

04.72.12

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1972

TE 14/77

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE TECNOLOGIA

Estudio de Aleaciones por medio de Microsonda

Héctor Espejo y Tulio A. Palacios

BUENOS AIRES

1972

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE TECNOLOGIA

Estudio de Aleaciones por medio de Microsonda

Héctor Espejo y Tulio A. Palacios

BUENOS AIRES

1972

ESTUDIO DE ALEACIONES POR MEDIO DE MICROSONDA

Héctor Espejo y Tulio A. Palacios +

RESUMEN

El uso de un programa general de correcciones para los datos experimentales de composición química, provenientes de un microanalizador a sonda electrónica, permitió la simulación de curvas de calibración "valor corregido versus valor experimental", para una serie de aleaciones binarias seleccionadas entre los elementos de números atómicos 30 y 6, en todo el rango de composición.

La corrección se efectúa siempre sobre el elemento de mayor número atómico, determinando el otro por diferencia.

Los sistemas de aleaciones estudiadas, son las siguientes:

GRUPO A - SISTEMA Al-X

Al(Mg, Na, O, C)

GRUPO B - SISTEMA Mn-X

Mn(V, Ti, Al)

GRUPO C - SISTEMA Fe-X

Fe(V, Cr, Ti, S, Si, Al, O, C)

GRUPO D - SISTEMA Cu-X

Cu(Fe, Co, Ni, Mn, Ti, Al)

La radiación X característica utilizada para el análisis

+ Departamento de Metalurgia - Gerencia de Tecnología

Comisión Nacional de Energía Atómica.-

de las aleaciones binarias, fué la raya $K\alpha_1$, cuyo potencial de excitación está dentro de los que provee el instrumento para aceleración del haz de electrones analizador.

Esto último impone a los programas de cálculo desarrollados, la entrada de datos correspondientes a esta línea de emisión.

Para cada aleación dentro de los sistemas estudiados, se trazan las curvas de calibración utilizando como parámetro la sobretensión, definiéndose ésta, como el cociente entre el potencial real de análisis y el potencial de excitación de la radiación analizada.

A partir de cada curva de calibración se estudian dos tipos diferentes de variaciones:

- a) El error relativo entre las concentraciones experimentales y corregidas en función de la sobretensión impuesta.
- b) El error relativo cometido versus la sobretensión aplicada y a composición experimental constante.

Estas últimas curvas, reunidas en un mismo gráfico, para cada sistema permiten además visualizar el aspecto característico que presentan en función del número atómico del segundo elemento.

Del análisis de lo expuesto se observa:

- 1) Las tendencias generales que presentan las curvas indicadas en a), en cuanto a la variación del error relativo.

- 2) La sobretensión óptima que hace el error relativo mínimo entre las concentraciones verdaderas y experimentales.

Esta se compara con lo aceptado en la literatura.

ESTUDIO DE ALEACIONES POR MEDIO DE MICROSONDA

H. Espejo y T.A. Palacios

INTRODUCCION

El advenimiento del microanálisis gracias a la creación de la microsonda electrónica por CASTAING (1) en 1951, ha permitido investigar a escala microscópica la composición química de una muestra lo que no era posible hasta ese momento.

El instrumento permite focalizar un haz de electrones, que puede ser llevado al diámetro de un micrón, sobre una región de la muestra a analizar. Dichos electrones interactúan dentro de ella en volúmenes muy reducidos excitando a todos los átomos constituyentes. Estos emiten una radiación dentro del espectro de los rayos X, dependiendo sus longitudes de onda del nivel atómico excitado.

La intensidad proveniente de una cierta raya es proporcional a la concentración del elemento emisor investigado. La relación entre dicha intensidad y la de un elemento puro, de la misma naturaleza, nos da en primera aproximación un resultado cuantitativo de la concentración.

Es perfectamente conocido que esta primera aproximación no es el valor correcto de la composición el que debe ser corregido por diferentes efectos que detallaremos más adelante, para obtenerlo.

La teoría indica que los factores de corrección son función de la composición real de la muestra incógnita además de las condiciones de operación del instrumento; por lo tanto, hay que aplicar un "calculo de corrección", al valor medido para obtener el valor correcto de la composición.

Los cálculos de corrección pueden ser efectuados manualmente para el caso de muestras simples pero se hacen tediosos y la posibilidad de errores involuntarios aumenta, para muestras más complejas.

Para obviar estos inconvenientes se han desarrollado distintos programas procesados mediante computadora, que realizan las correcciones de acuerdo a las teorías existentes.

Algunos programas de cálculo permiten hacer simulaciones previas, de valores medidos y la obtención de los correspondientes valores corregidos, con lo cual se pueden establecer de antemano las curvas de calibración para los sistemas propuestos.

Se ha decidido realizar el estudio sistemático de las correcciones de ciertas aleaciones binarias, a los efectos de determinar las posibles relaciones entre las curvas de calibración y las condiciones de operación del equipo.

Debido a que el potencial de aceleración de los electrones, tiene mucha importancia en los cálculos, la introducción de diferentes valores de potencial hace que se obtengan curvas de calibración diferentes para cada valor elegido. Esto es de suma importancia ya que un potencial óptimo es difícil de prever, siendo muy diferente a veces para cada elemento de la muestra analizada.

Denominaremos en lo sucesivo sobretensión U , a la relación entre el potencial de aceleración E_0 y el crítico de excitación de la raya en estudio (por ejemplo la $K\alpha_1$ ó la $K\beta_1$, etc)

Su valor puede variar entre la unidad y un valor muy grande que depende de la E_0 máxima que provea el equipo analizador disponible (En nuestro caso una MICROSONDA C.A.M.E.C.A. Modelo MS 46, cuyo rango de trabajo está entre 3 y 40 keV)

Debido a las particularidades del programa de cálculo

utilizado para estas aleaciones binarias, sólo se corrige el elemento de número atómico mayor, siendo el otro determinado por diferencia.

Mediante una computadora se procesan los datos necesarios para obtener las curvas de calibración respectivas en todo el rango de composición y la acumulación de estas curvas para cada sistema permite realizar un análisis sistemático detallado y posteriormente extraer conclusiones.

PRINCIPIO DEL METODO DE MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA

Como ya expresáramos, CASTAING (1), introduce el análisis mediante microsonda electrónica, usando un haz de electrones acelerados focalizado sobre un punto de la muestra a analizar el cual provoca la emisión de la radiación X característica de todos los elementos presentes en el microvolumen analizado. Dicho microvolumen es función directa del potencial de aceleración impuesto a los electrones y del potencial crítico (E_c) de excitación de la raya analizada (2).

El análisis espectral se hace mediante un espectrómetro a cristal monocromador, que es capaz de separar cada raya característica presente.

Se vé en la figura 1, un clásico espectro de rayos X perteneciente al elemento Cu ($Z = 29$) obtenido en la microsonda existente en la Comisión Nacional de Energía Atómica. Se obtuvo excitando con un potencial de 20 keV, una muestra de Cu puro (99,999 %) y monocromatizando la radiación X con un cristal de cuarzo orientado según el plano $11\bar{2}0$.

Pasando a una muestra incógnita, si supuestamente tuviera Cu, se obtendría un espectro similar y diríamos que el material en forma cualitativa posee dicho elemento.

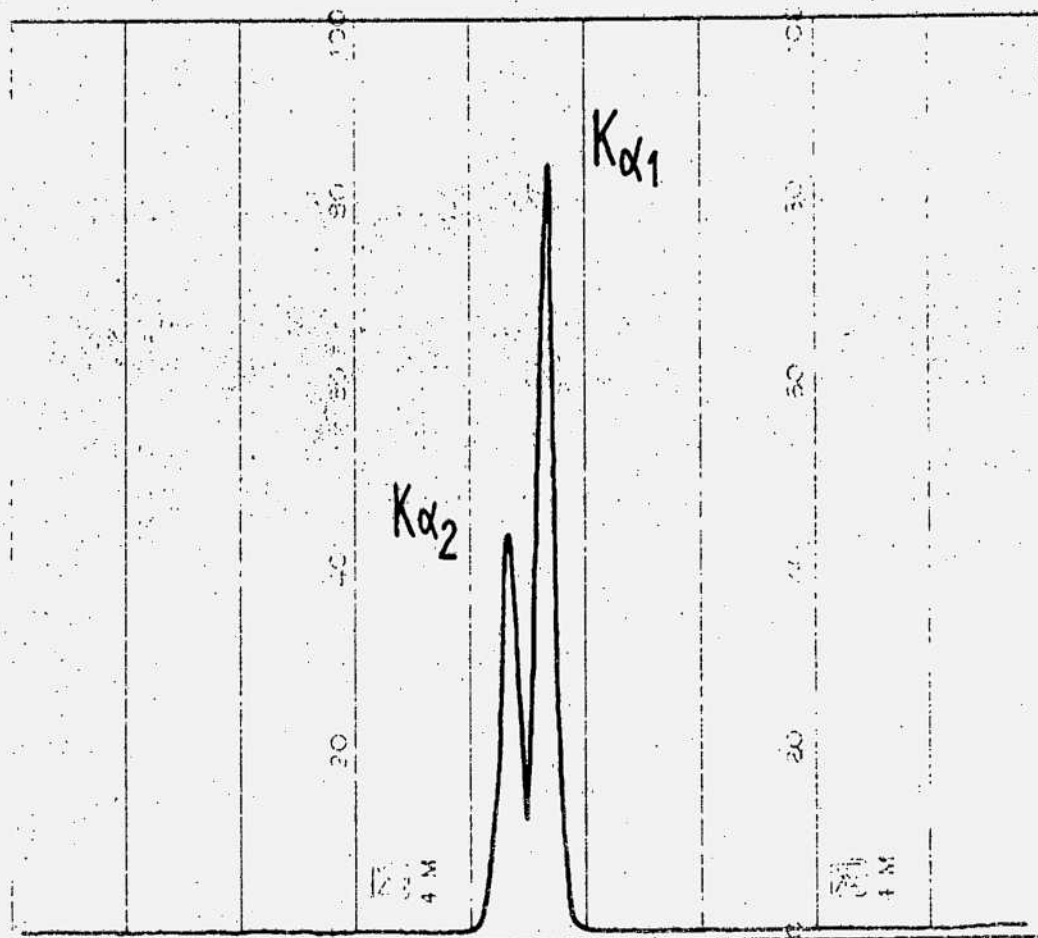


Figura 1.- Espectro de rayos X. Elemento : Cu
Potencial de excitación: 20 keV.

Pero además se puede determinar cuantitativamente la composición de la muestra.

Sea una aleación binaria constituida por los elementos A y B, de números atómicos Z_A y Z_B y pesos atómicos A_A y A_B respectivamente hallándose en la aleación con composición C_A o/p y C_B o/p. Supuestamente como patrones disponemos de los elementos A y B puros.

Supongamos que se desea saber entonces, el porcentaje del elemento A en la aleación.

La muestra se encuentra en vacío (10^{-5} torr) junto también con los patrones. Primeramente ubicamos el haz sobre el patrón A. Se tendrá un espectro de emisión como el que vimos antes y monocromatizamos solamente la radiación $K\alpha(1.-$

Lo importante es poder medir la intensidad de dicha línea, para lo cual la hacemos incidir una vez discriminada, sobre un contador proporcional y el conteo de impulsos a la salida nos permitirá saber que intensidad nos provee la línea excitada en el elemento puro.

La intensidad medida en la posición de máxima reflexión del cristal monocromador no es la que realmente emergió de la muestra debido a que el conjunto detector-electrónica de conteo posee una "inercia" en el conteo de fotones X y transmite al escalímetro menos impulsos de los que realmente llegaron. La estimación correcta surge de aplicar la siguiente expresión deducida por RUARK y GRUNER (3)

$$N_v = \frac{N_m}{1 - \tau N_m} \quad (1)$$

donde

N_m : Intensidad medida experimentalmente (c / seg)

N_v : Intensidad corregida (c / seg)

τ : Tiempo muerto (microsegundos)

El valor del tiempo muerto τ tiene en cuenta el tiempo en que el contador permaneció impassible a la llegada de un nuevo impulso y es del orden de los microsegundos normalmente.

Debido al hecho de que no solo detectamos la intensidad proveniente de la radiación característica, sino también la del espectro continuo dentro del intervalo que el cristal refleja, junto además de una cantidad de radiación difusa, debemos descontar la intensidad de estos dos últimos efectos que constituyen al denominado "fondo".

Para ello desplazamos el cristal monocromador por delante y detrás del pico de la raya característica elegida, midiendo la intensidad en esas posiciones. Posteriormente obtenemos el promedio de ambas y esta intensidad será descontada de la medida en el pico ya corregida por acción del tiempo muerto.

Hemos visto entonces como se puede medir la intensidad de una línea en un elemento puro.

Si pasamos a la aleación y efectuamos un proceso totalmente similar, obtendremos la intensidad del elemento A pero por supuesto con otro valor, proporcional en cierta medida a la concentración en que se halla en la muestra.

Para poder generalizar, llamaremos $I_{(A)}$ a la intensidad de rayos X del elemento puro ya corregida e I_A a la intensidad del mismo elemento en la aleación, también corregida por los dos efectos mencionados anteriormente.

Por lo tanto, como primera aproximación de la composición del elemento A en la aleación, se puede establecer

$$C_{m_A}(\%) = \frac{I_A}{I_{(A)}} \cdot 100 \quad (2)$$

La nomenclatura utilizada por PHILIBERT (4), para esta expresión es K_A^θ , indicándola como la concentración experimental

del elemento A, habiendo efectuado el análisis de la radiación emergente según un ángulo de emergencia θ .-

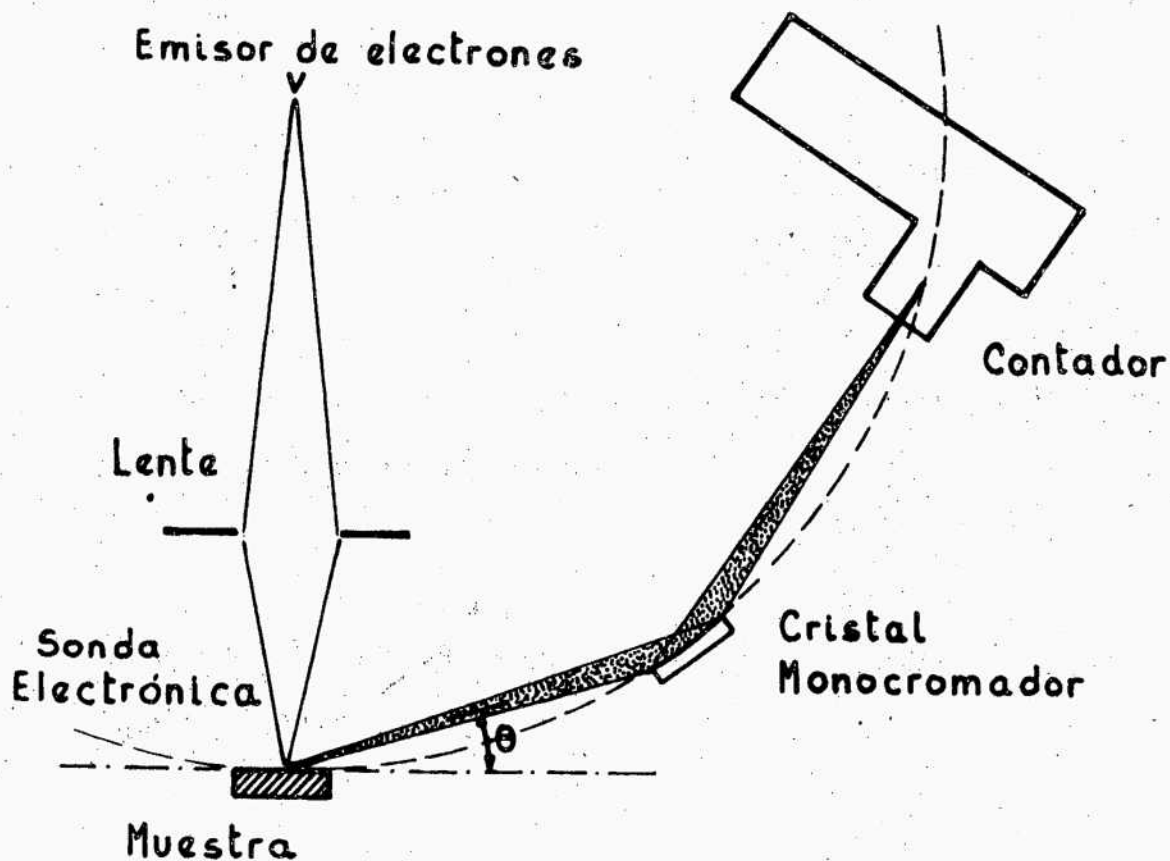


Figura 2.- Análisis de la radiación X emergente.

El cociente indicado en la expresión (2) no es la real composición que estamos buscando. Para hallarla es necesario relacionar las intensidades de rayos X engendradas en la muestra y no las emergentes de ella.

Pero pasar de éstas a aquéllas presupone aplicar una teoría de corrección sustentada por varios autores entre ellos CASTAING (1), PHILIBERT (5), DUNCUMB (6), TONG (7), los cuales con un formalismo más o menos complejo, permiten desarrollar la conversión del valor medido de la concentración a su valor corregido.

ESQUEMA DE CORRECCION ACEPTADO

Basándonos en los cálculos teóricos sobre la penetración de electrones en una muestra, el rendimiento de emisión de una raya excitada por electrón incidente, la sección eficaz de ionización, etc. y las medidas experimentales de ciertas magnitudes fundamentales como ser el potencial medio de ionización, el potencial crítico de excitación de cada nivel atómico, el coeficiente de retrodifusión de electrones de una muestra masiva, etc., los cálculos de corrección pueden estar sujetos al siguiente esquema:

- RELACION DE LAS INTENSIDADES TOTALES EMERGENTES..... K_A^{θ}
- F
- RELACION ENTRE LAS INTENSIDADES PRIMARIAS EMERGENTES.. k_A^{θ}
- A
- RELACION ENTRE LAS INTENSIDADES PRIMARIAS ENGENDRADAS k_A
- Z
- RELACION ENTRE LAS INTENSIDADES ENGENDRADAS O CONCENTRACION MASICA DEL ELEMENTO EN LA MUESTRA..... C_A



Se trata entonces de pasar de la primera aproximación medida experimentalmente a la concentración másica real.

Para cada paso del cálculo hay un modelo matemático específico denominado

- F CORRECCION POR FLUORESCENCIA
- A CORRECCION POR ABSORCION
- Z CORRECCION POR DIFERENCIA DE NUMERO ATOMICO.

El sentido de la corrección es el indicado anteriormente (sentido de la flecha) estableciéndose el esquema denominado " F A Z ".

ESQUEMA DE CORRECCION PARTICULAR " A Z "

A partir de un ejemplo propuesto por CASTAING en su trabajo original (1), veamos si se puede simplificar el esquema anterior para el caso de las aleaciones binarias, donde se corrige solo el elemento de mayor número atómico.

Supongamos una aleación $Zn_x Cu_y$. La diferencia de números atómicos entre ambos elementos es uno. Desde el punto de vista energético, ninguna de las rayas del Cu excita a la serie K del Zn, que nos interesa es decir, el Cu no tiene ningún efecto de fluorescencia sobre el elemento Zn.

Dicho de otra manera, el Zn no debe ser corregido por efecto de fluorescencia del Cu ya que éste no posee radiaciones más energéticas que lo que necesita el Zn para emitir radiación X de la serie K.

En este trabajo se ha planteado el análisis de 21 aleaciones que integran cuatro sistemas en los cuales el elemento que rige la denominación del sistema es de número atómico mayor que los elementos que lo acompañan en la aleación y son por lo tanto válidos las consideraciones del ejemplo mencionado.

Resumiendo digamos, que esta consecuencia de corregir el elemento de número atómico mayor (más pesado) es de mucha importancia para el estudio encarado ya que no se va a tomar en ningún momento el efecto de fluorescencia y la corrección respectiva no va a intervenir.

La transformación del esquema de cálculo nos permitirá pasar de la relación de las intensidades totales emergentes (que entonces es lo mismo que la relación de las intensidades primarias emergentes) a la concentración verdadera por aplicación del esquema " A Z " en lugar del " F A Z " general.-

MODELOS ACEPTADOS

Llamemos de ahora en más K_A^θ a la concentración medida del elemento A en la aleación $AxBy$ luego de la corrección de tiempo muerto y fondo. (+)

Por lo tanto en nuestro caso, como no hay factor correctivo de fluorescencia característica por lo visto en el punto anterior

$$K_A^\theta = k_A^\theta \quad (3)$$

Al valor definido por esta igualdad lo corregiremos primero por efecto de la absorción que le imprime a la intensidad engendrada la porción de la muestra no excitada. Se adopta generalmente el modelo de PHILIBERT (5), con las modificaciones introducidas por DUNCUMB (2).-

El hecho físico que justifica la corrección es que la radiación se produce en profundidad y emerge de la muestra en estereoradianes atravesando parte de la muestra no excitada directamente, la que absorbe una porción de la radiación producida. La aplicación de la teoría desarrollada para este efecto nos conduce a plantear el factor de corrección por absorción de la siguiente manera

$$K_A = k_A^\theta \cdot \frac{f(\bar{x})_{\text{Patrón}}}{f(\bar{x})_{\text{Muestra}}} \quad (4)$$

(+) Esta relación puede ser afectada por el error estadístico debido a la aleatoriedad de la emisión X , que es base del trabajo "CALCULO DEL ERROR ESTADISTICO DE LA CONCENTRACION EXPERIMENTAL EN MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA", presentado en esta misma reunión.

La expresión de la función $f(\chi)$ es la siguiente:

$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \cdot \left(1 + \frac{h}{1+h} \cdot \frac{\chi}{\sigma}\right)} \quad (5)$$

donde:

a) $\chi = \mu/\rho \cdot \operatorname{cosec} \theta \quad (6) \dots \dots \mu/\rho =$ Coeficiente de absorción másico de rayos X.-

$\theta =$ Angulo en que se mide la radiación total emergente.
En nuestro instrumento:

$$\theta = 18^\circ$$

$$\operatorname{cosec} \theta = 3,236$$

b) $h = 1,2 \frac{A}{Z^2} \quad (7) \dots \dots$ " h " es un parámetro que depende de la muestra ligado a la difusión de electrones.

c) $\bar{U} = \frac{c \cdot 10^5}{E_o^x - E_c^x} \quad (8) \dots \dots \bar{U} =$ Coeficiente de LENARD ligado a la penetración útil de electrones.

$E_o =$ Potencial real de análisis (keV)

$E_c =$ Potencial crítico de excitación del nivel elegido (keV)

$C, x =$ Se aceptan los valores propuestos por HEINRICH (8)

$$c = 4,65$$

$$x = 1,65$$

El valor de $\bar{\chi}$ debe estar dado en función de la composición ya que

$$\left[\mu/\rho \right]_{A_x B_y \dots} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot \left[\mu/\rho \right]_i^j \quad (9)$$

En nuestro caso para aleaciones binarias

$$\left[\mu/\rho \right]_{A_x B_y} = C_A \cdot \left[\mu/\rho \right]_A^A + C_B \cdot \left[\mu/\rho \right]_A^B \quad (10)$$

y como surge que $C_B = (1 - C_A)$

resulta

$$\mu/\rho]_{A_x B_y} = C_A \cdot (\mu/\rho]_A^A - \mu/\rho]_A^B) + \mu/\rho]_A^B \quad (11)$$

Los valores de μ/ρ para la serie K, por ejemplo, se han tomado del trabajo de FRAZER (9)

Lo mismo ocurre con $\bar{h}_i$ donde se acepta que

$$h_{A_x B_y \dots} = \sum_{i=1}^m C_i \cdot h_i \quad (12)$$

y para binarios

$$h_{A_x B_y} = C_A \cdot h_A + (1 - C_A) \cdot h_B \quad (13)$$

Como hemos visto $f(\chi)$ es una función dependiente de la composición y por lo tanto es posible simular ésta dándole valores entre el 0 y el 100 o/p, con lo que se obtienen valores corregidos por absorción de antemano por aplicación de la expresión (4) para todo el rango de composición.

CORRECCION DE NUMERO ATOMICO

Como ha sido establecido por PHILIBERT y TIXIER (10), la corrección denominada de número atómico se puede expresar así:

$$C_A = k_A \cdot \frac{R_{\text{patrón}} \cdot S_{\text{muestra}}}{S_{\text{patrón}} \cdot R_{\text{muestra}}} \quad (14)$$

El segundo miembro es fácilmente calculable como veremos ya que un factor es la concentración obtenida como relación de las intensidades primarias generadas y los otros dos términos son: a) "R" llamado factor de retrodifusión de electrones y b) "S"

factor de frenado.

El significado físico del primero tiene en cuenta que no todos los electrones incidentes en la muestra darán origen a radiación X sino que un cierto porcentaje son retrodifundidos y no contribuyen de ningún modo al efecto que nos interesa. La siguiente figura presenta en profundidad la incidencia de los electrones.

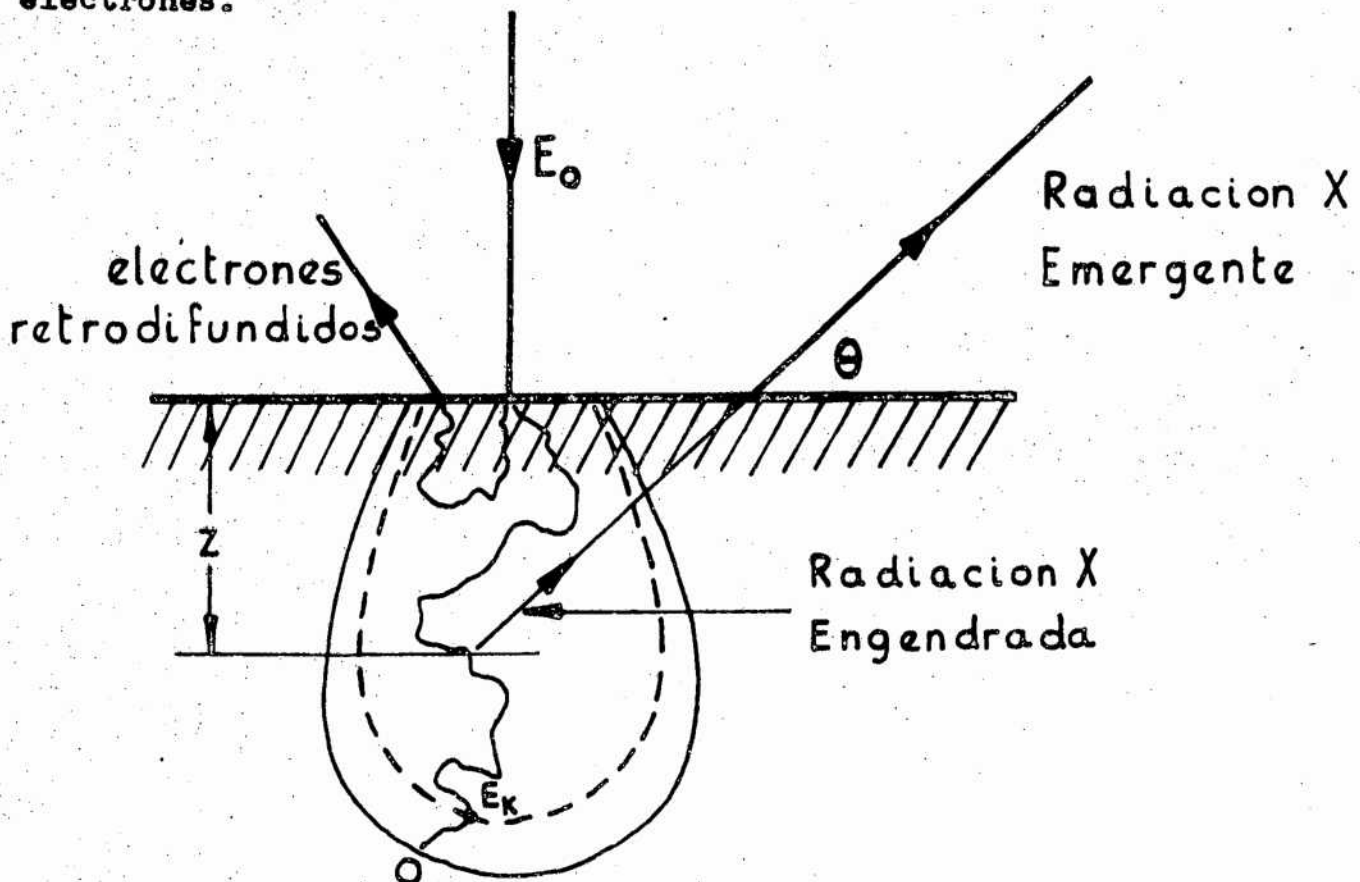


Figura 3.- Penetración útil de los electrones incidentes.

El segundo tiene relación con la pérdida de energía que sufren los electrones incidentes dentro de la muestra debido a las sucesivas colisiones que van sufriendo.

El factor de retrodifusión depende del llamado coeficiente de retrodifusión de electrones y ha sido tabulado para diferentes sobretensiones y elementos de la tabla periódica por DUNCUMB (6) a partir de las medidas experimentales de BISCHOP (11) , existiendo una aproximación polinomial (12) aceptada

que expresa la relación del factor de retrodifusión R con el número atómico de la muestra y además de la inversa de la sobre-tensión

$$R = f(Z, U^{-1}) \quad (15)$$

Se acepta que para una aleación, vale la siguiente aproximación lineal

$$R_i = \sum_{i=1}^n C_i \cdot R_i \quad (16)$$

En el caso de aleaciones binarias

$$R_{AxB_y} = C_A \cdot R_A + (1 - C_A) \cdot R_B \quad (17)$$

El factor de frenado S para los electrones, deducido a partir de la clásica expresión de BETHE (13), se expresa como:

$$S = \frac{\bar{M}}{U - 1 - \frac{1}{W_A} \ln W_A (\ln U_0 W_A - \ln W)} \quad (18)$$

donde

$$a) \quad W_A = \frac{1,166 E_C^A}{J_A} \quad (19) \dots\dots E_C^A : \text{Potencial de excitación de la radiación.}$$

J : Potencial medio de ionización. (+)

$$b) \quad \bar{M} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot \frac{Z_i}{A_i} \quad (20)$$

y para binarios

$$M = C_A \cdot \frac{Z_A}{A_A} + (1 - C_A) \cdot \frac{Z_B}{A_B} \quad (21)$$

(+) En primera aproximación $J = 11,5 Z$ (14) pero hay al respecto varias expresiones diferentes para indicar si $J = \text{cte}$ o es una variable a su vez función de Z . Se ha elegido para este desarrollo la primera expresión de J .-

c) Promediando para el término logarítmico se tiene.

$$\overline{\ln W_A} = \frac{1}{M} \left[C_A \left(\frac{Z}{A} \right)_A \cdot \ln \frac{1,166 E_C^A}{J_A} + (1 - C_A) \cdot \left(\frac{Z}{A} \right)_B \ln \frac{1,166 E_C^A}{J_B} \right] \quad (22)$$

" li " significa "logaritmo integral" y su solución surge de una tabla de integrales corriente.

Esta corrección de número atómico es de suma importancia cuando la diferencia de los números atómicos de los elementos constituyentes de la aleación es muy grande.

En forma similar a lo indicado para la corrección de absorción se simulan composiciones en todo el rango posible, admitiendo valores desde el 0 hasta el 100 o/p para obtener los valores correspondientes de R y S que efectivamente dependen de ella y se obtiene finalmente el valor de la concentración másica del elemento considerado que corresponde a la relación de las intensidades engendradas realmente y que era lo que se buscaba.

PROGRAMA DE CALCULO UTILIZADO

El programa usado es una adaptación del original desarrollado en el INSTITUTE DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE FRANÇAISE (I.R.S.I.D.) por TIXIER y PHILIBERT (15) en 1967, programado en lenguaje FORTRAN IV.

La idea es corregir datos experimentales en muestras de hasta ocho elementos constitutivos, aunque en nuestro caso se lo usó en conjuntos independientes de aleaciones binarias.

Está preparado también para aceptar patrones de comparación puros o compuestos de composición perfectamente conocida.

ENTRADA DE DATOS

El valor de k_A^Θ a corregir entonces por aplicación del esquema que venimos de esbozar, es posible simularlo para que la computadora nos dé su valor corregido, recalcando que ese dato debe ser pensado ya como exento de la corrección de tiempo muerto y fondo que habíamos visto anteriormente.

Procediendo así se dispone de la curva de calibración respectiva, previamente al análisis experimental de la muestra que se trate y dicha curva tendrá solo rangos de validez correspondientes a regiones de soluciones sólidas binarias definidas o intermetálicos en el diagrama de fases correspondiente a la aleación estudiada.

El trabajo posterior consiste en realizar la determinación de la primera aproximación de CASTAING con el instrumento tanto de la muestra o de la región de ella de interés y entrando en la curva de calibración respectiva obtener para las condiciones de operación del instrumento idénticas a las simuladas, la corrección (o el factor de corrección) que corresponda.

Para entrar al programa se necesita saber:

- a) Pesos atómicos y números atómicos de los elementos constitutivos de la aleación binaria que se trate.
- b) Potenciales críticos de excitación de las rayas a excitar de los mismos elementos (en nuestro caso línea $K\alpha_1$)
- c) El potencial real de aceleración en el instrumento en que se hará el análisis.
- d) Los coeficientes de absorción másicos de rayos X de los mismos elementos (en forma de matriz)
- e) La cosecante del ángulo de emergencia de la radiación.
- f) La constante y el exponente aceptados para el coe-

ficiente de atenuación de LENARD.

g) el potencial medio de ionización aceptado de los dos elementos.

h) Decisión previa si los patrones de comparación son puros o compuestos. (En nuestro trabajo deben ser siempre del primer tipo)

i) Tabla de los valores simulados de $k_A^\ominus$ como para poder trazar posteriormente en forma lo más aproximada posible la curva de calibración que se obtenga. (+)

j) Tabla de los coeficientes de retrodifusión de electrones.

A pesar de que se observe que son muchos datos de entrada, ellos se pueden reutilizar convenientemente para el caso de distintas muestras con algunos elementos en común.

SALIDA DE RESULTADOS

En la tabla Nº 1, se da un ejemplo de salida de resultados correspondientes a la aleación MnTi, estudiada a cinco potenciales de aceleración diferentes (o lo que es lo mismo con cinco sobretensiones distintas).

En primera columna el valor $k_A^\ominus$ y luego en serie de dos columnas encabezadas por E_0 y U , el correspondiente valor corregido (según el esquema "AZ" aceptado) y el error relativo entre ellos, definido por el siguiente cociente:

$$\epsilon \% = \frac{C_A - k_A^\ominus}{k_A^\ominus} \cdot 100 \quad (24)$$

(+) Se toman veinte puntos posibles dentro del rango 0 al 100 c/p

En la tabla Nº 1, se presentan en primera columna los valores que fueron elegidos.

Este error es calculado por la computadora, para cada composición simulada k_A^θ y condiciones de potencial acelerador impuesto.

REPRESENTACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Como hemos dicho anteriormente, el análisis del elemento A en la aleación $AxBy$, puede ser efectuado a potenciales de aceleración diferentes. Al tener en cuenta el programa en forma implícita la sobretensión impuesta U , la corrección dependerá de ella y por supuesto de la concentración de partida k_A^θ .

En otros términos: un valor medido k_A^θ y corregido a una cierta E_0 dará un valor C_A . El mismo valor numérico de k_A^θ pero corregido a otra E'_0 , dará C'_A donde $C'_A \neq C_A$.

Por lo tanto se pueden estudiar las siguientes dependencias:

a) Error absoluto para cada aleación estudiada, a sobretensión constante

$$\Delta C = C_A - k_A^\theta \Big]_{k_A^\theta, U = \text{cte.}} \quad (25)$$

b) Error relativo porcentual para cada aleación estudiada a sobretensión constante.

$$\epsilon \% = \frac{C_A - k_A^\theta}{k_A^\theta} \cdot 100 \Big]_{k_A^\theta, U = \text{cte.}} \quad (26)$$

c) El error relativo porcentual para los cuatro sistemas propuestos, a composición constante.

$$\epsilon \% = \frac{C_A - k_A^\theta}{k_A^\theta} \cdot 100 \Big]_{U, k_A^\theta = \text{cte.}} \quad (27)$$

ALEACION : Mn Ti

EJEMPLO DE SALIDA DE RESULTADOS Y VARIACIONES DE INTERES ESTUDIADAS.

a) ELEMENTO Mn Peso atómico 54,94.

Número atómico 25

b) ELEMENTO Ti Peso atómico 47,90

Número atómico 22

c) Potenciales de excitación críticos raya K 1 (16)

Mn = 6,54 keV

Ti = 4,95 keV

d) Potenciales medios de ionización (14)

Mn = 287 KeV

Ti = 253 keV

e) Coeficiente de atenuación de LENARD . Parámetros aceptados (8)

c = 4,5

x = 1,65

f) Coeficientes de absorción máxicos (9)

$$\mu_p \Big|_{Mn}^{Mn} = 78$$

$$\mu_p \Big|_{Mn}^{Ti} = 484$$

g) Matriz de los coeficientes de retrodifusión (6)

h) Cosecante del ángulo de emergencia (Microsonda CAMECA)

$\theta = 18^\circ$

Cosec $\theta = 3,236$

A continuación figuran para esta aleación: a) Tabla Nº 1,

Tabla 1

AL E A C I O N : M n T i -

(Elemento Corregido: Mn)

$P_A(\%)$	EO = 10 Kev U = 1,53		EO = 17 Kev U = 2,6		EO = 25 Kev U = 3,82		EO = 30 Kev U = 4,6		EO = 35 Kev U = 5,32	
	Vc (%)	ϵ (%)	Vc (%)	ϵ (%)	Vc (%)	ϵ (%)	Vc (%)	ϵ (%)	Vc (%)	ϵ (%)
5.0	5.51	10.22	6.40	28.00	7.70	54.00	8.61	72.20	9.62	92.40
10.0	10.96	9.60	12.61	26.10	14.96	49.6	16.55	65.50	18.27	82.70
20.0	21.69	8.45	24.48	22.40	28.28	41.4	30.73	53.65	33.27	66.35
30.0	32.16	7.20	35.68	18.93	40.25	34.16	43.08	43.60	45.91	53.03
35.0	37.33	6.65	41.06	17.31	45.80	30.86	48.69	39.11	51.52	47.20
40.0	42.44	6.10	46.29	15.72	51.10	27.75	53.97	34.92	56.75	41.87
45.0	47.50	5.55	51.39	14.20	56.15	24.77	58.96	31.00	61.63	36.95
50.0	52.51	5.02	56.36	12.72	60.99	21.98	63.66	27.32	66.20	34.64
55.0	57.47	4.50	61.20	11.50	65.61	19.00	68.13	23.5	70.48	28.5
60.0	62.38	3.96	65.93	9.82	70.05	16.75	72.37	20.61	74.52	24.20
70.0	72.06	2.94	75.04	7.20	78.40	12.00	80.25	14.64	81.92	17.02
75.0	76.82	2.50	79.44	6.00	82.34	9.50	83.91	11.5	85.33	13.5
80.0	81.61	2.01	83.74	4.67	86.13	7.66	87.41	9.26	88.56	10.72
85.0	86.28	1.50	87.94	3.5	89.79	5.55	90.76	6.5	91.63	7.5
90.0	90.90	1.00	92.05	2.27	93.31	3.67	93.97	4.41	94.55	5.06
92.5	93.19	0.6	94.07	2.00	95.03	2.50	95.56	3.00	95.96	4.00
95.0	95.47	0.45	96.07	1.30	96.71	1.50	97.05	1.75	97.34	2.5
97.5	97.74	0.35	98.10	0.75	98.37	1.00	98.54	1.20	98.69	1.1
99.0	98.19	0.20	98.48	0.50	98.70	0.75	98.83	0.85	98.85	0.9
99.0	99.10	0.05	99.29	0.10	99.35	0.40	99.42	0.50	99.48	0.6

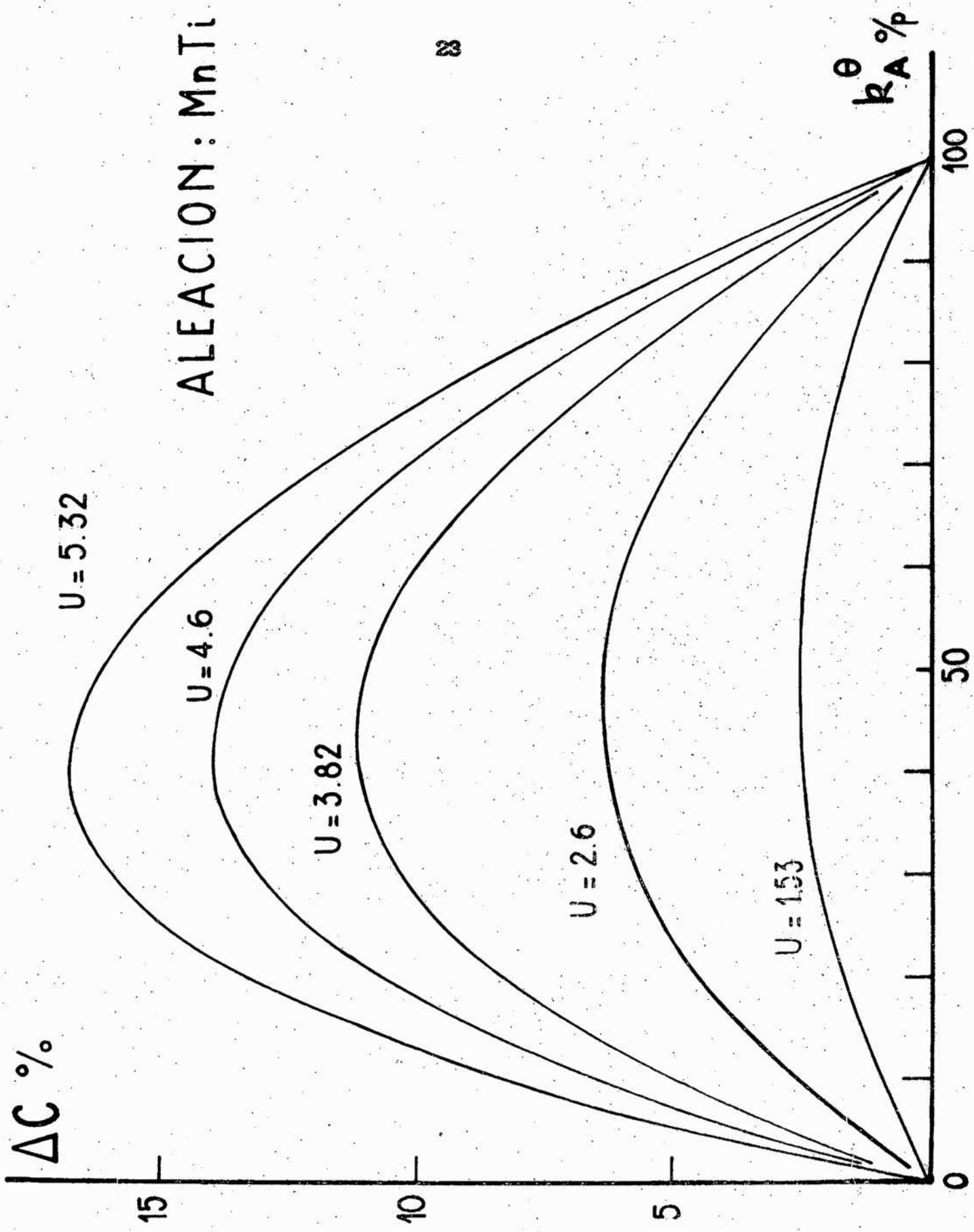


Figura 4.- Representacion de la funcion ΔC vs $k_A^\theta|_{U=cte.}$

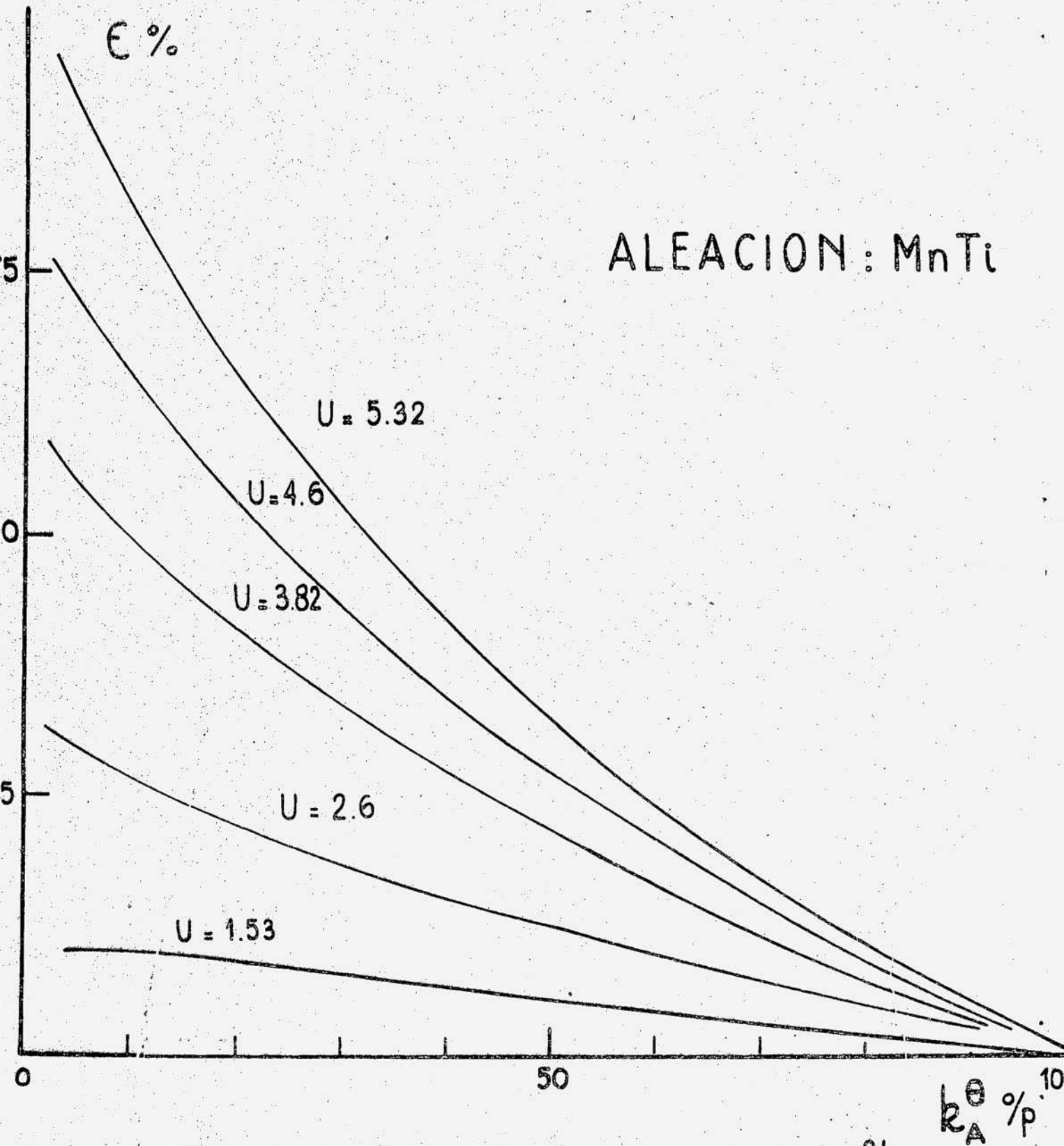


Figura 5.- Representacion de la funcion ϵ vs $k_A^\theta|_{U=cte}$.

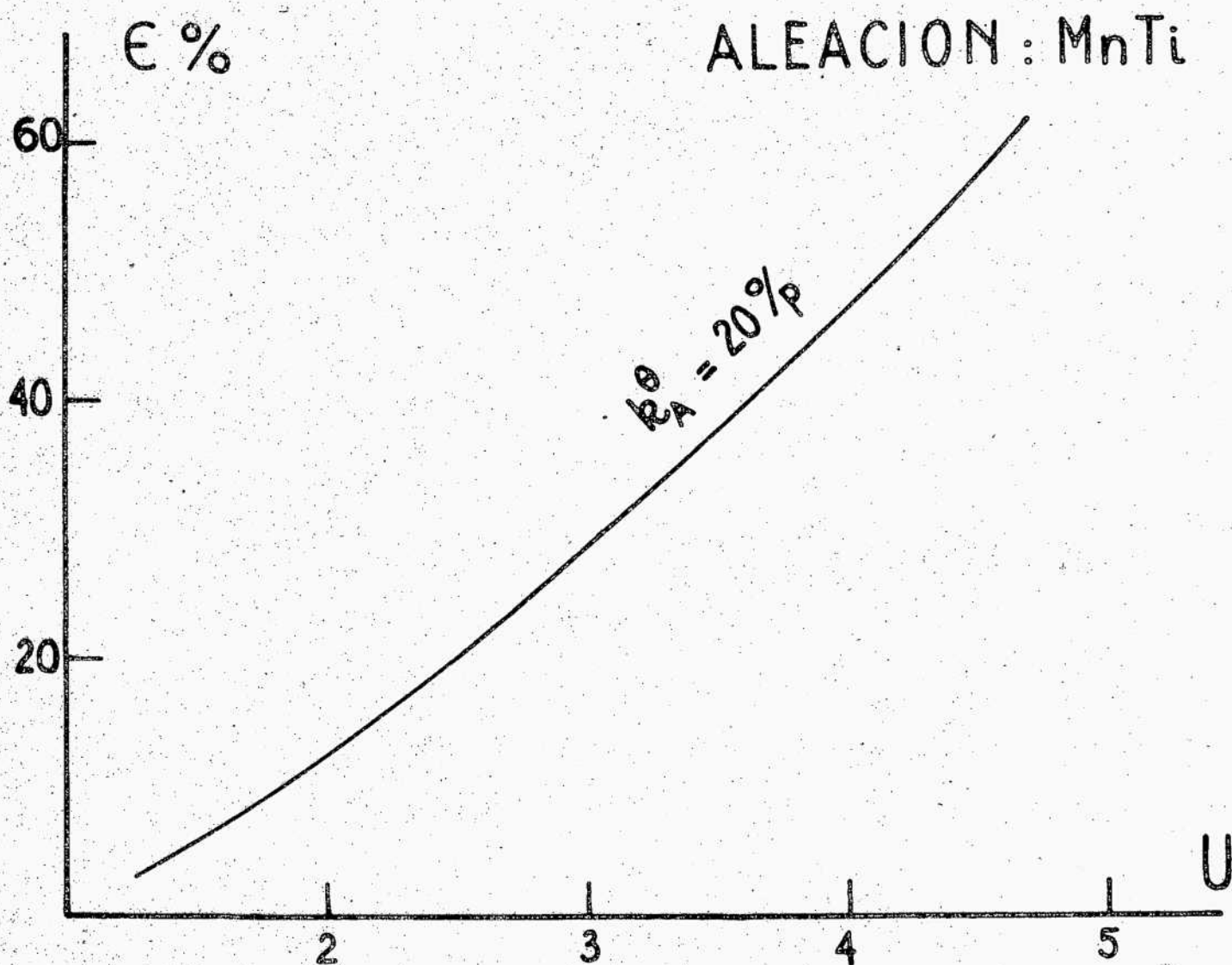


Figura 6 - REPRESENTACION DE LA FUNCION € vs U $\Big|_{k_A^\theta = cte.}$

Cuadro de los resultados generales obtenidos. b) Figura Nº 4: error absoluto versus composición. c) Figura Nº 5 : error relativo versus composición. d) Figura Nº 6 : Error relativo versus sobre-tensión.

EXTENSION A LOS OTROS SISTEMAS PROPUESTOS

Con la misma metodología se pueden obtener las curvas de calibración para los otros sistemas propuestos anteriormente

Con el fin de no reiterar tablas y gráficos similares en la presente exposición, se trata de resumir en las siguientes figuras (Nos. 7,8,9 y 10), las curvas de tipo $E \text{ vs } U \Big|_{k_A^\theta = \text{cte}}$ para un valor de k_A^θ del 20 e/p elegido arbitrariamente.

Se ven en ellas tendencias diferentes para cada aleación dentro de un mismo sistema observándose que el error relativo mínimo entre el valor corregido y el simulado para una composición dada constante depende fuertemente del potencial elegido.

Aparte se ha probado que las tendencias son similares si hubiéramos tomado otra composición para parametrizar las curvas.

Las Tablas Nos. 2 y 3, señalan todas las constantes utilizadas en el desarrollo del programa en forma totalmente independiente para cada aleación .

Las figuras citadas 7, 8 , 9 y 10 dan en forma conjunta entonces las curvas $E \text{ vs } U \Big|_{k_A^\theta = \text{cte}}$ para cada sistema.

TABLA Nº 2 - CONSTANTES UTILIZADAS - SERIE K

Z	Elemento	A	$E_k^{(13)}$	J (14)	$h_1 (6)$
6	C	12.011	0.252	69.0	0.40
8	O	16.000	0.507	92.0	0.30
11	Na	20.182	0.835	111.5	0.23
12	Mg	24.320	1.300	138.0	0.20
13	Al	26.980	1.550	148.5	0.19
14	Si	28.090	1.830	161.0	0.18
16	S	32.066	2.460	184.0	0.15
22	Ti	47.900	4.950	253.0	0.12
23	V	50.950	5.450	264.5	0.115
24	Cr	52.010	5.980	276.0	0.11
25	Mn	54.94	6.54	287.5	0.105
26	Fe	55.850	7.10	299.0	0.100
27	Co	58.940	7.71	310.5	0.097
28	Ni	58.710	8.29	322.0	0.090
29	Cu	63.54	8.860	333.5	0.091

TABLA No 3 - Coeficientes de Absorcion de rayos X (FRAZER (9))

A E	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Al	594	1443	3664	4680	404										
Mn	-	-	-	-	115	-	-	484	543	-	78				
Fe	9	22	-	-	91	113	164	385	432	482	-	70			
Cu	-	-	-	-	43	-	-	203	-	-	283	313	344	47	52

A : Absorbador

E : Emisor

Figura 7 - Representación de la función

para el sistema Al-X

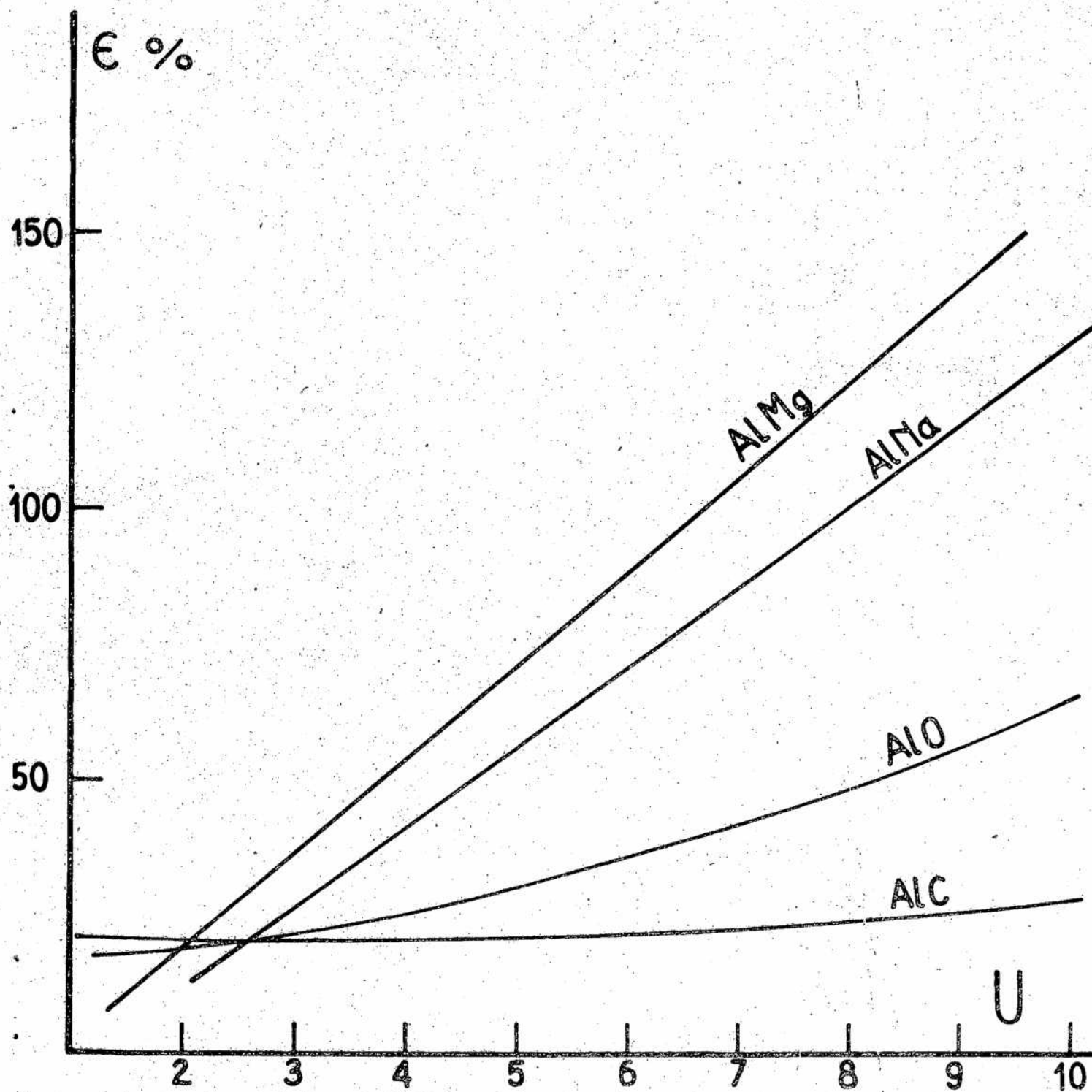


Figura 8 - REPRESENTACION DE LA FUNCION

para el sistema Mn-X

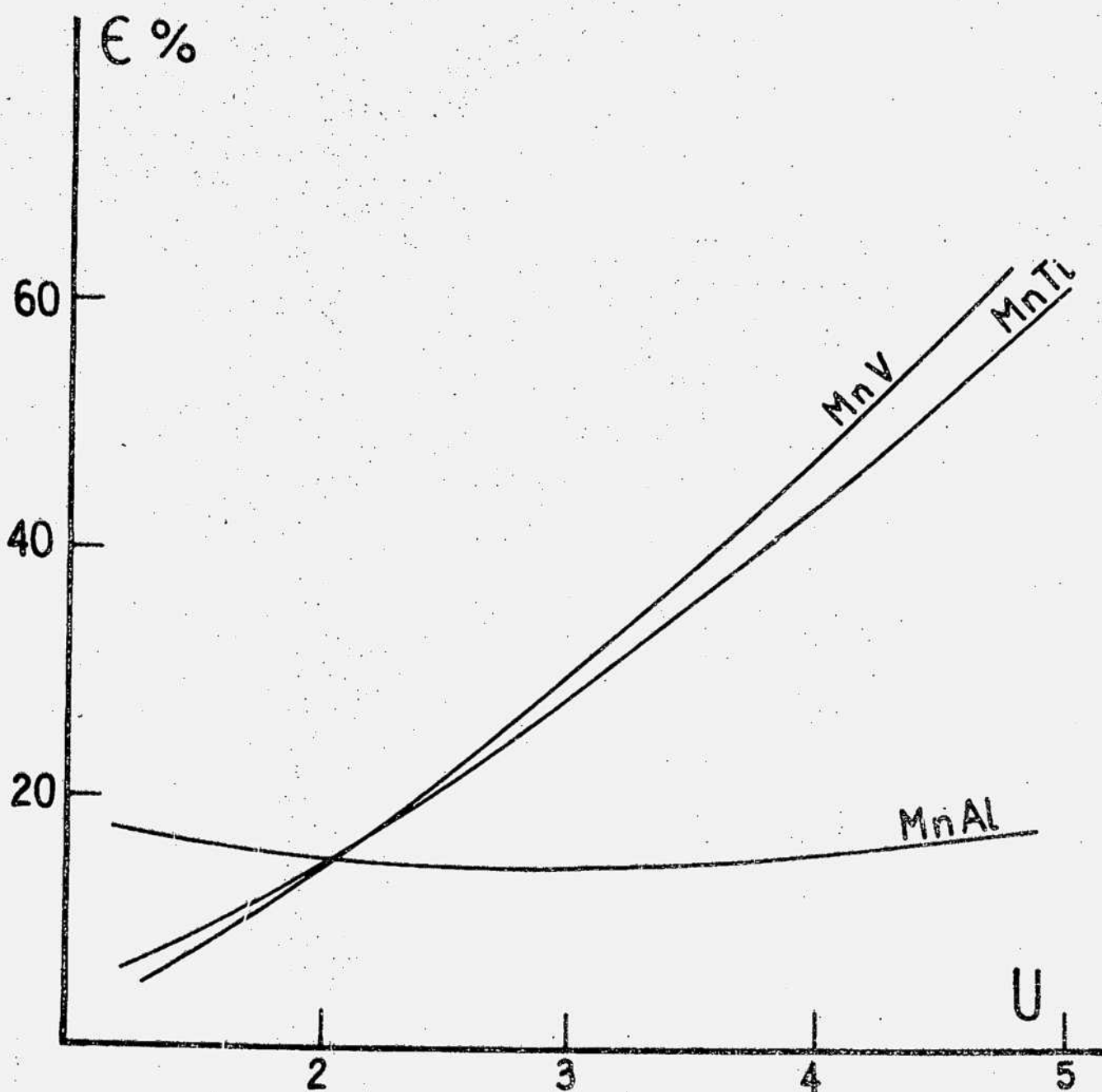


Figura 9 - Representación de la función

para el sistema Fe-X

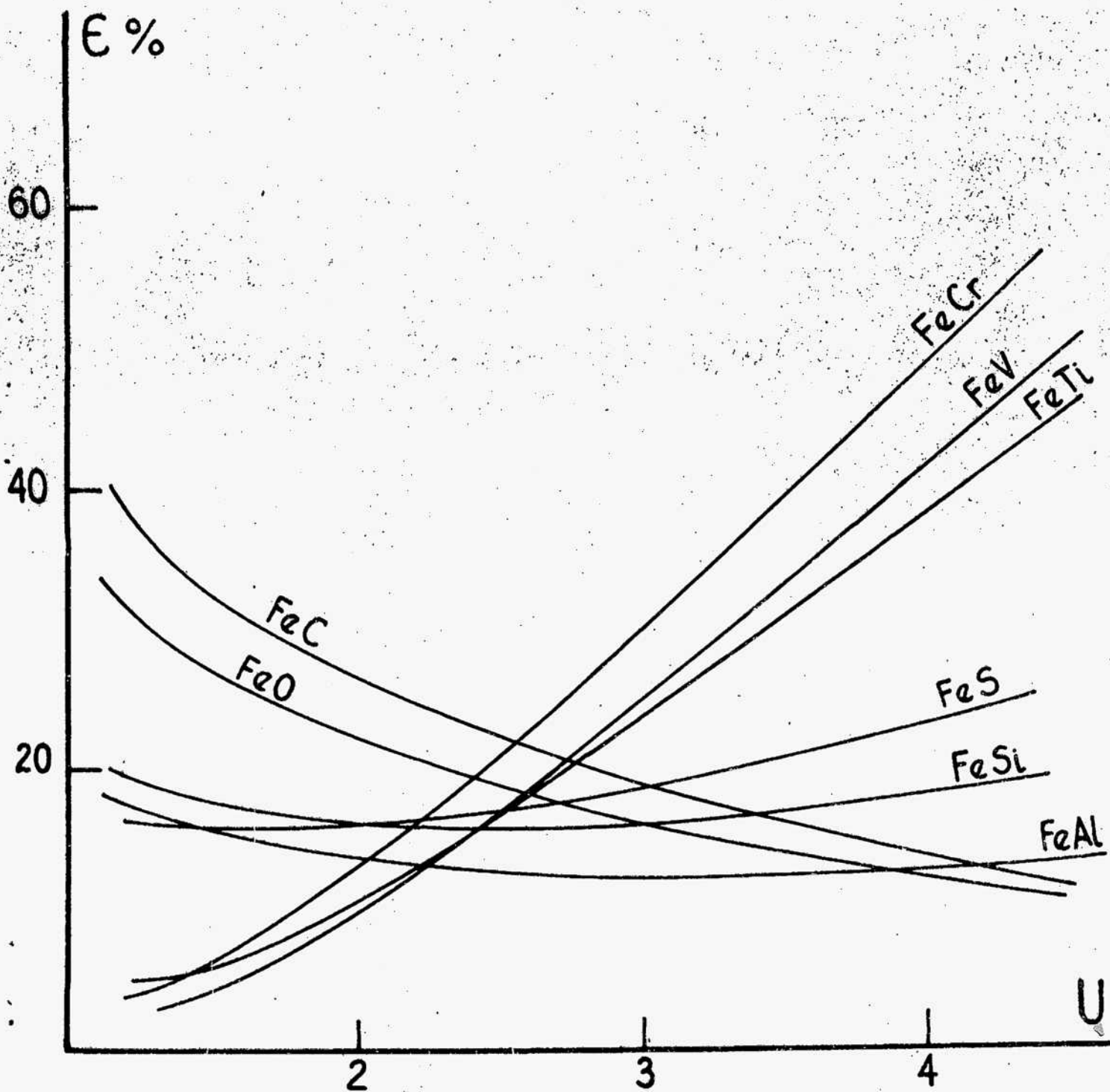
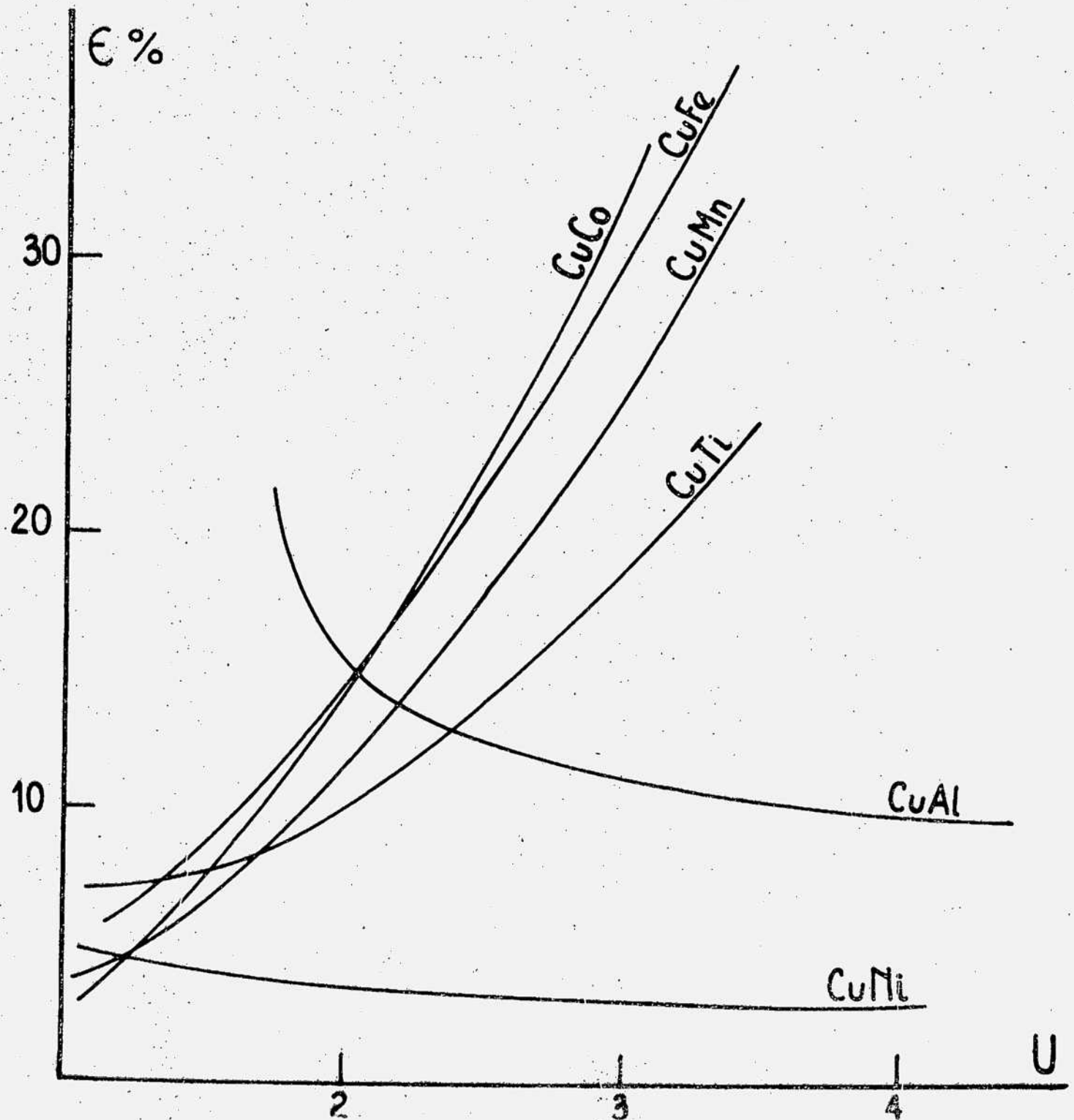


Figura 10 - Representacion de la funcion

para el sistema $\text{Cu}-\text{X}$ 

EJEMPLO DE SUPERPOSICION DE DIAGRAMA DE FASES Y CURVAS DE CALIBRACION PARA MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA

La Figura 11, presenta a título de ejemplo y en forma conjunta el diagrama de fases de la aleación MnTi (17), y las curvas de calibración obtenidas por el método planteado y para los cinco potenciales de aceleración elegidos. La sobretensión resultante para cada curva es la siguiente:

Curva 1 .- $U = 1,53$

Curva 2 .- $U = 2,60$

Curva 3 .- $U = 3,82$

Curva 4 .- $U = 4,60$

Curva 5 .- $U = 5,32$

Para el trazado de dichas curvas se prefirió dar otra representación posible que consiste en graficar C_A vs $k_A^{\ominus}|_{U=cte}$ con lo que la adaptación al diagrama de fases es directo.

La utilización es muy simple y es extensivo en cierta forma a todas las aleaciones estudiadas.

Supongamos una aleación Mn(23 o/p)-Ti, correspondiente a la región de la fase β que debe ser analizada para verificar su homogeneidad ya que dicha fase es retenida a temperatura ambiente.

Entrando por un valor 23 o/p del eje horizontal, descendemos hasta interceptar la curva que indique la sobretensión elegida. Con ello podemos deducir cual es el valor de $k_A^{\ominus}$ que deberemos obtener en la práctica para dichas condiciones de operación, a fin de deducir si realmente la muestra es de 23 o/p y homogénea en Mn.

Es observable que con la misma técnica surgirán los valores posibles de $k_A^{\ominus}$ a otras sobretensiones leyendo directamen-

te sobre el eje vertical inferior.

El procedimiento es de doble entrada: tanto se puede partiendo de la concentración verdadera de la muestra (si se conoce...) encontrar el valor experimental (a una cierta sobretensión), como para una muestra incógnita, determinada experimentalmente la concentración k_A^θ obtener el valor corregido y conocer la composición correspondiente a la región del diagrama donde nos encontramos.

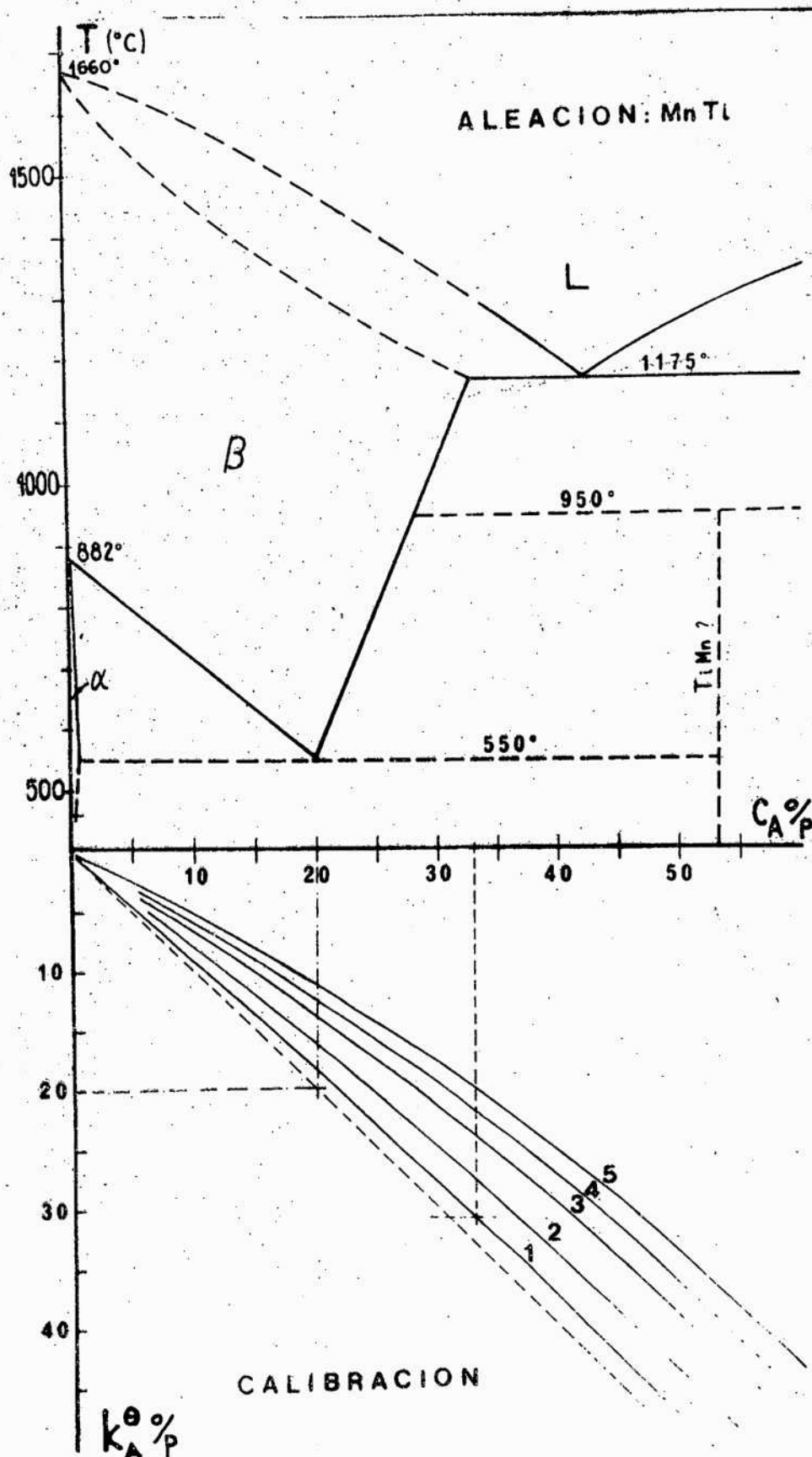


Figura 11 - Caso de la Aleacion Mn-Ti

Diagrama de Fases y Curvas de Calibracion Adosadas

CONCLUSIONES

Todos los resultados obtenidos son válidos para las aleaciones estudiadas pues con los elementos normalmente disponibles no es posible extrapolarlos a otros sistemas en que no se disponga de valores experimentales de ciertas constantes.

En el presente trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

I) a partir de las curvas $\Delta C = C_A - k_A^\theta \Big|_{k_A^\theta, U = \text{cte.}}$

Se encuentra fundamentalmente : a) son funciones de tipo parabólicas. b) Hay aleaciones dentro de cada sistema que 1) a medida que aumenta la sobretensión, la diferencia entre la concentración corregida y la medida aumenta y 2) para otros a pesar de que la sobretensión aumenta el error absoluto disminuye. Se tienen los siguientes casos:

SISTEMA Al-X : todas las aleaciones pertenecen al caso indicado en 1)

SISTEMA Mn-X : Las aleaciones Mn-Ti y Mn-V pertenecen al caso 1) mientras que Mn-Al, presenta una involución.

SISTEMA Fe-X : Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti, Fe-S, Fe-Si son del caso 1) Fe-Al, Fe-C, Fe-O, pertenecen al 2)

SISTEMA Cu-X : Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Mn, Cu-Ti, al caso 1) Cu-Ni, Cu-Al, al caso 2.-

c) Normalmente el máximo para cada una de las curvas se desplaza marcadamente a medida que la sobretensión varía.

II) A partir de las curvas $\epsilon \% = \frac{C_A - k_A^\theta}{k_A^\theta} \Big|_{k_A^\theta, U = \text{cte.}}$

Para todas las aleaciones, cuando la concentración experimental aumenta, el error relativo disminuye para cualquier

sobretensión. Hay sistemas distinguibles de la siguiente manera:

a) el error relativo aumenta cuando la sobretensión aumenta para un valor constante de k_A^θ . b) Lo inverso, para un valor k_A^θ el error relativo disminuye cuando la sobretensión aumenta. Para los sistemas propuestos sucede entonces:

SISTEMA Al-X ; Todas las aleaciones pertenecen al caso a)

SISTEMA Mn-X ; Mn-Ti y Mn-V, pertenecen al caso a.-
Mn-Al, presenta una involución.

SISTEMA Fe-X ; Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti, caso a)
Fe-C, Fe-Al, Fe-O, al caso b)
Fe-Si y Fe-S, presentan una involución.

SISTEMA Cu-X ; Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Mn y Cu-Ti, caso a)
Cu-Ni, Cu-Al, caso b)

III) del análisis de las curvas $\epsilon\% = \frac{C_A - k_A^\theta}{k_A^\theta} \bigg|_{U, k_A^\theta = \text{cte}}$ para cada sistema propuesto, surge:

SISTEMA Al-X - El error relativo crece con la sobretensión para todas las aleaciones. Para Al-O y Al-C, se puede observar una U óptima que hace el error relativo mínimo comprendido entre 2 y 3. Para las otras aleaciones, la U óptima sería por debajo de la unidad pero a esos valores no hay rendimiento en la emisión de radiación X, y por lo tanto son inalcanzables en la práctica.

SISTEMA Mn-X - El error relativo crece con la sobretensión para las aleaciones Mn-Ti y Mn-V, mientras que para Mn-Al hay un punto de mínimo detectable. Como en el caso anterior para Mn-Al, hay una U óptima entre 2,5 y 3, mientras que no se alcanzan para los otros.

SISTEMA Fe-X - Para las aleaciones Fe-Cr, Fe-V y Fe-Ti, no hay punto de mínimo dentro del rango de operación alcanzable

en la práctica y el error crece con la sobretensión.

Fe-Si, Fe-S, Fe-Al, tienen un punto de mínimo mientras que Fe-C y Fe-O, presentan la característica que el error disminuye al aumentar U. Esta particularidad hace ver que la tendencia a ampliarse el error es a unas U muy altas fuera de las posibilidades de obtener experimentalmente.

SISTEMA Cu-X - Para las aleaciones Cu-Co, Cu-Fe, Cu-Mn y Cu-Ti, el error crece cuando aumenta la sobretensión y no presentan un mínimo dentro del rango estudiado. Para las otras, o sea Cu-Al, Cu-Ni, el error disminuye con la sobretensión y se observa un mínimo para sobretensiones muy altas. En la aleación Cu-Ni, se observa una variación muy suave del error con lo cual es indistinto el potencial real de análisis que se elija.

IV) De las curvas antes vistas, se determina que puede haber para algunas aleaciones sobretensiones óptimas alcanzables pero que no sucede lo mismo para otras, ya que exceden el rango de operación del instrumento.

V) En relación a los valores de la sobretensión que hacen el error relativo mínimo, se deduce que son particulares para cada aleación. En cierta forma no son los postulados por la literatura debido a que ello tuvo origen en la variación de la sección eficaz de ionización que presenta un máximo para una U entre 2 y 3 tomándose como sobretensión óptima para cualquier sistema.

VI) De lo observado surge una fuerte dependencia entre las tendencias de las curvas $\epsilon = f(U)$ y las diferencias de números atómicos de los elementos que constituyen la aleación.

La justificación podría ser objeto de un estudio posterior extensivo además a otros sistemas no estudiados en el presente trabajo y a aleaciones con elementos más pesados.

En ellos por imposiciones experimentales hay que reconocerlos por excitación de otra línea de emisión como son por ejemplo las $L\alpha$ 1, cuyos potenciales de excitación son menores que las $K\alpha$ 1, para los mismos elementos.-

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. César M. Libanati por las observaciones realizadas.

Al Ing. Héctor Práhlutzky, Dra. Dora Fainstein y Sra. Elena M. de Goldfarb, por las discusiones y comentarios recibidos durante el desarrollo del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - CASTAING, R - Tesis. Universidad de Paris. Publicacion O.N.E.R.A. N- 55 1951.
- 2 - DUNCUMB, P - SHIELDS, P.K. - "Effect of critical excitation potential on the absorption correction". Symposium organizado por "The Electrochemical Soc". Washington -Oct. 1964.
- 3 - RUARK A.E. - BRUNER F.E. - Physical Revue 52 , 1937.Pag.332
- 4 - PHILIBERT, Jean - "Aspects quantitatifs de la microanalyse par sonde électronique". Journal de Microscopie. Paris - Diciembre 1967.-
- 5 - PHILIBERT, Jean - "L'Analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique" . Métauw, Corrosion, Industries. Mayo, Junio, Septiembre 1964. (IRSID Serie B Nº 51)
- 6 - DUNCUMB, P - REED, S.J.B. - "The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe micro-analysis". Tube Investment Research- Cambridge 1967.-
- 7 - TONG, M - Méthode de correction en microanalyse. Coloquio sobre Microanalysis . IRSID - FRANCIA Junio 1968
- 8 - HEINRICH, K.J. - Proceedings - Seminario sobre análisis cuantitativo. NBS. Junio 1967. Pag.5.-
- 9 - FRAZER, Jane - "A computer fit to mass absorption coefficients data". Institute for the study of matter. University of California - La Jolla - California.
- 10 - PHILIBERT, Jean - TIXIER, R - "Electron Penetration and the atomic number correction in electron probe microanalysis". British Journal of Applied Physics. Ser.2, 1 , Pag685(1968)
- 11 - BISHOP, H.E. "Some electron backscattering measurements for solid target"- International Congress Optique des rayons X et Microanalyse. ORSAY , FRANCIA. 1965.-

- 12 - DUNCUMB, P. Tube Investment Research Lab. Essex . 1969.-
- 13 - BETHE, H.A. - Zur theorie des Durchgangs Schneller Korpuskularstrahlen durch materie". Ann.Phys. Lpz. 5,325-400. 1930.
- 14 - BLOCH, J - "Bremsvermogen von atomen mit mehreren elektronen" A Zeitschrift Physik - ZEPYA. Vol 81 pag 363. 1933.-
- 15 - PHILIBERT, Jean - TIXIER, R - Comunicación privada.
- 16 - SIEGHBAN, H - "The spectroscopy of X Ray". Oxford University Press. 1925.-
- 17 - HANSEN, Max - "Constitution of Binary Alloys". Mc. Gray Hill Book Company Inc. 1958. Second Edition Pag. 958.-

