)**
- Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen
- Bestimmung der Messunsicherheiten
- Zusammenfassung

Wellenlängendispersive Mikrobereichsanalyse mit ESMA

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Aufbau und Funktion eines wellenlängendispersiven Spektrometers



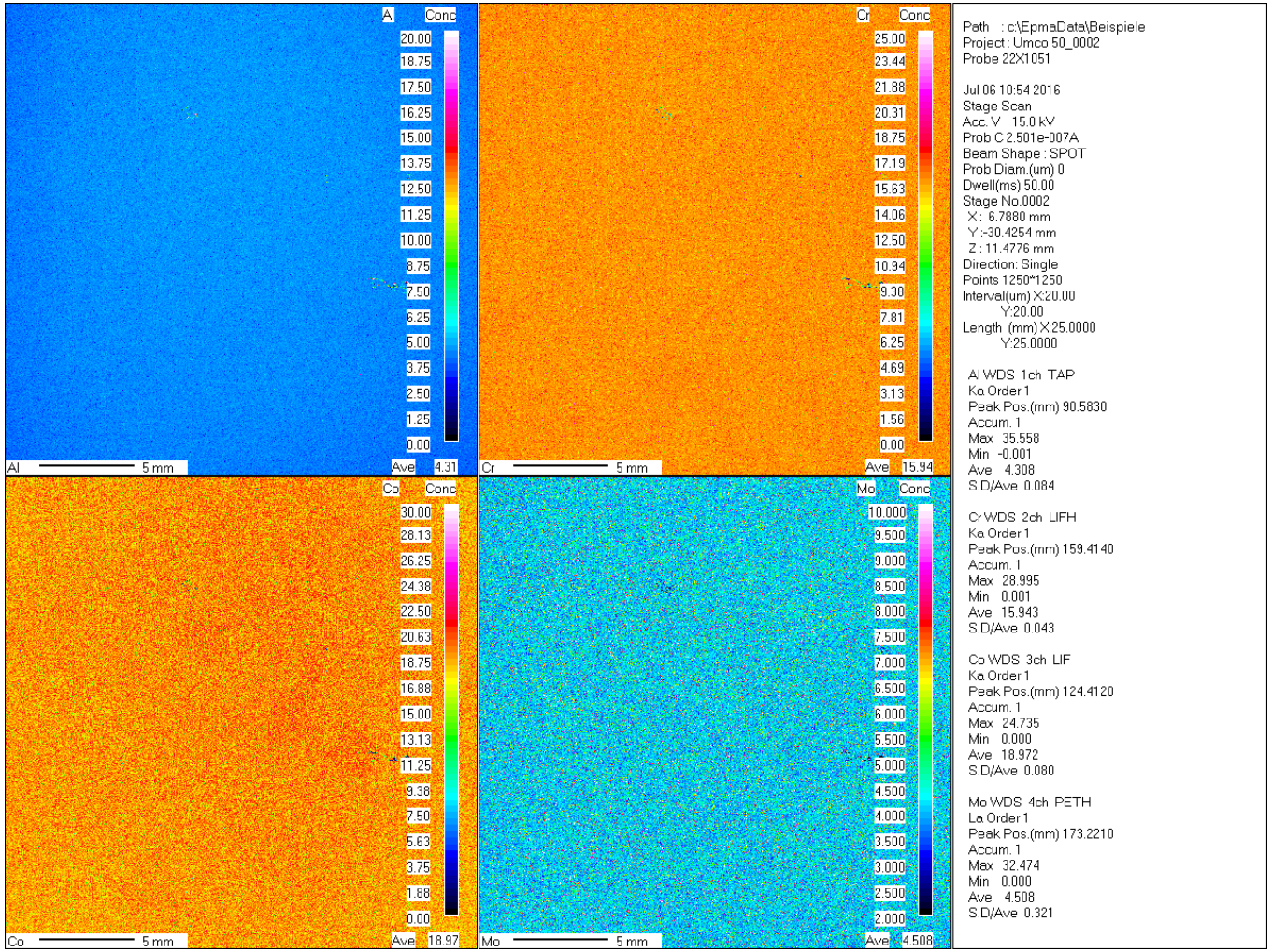
Anwendungen für die Mikrobereichsanalyse:

- Einschlussanalysen NME
- Seigerungen
- Konzentrationsgradienten
- Diffusionsprofile (WEZ)
- Schadensfälle

Wellenlängendispersive Elementverteilungen mit ESMA

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Konzentrationsverteilungen von Al, Cr, Co und Mo am Standard MBH 22X1051



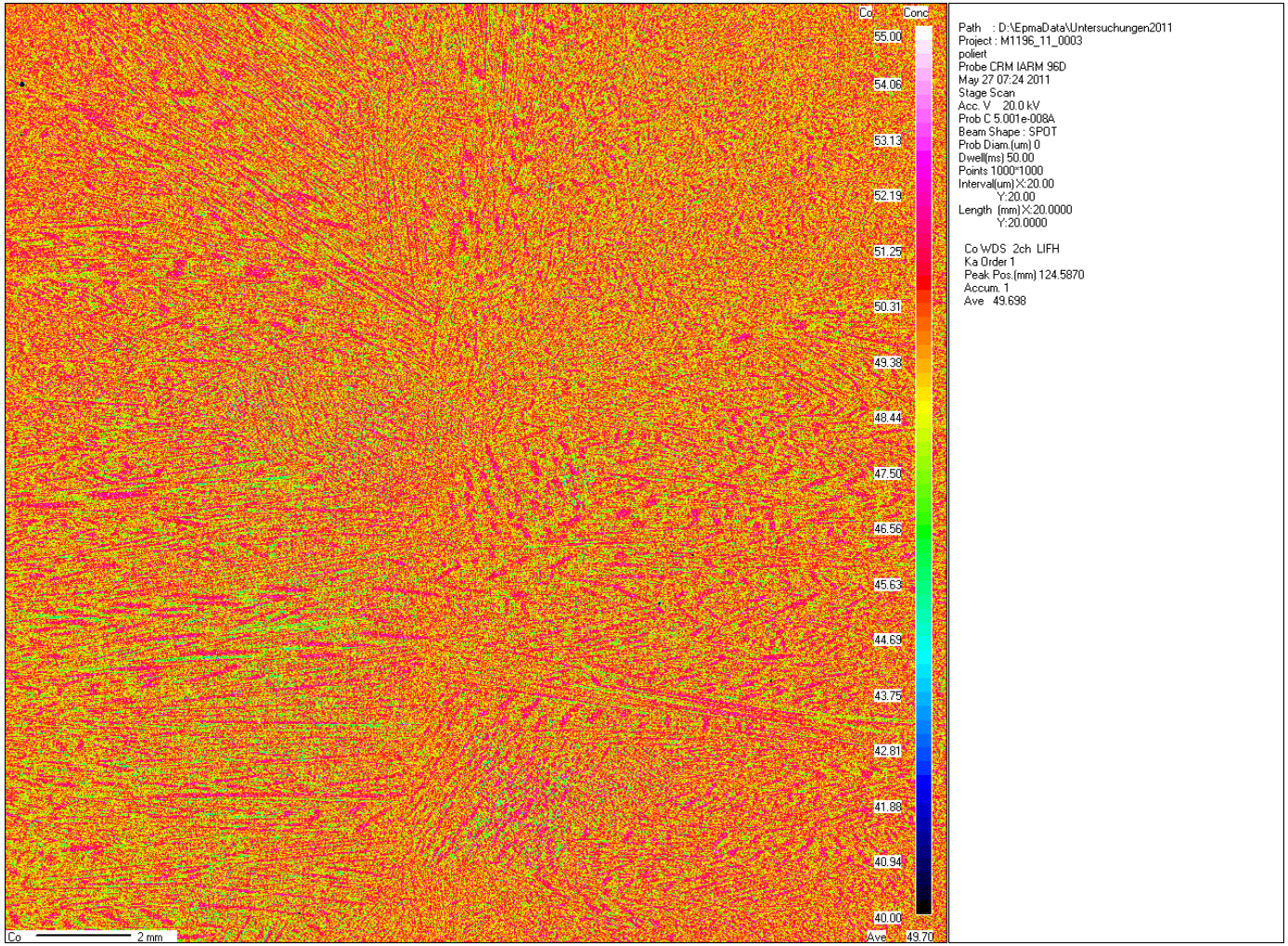
Element	Mittelwert	Messun-sicherheit
C	0,166	0,003
Si	0,58	0,02
Mn	2,06	0,006
Cr	15,95	0,08
Ni	53,421	-
Mo	4,50	0,03
Co	18,98	0,09
B	0,0009	0,0002
Al	4,35	0,04
Cu	0,115	0,002
Ti	1,078	0,013
Mg	0,0186	0,0016
Fe	0,575	0,011
P	0,004	0,0004
S	0,0015	0,050

Chemische Zusammensetzung in Ma.% mit Angabe der Messunsicherheit

Wellenlängendispersive Cobaltverteilung mit ESMA

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Konzentrationsverteilung von Cobalt im Standard IARM 96D



Element	Mittelwert	Messun-sicherheit
C	0,079	0,002
Si	0,23	0,01
Mn	1,40	0,01
Cr	19,97	0,06
Ni	10,66	0,04
Mo	0,35	0,01
Co	49,80	0,20
W	14,71	0,09
Al	0,23	0,02
Cu	0,038	0,005
Ti	0,046	0,013
Mg	0,0186	0,0016
Fe	2,17	0,05
P	0,006	0,001
S	0,0005	0,0002

Chemische Zusammensetzung in Ma.% mit Angabe der Messunsicherheit

Agenda

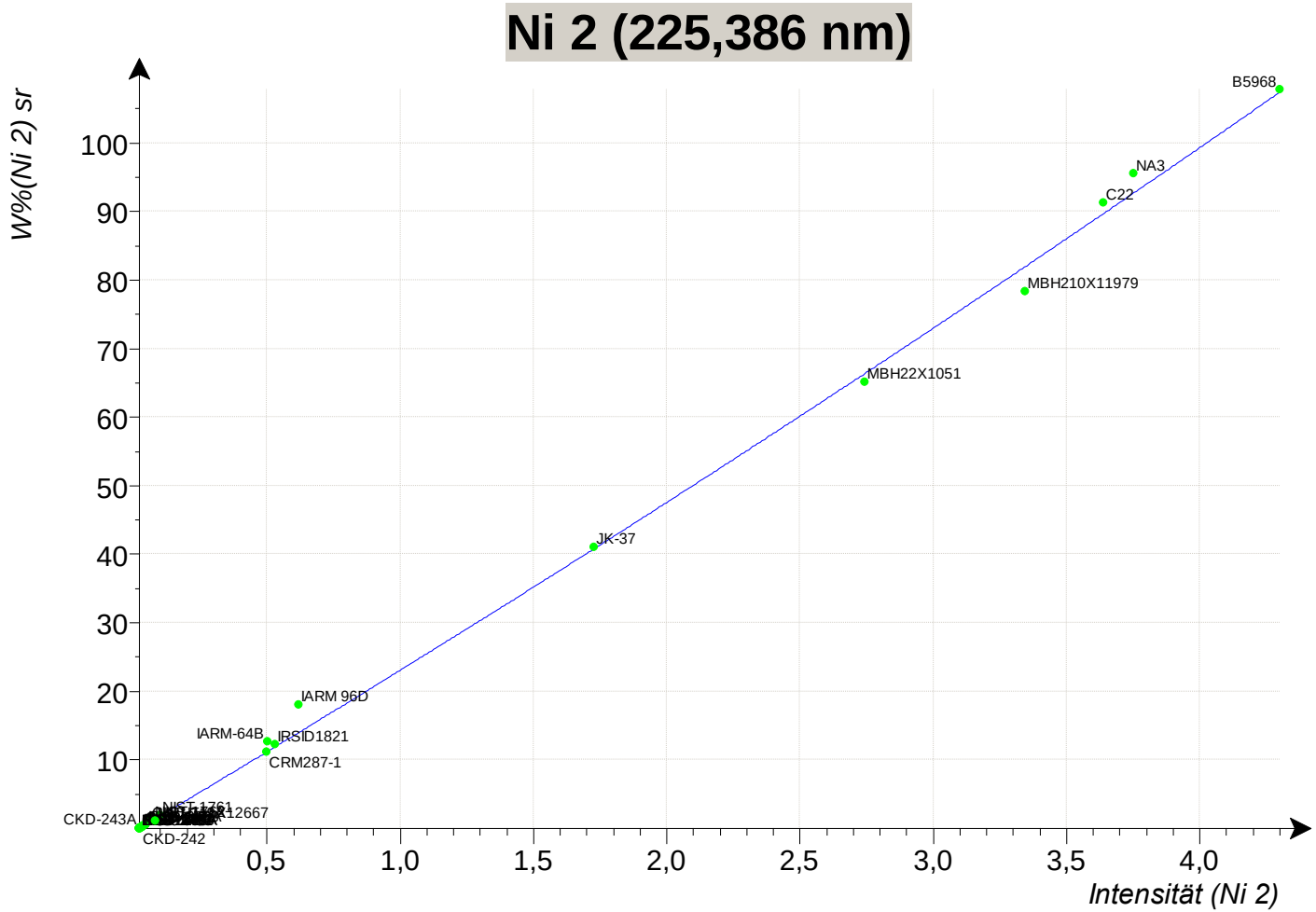
SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Einleitung
- Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)
- **Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen**
- Bestimmung der Messunsicherheiten
- Zusammenfassung

Quantifizierung von Cobaltbasislegierungen mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

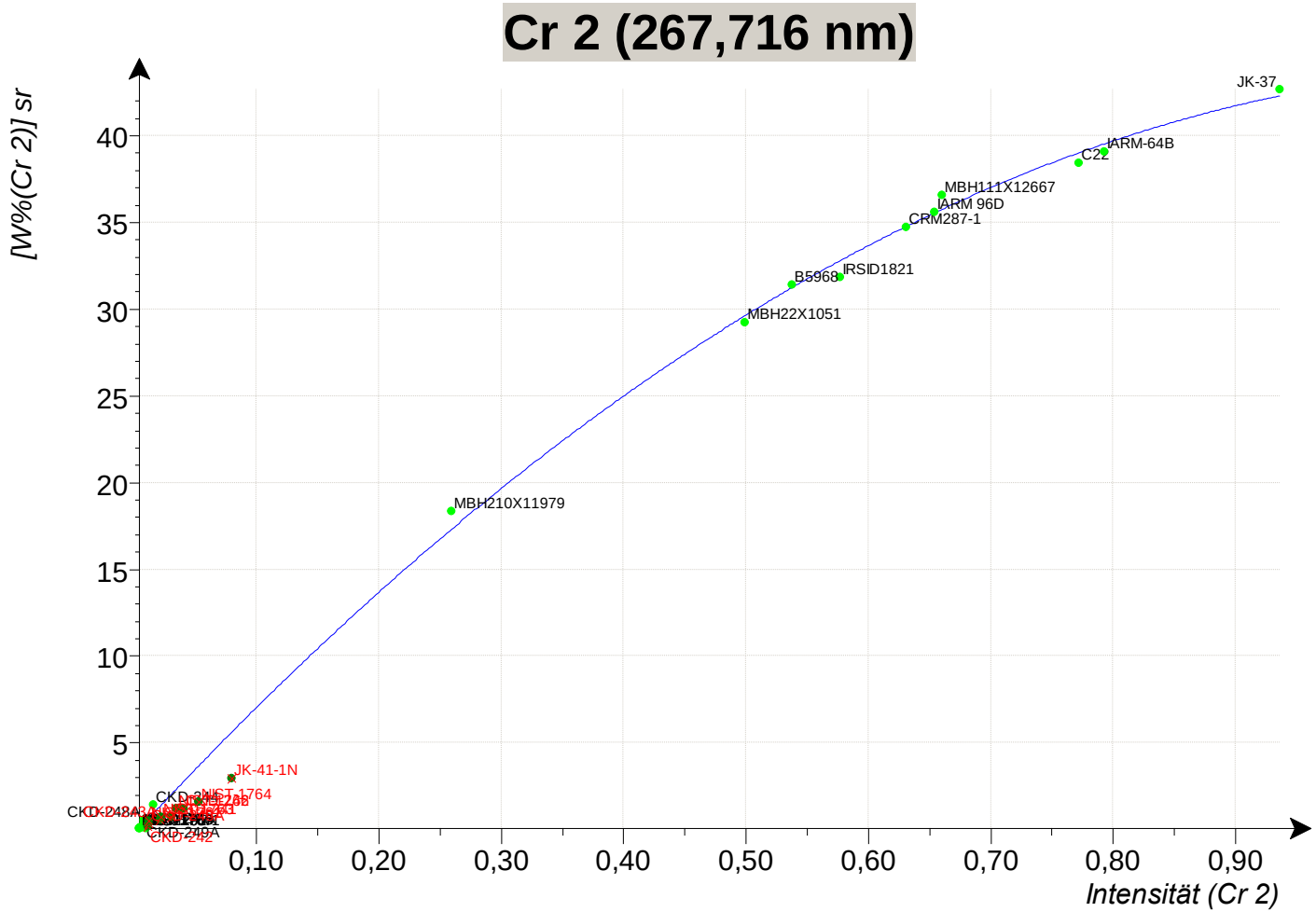
Kalibrierkurve von Nickel mit verschiedenen Standards (ZRM)



Quantifizierung von Cobaltbasislegierungen mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

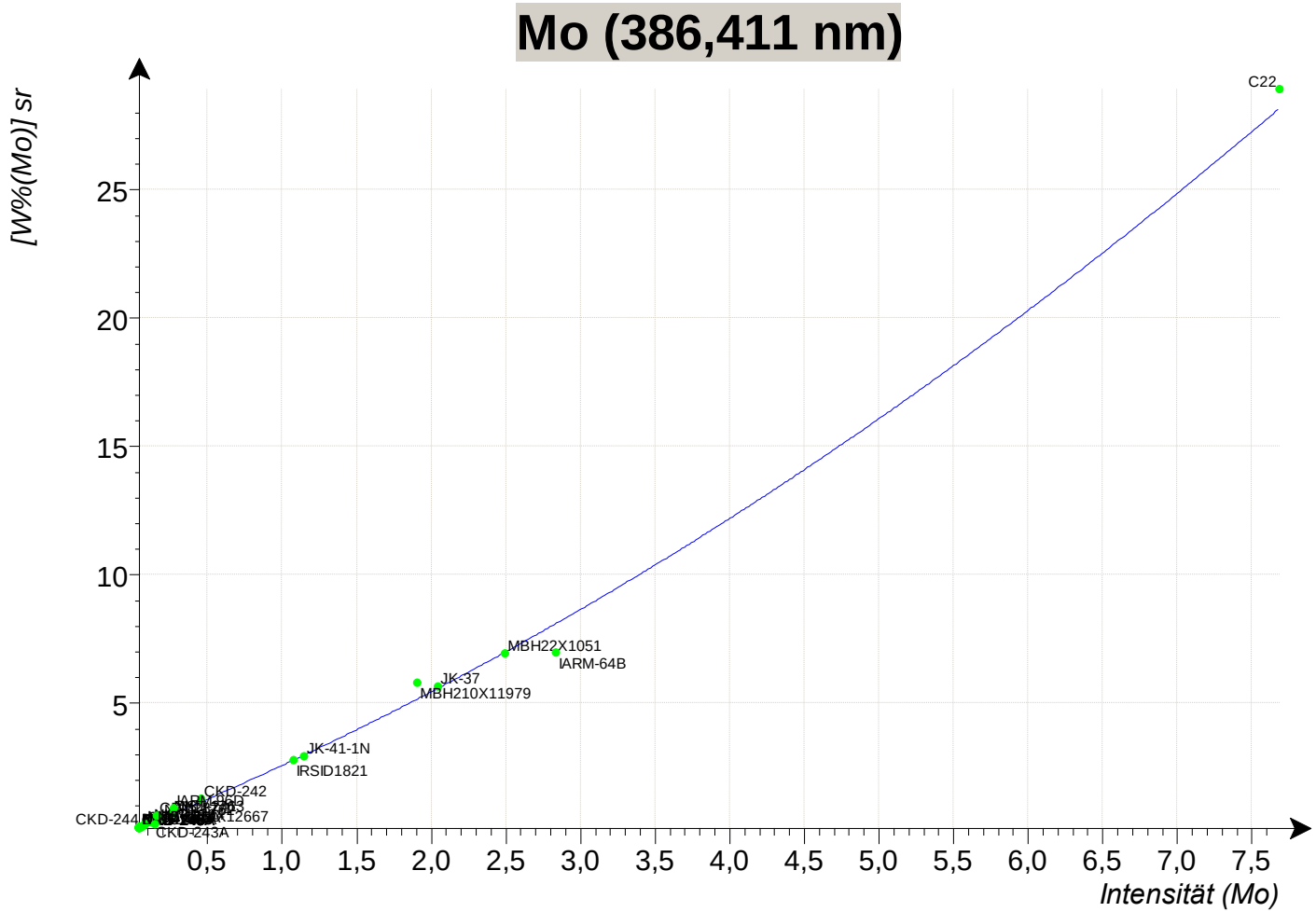
Kalibrierkurve von Chrom mit verschiedenen Standards (ZRM)



Quantifizierung von Cobaltbasislegierungen mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

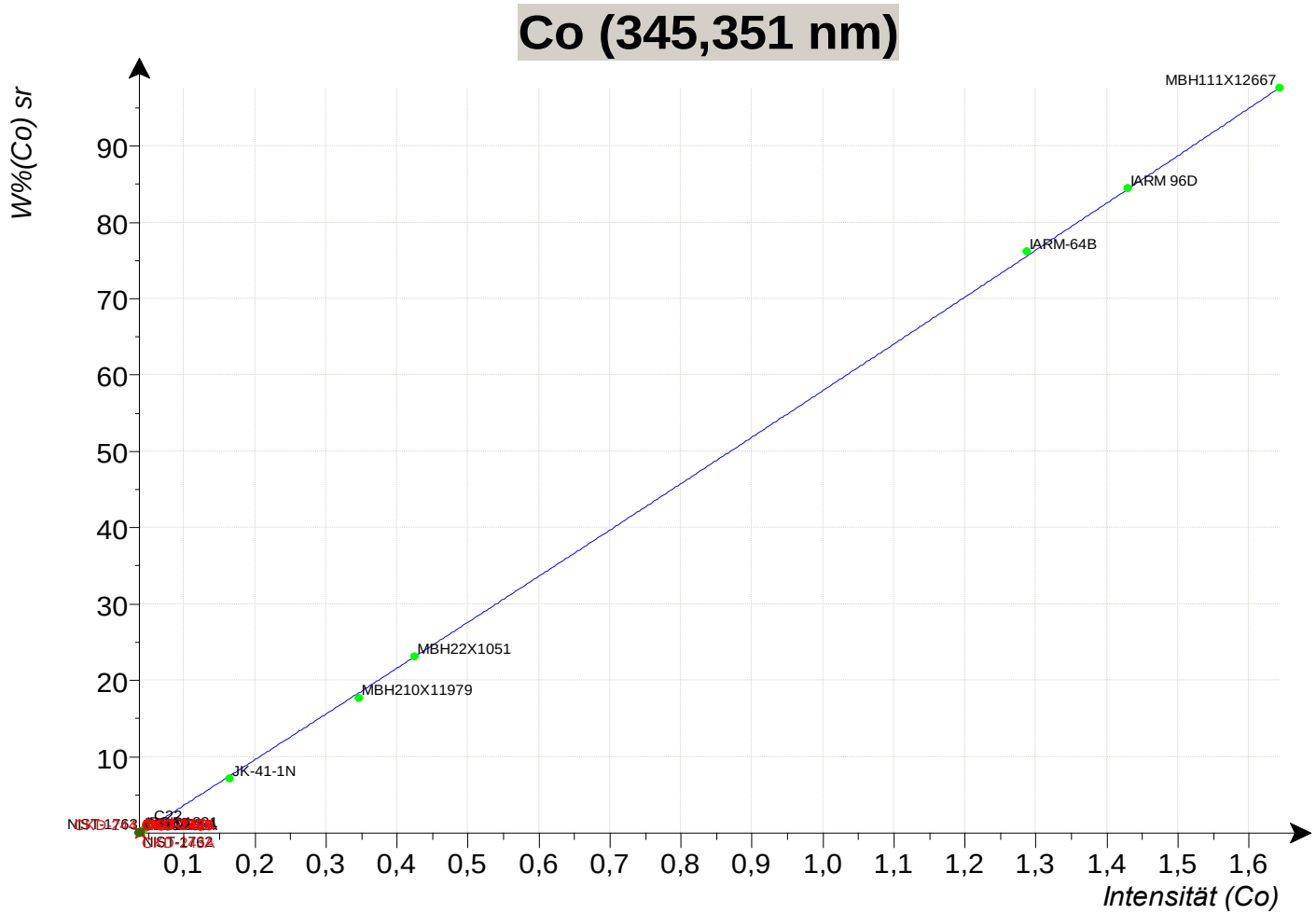
Kalibrierkurve von Molybdän mit verschiedenen Standards (ZRM)



Quantifizierung von Cobaltbasislegierungen mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

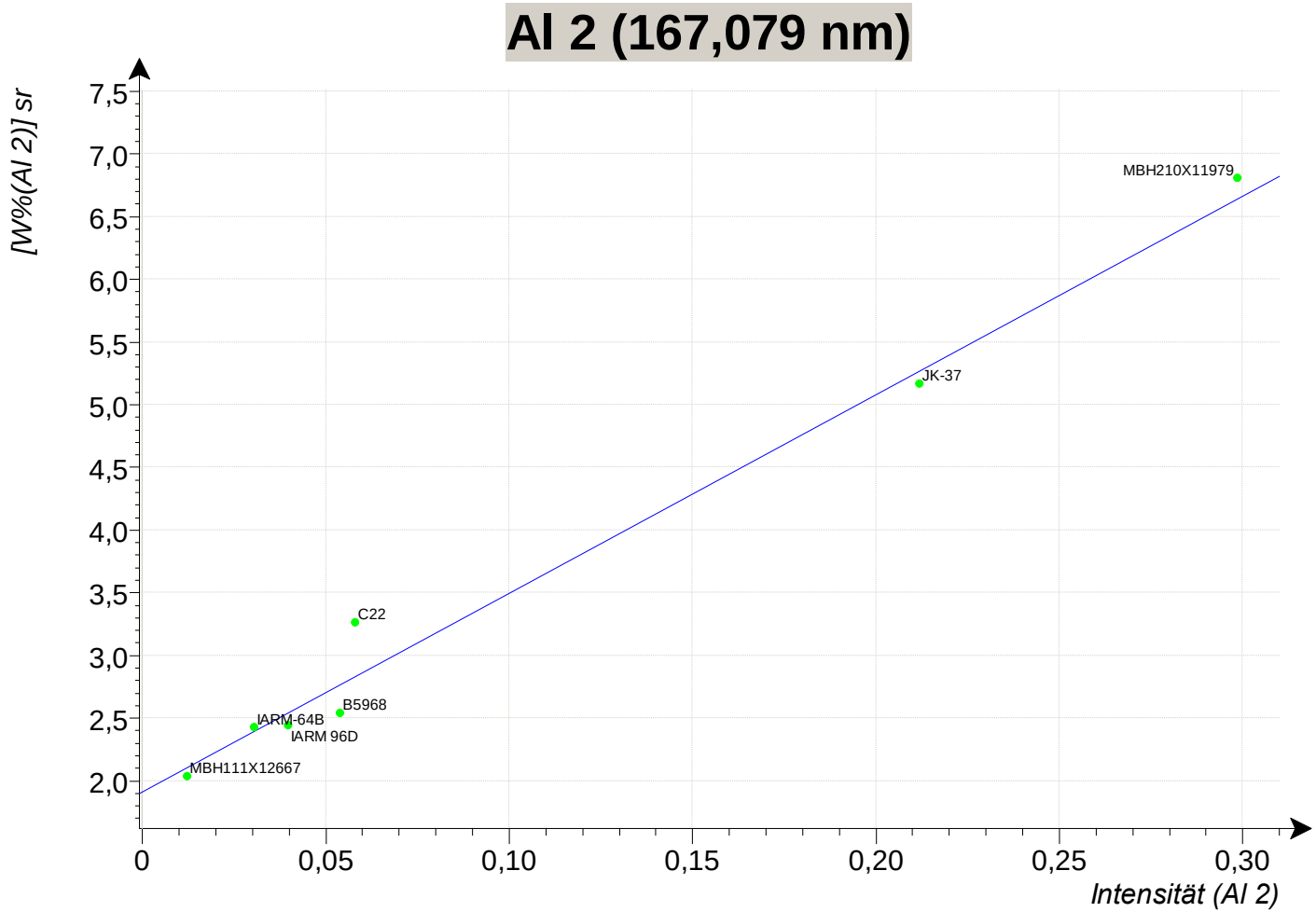
Kalibrierkurve von Cobalt mit verschiedenen Standards (ZRM)



Quantifizierung von Cobaltbasislegierungen mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Kalibrierkurve von Aluminium mit verschiedenen Standards (ZRM)



Agenda

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Einleitung
- Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)
- Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen
- **Bestimmung der kombinierten Messunsicherheiten**
- Zusammenfassung

Messung des zertifizierten Referenzmaterials mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Zertifizierte chemische Zusammensetzung mit dazugehörigen Messunsicherheiten

MBH®
ANALYTICAL LTD

22X 1051 D
Page 1 of 4
January 2006

HOLLAND HOUSE • QUEENS ROAD • BARNET • EN5 4DJ • ENGLAND • TEL: +44 (0)20 8441 2024 • FAX: +44 (0)20 8449 08
E-mail: info@mbh.co.uk Website http://www.mbh.co.uk

CERTIFICATE OF ANALYSIS

22X 1051 (batch D)

Certified Reference Material Information

Type:	NICKEL / CHROMIUM ALLOY (CAST)
Form and Size:	Disc 40mm Diameter x 15mm Thickness
Produced by:	Willan Metals Limited
Certified and supplied by:	MBH Analytical Limited

Certified Analysis

Percentage element by weight

Element	C	Si	S	Mn	Al	Cu	Co
Value [1]	0.166	0.58	0.0015	0.206	4.35	0.115	18.98
Uncertainty [2]	0.003	0.02	0.0002	0.006	0.04	0.002	0.09

Element	P	Fe	Cr	Mo	Ti	Mg	B
Value [1]	0.0040	0.575	15.95	4.50	1.078	0.0186	0.0009
Uncertainty [2]	0.0004	0.011	0.08	0.03	0.013	0.0016	0.0002

Analytical Reference Materials International

Certificate of Analysis
Certified Reference Material

ISO 9001 : 2000

Grade: **Alloy 25 / UNS R30605**

Part Number (Q.A. NO.): **IARM 96D**

Certification Date: **05/30/1998** Certificate No.: **96D-05301998-IARM-F**

Interpretation of Data

1. Certified values listed below reflect analysis results submitted by qualified analytical laboratories using a combination of methods and instrumentation that emulate actual methods and instrumental techniques currently utilized in the analytical community.
2. Any data reported and enclosed by a **parentheses ( ) is a "best estimate" and is NOT CERTIFIED.** This data could not be quantified sufficiently for certification. It was however, reported by enough laboratories to be considered as potentially present in the matrix of the material being examined.
3. The "Inter-laboratory Analysis Program" (ILAP) utilized in the establishment of the data are an ongoing program with permanent membership. Certain elements may be selected by a consensus of the members for more extensive testing. Therefore the data in **brackets [ ] indicates further testing is in process.**
4. The **"± Confidence Interval at 95%"** is enclosed by a **parentheses ( ) below the individual element's concentration.**

IMPORTANT: **A "User Registration Card" accompanies all shipments. This card should be completed immediately upon receipt of materials with the appropriate user information. This is the only way in which ARMI can guarantee customer updates or possible data modifications!**

Aluminum	Boron	Carbon	Cobalt	Chromium	Copper	Iron	Magnesium
0.23	0.003	0.079	49.8	19.97	0.038	2.17	(0.004)
(0.02)	(0.001)	(0.002)	(0.2)	(0.06)	(0.005)	(0.05)	
Manganese	**Molybdenum**	**Nitrogen**	**Niobium**	**Nickel**	**Oxygen**	**Phosphorus**	**Sulfur**
1.40	0.35	0.0084	0.08	10.66	0.0006	0.006	0.0005
(0.01)	(0.01)	(0.0002)	(0.005)	(0.04)	(0.0003)	(0.001)	(0.0002)
Silicon	**Tantalum**	**Tin**	**Titanium**	**Tungsten**	**Vanadium**	**Zirconium**	
0.23	0.03	(0.001)	0.046	14.71	0.008	(0.007)	
(0.01)	(0.01)		(0.006)	(0.09)	(0.003)		

Messung des zertifizierten Referenzmaterials im GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Intensitäten von Ni, Cr, Co, Mo und Al an zwei verschiedenen Standards

Standardprobe: MBH22X1051

		Nickel 2	Chrom 2	Aluminium 2	Cobalt	Molybdän
	1	2,71225	0,51688	0,37008	0,42477	2,49311
	2	2,76315	0,50304	0,36150	0,42659	2,50549
	3	2,72172	0,49629	0,34767	0,42527	2,52349
	4	2,79250	0,49266	0,35364	0,44343	2,47454
	5	2,72886	0,48858	0,34856	0,42524	2,47929
Mittelwert		2,74369	0,49949	0,35629	0,42906	2,49518
Std.-Abw.		0,02984	0,00991	0,00847	0,00721	0,01784
Rel. Std.-Abw. [%]		1,08753	1,98365	2,37662	1,68053	0,71485

Standardprobe: IARM 96D

		Nickel 2	Chrom 2	Aluminium	Cobalt	Molybdän
	1	0,6218	0,66116	1,30354	1,42849	0,27941
	2	0,62028	0,65141	1,29501	1,43154	0,27816
	3	0,61792	0,64934	1,29758	1,42878	0,27773
	4	0,62021	0,65593	1,29833	1,43583	0,27771
	5	0,61876	0,65346	1,29292	1,42562	0,27732
Mittelwert		0,61979	0,65426	1,29747	1,43005	0,27807
Std.-Abw.		0,00134	0,00408	0,00359	0,00344	0,00072
Rel. Std.-Abw. [%]		0,21654	0,62401	0,27636	0,24074	0,2592

Messung des zertifizierten Referenzmaterials mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Bestimmung der Messunsicherheiten des Cobaltgehaltes an ZRM mit GDOES

Arithmetischer Mittelwert:	Standardabweichung der Stichprobe:	Unsicherheit:
$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i = \frac{X_1 + X_2 + ... + X_n}{n}$	$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^{n} (X_i - \bar{x})^2}$	$u = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

mit: X_i = Einzelwert der Messung i, n = Anzahl der Messwerte, t = Student-Faktor

kombinierte Unsicherheit u_K

$$u_K = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} u_i^2} = \sqrt{u_{ZRM}^2 + u_{GDOES}^2}$$

mit: n = Anzahl der Quellen für Beiträge zur Unsicherheit;
u_i = Einzelbetrag i der Unsicherheit (inkl. des Divisors der Wahrscheinlichkeitsverteilung!)

Cobaltgehalt im ZRM MBH22X1021 mit kombinierter Messunsicherheit : 18,98 Ma.% ± 0,208 Ma.% (95%-Vertrauensintervall)

Cobaltgehalt im ZRM IARM 96D mit kombinierter Messunsicherheit : 49,80 Ma.% ± 0,212 Ma.% (95%-Vertrauensintervall)

Messung des unbekannten Stoßofenreiters mit GDOES

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Bestimmung des Cobaltgehaltes an der Probe 3537 mit GDOES

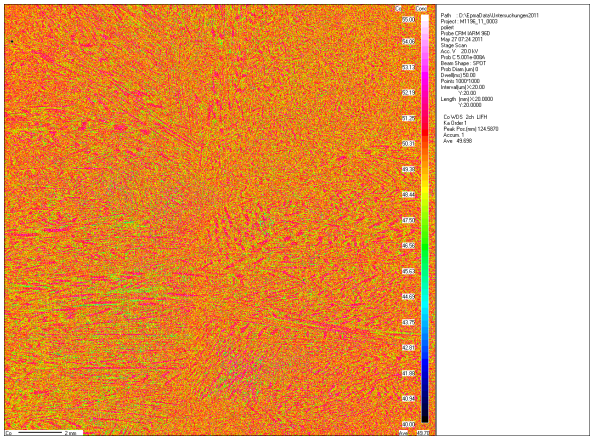
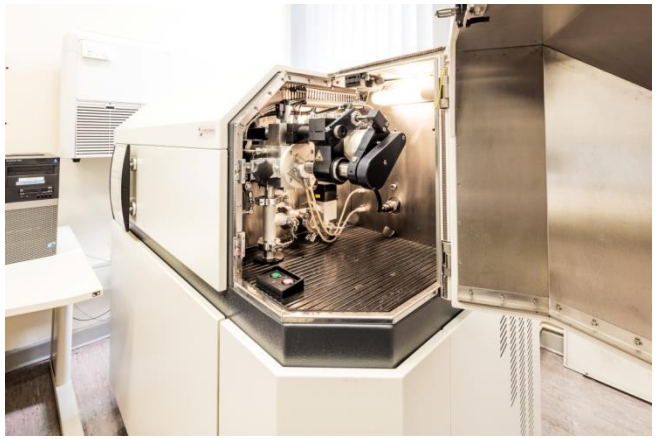
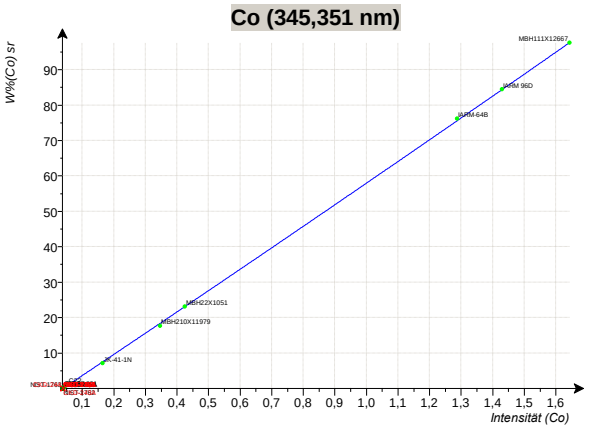
Probenident	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr 2 [%]	Ni [%]	Mo [%]	Co [%]	W [%]	Cu [%]	Ti [%]	Nb [%]	Fe 2 [%]	P [%]	S [%]
Probe 3537-1	0,218	1,004	0,597	27,661	1,381	0,041	48,602	0,021	0,091	0,005	0,004	20,341	0,008	0,026
Probe 3537-2	0,221	1,002	0,587	27,615	1,376	0,042	48,801	0,022	0,088	0,003	0,004	20,203	0,008	0,028
Probe 3537-3	0,223	1,009	0,592	27,810	1,369	0,047	48,614	0,020	0,097	0,004	0,004	20,177	0,007	0,027
Probe 3537-4	0,219	1,006	0,586	27,496	1,385	0,046	48,902	0,021	0,092	0,002	0,004	20,207	0,008	0,026
Probe 3537-5	0,216	1,011	0,591	27,613	1,388	0,044	48,557	0,020	0,095	0,005	0,004	20,420	0,009	0,027
Mittelwert [Ma.%]	**0,219**	**1,006**	**0,591**	**27,639**	**1,380**	**0,044**	**48,695**	**0,021**	**0,093**	**0,004**	**0,004**	**20,270**	**0,008**	**0,027**
Standard-abweichung	**0,003**	**0,004**	**0,004**	**0,113**	**0,008**	**0,003**	**0,149**	**0,001**	**0,004**	**0,001**	**0,000**	**0,106**	**0,001**	**0,001**

Cobaltgehalt im Stoßofenreiter 3537 mit kombinierter Messunsicherheit: 48,695 Ma.% ± 0,088 Ma.% (95%-Vertrauensintervall)

Agenda

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Einleitung
- Charakterisierung von ZRM mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)
- Kalibrierung einer GDOES-Methode für Cobaltbasislegierungen
- Bestimmung der Messunsicherheiten
- **Zusammenfassung**

Zusammenfassung

- Proben aus Cobaltbasislegierungen sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sehr hart und deshalb schwierig zu präparieren.
- Die Quantifizierung und Validierung der chemischen Zusammensetzung in Form von Element-verteilungen mit Elektronenstrahlmikrosonden ist hinsichtlich Ortsauflösung und auf den Mittelwert bezogene Streuung (Variationskoeffizient) sehr genau, benötigt aber aufgrund der sequentiellen Arbeitsweise sehr viel Zeit (ca. 60 h).
- Zertifiziertes Referenzmaterial ist die zwingende Voraussetzung für die Quantifizierung und muss bestimmten Grundsätzen entsprechen (Homogenität, Unveränderlichkeit, Aufbewahrung).
- Der quantitative Cobaltgehalt von Cobaltbasislegierungen ist mit der Glimmentladungsspektro-metrie schnell und vertrauenswürdig zu ermitteln.