

CNEA 482

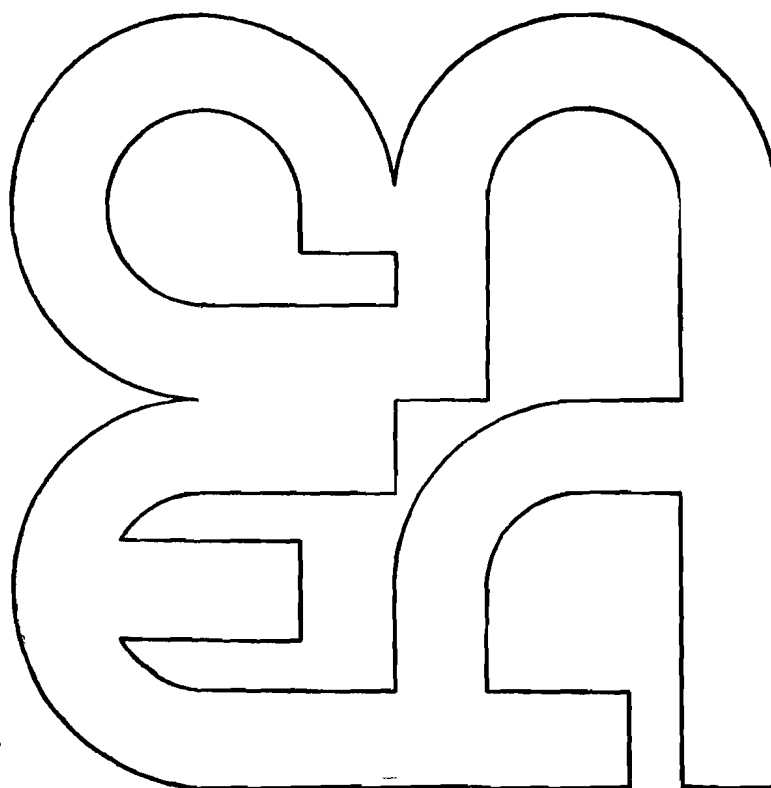
# Determinación Cuantitativa de Espesores de Niquel por Fluorescencia de Rayos X

Dora Vigoda de Leyt  
Cristina Vázquez

Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1987



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11.00  
B22.00

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS  
X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS  
NICKEL  
THIN FILMS  
SUBSTRATES  
IRON  
DEPOSITION  
QUALITY CONTROL  
THICKNESS

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

## DETERMINACION CUANTITATIVA DE ESPESORES DE NIQUEL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Dora Vigoda de Leyt\* y Cristina Vásquez\*

Trabajo presentado en Setiembre 1984

### RESUMEN

En este trabajo se determinaron espesores de níquel depositados sobre chapas de hierro dulce, estudiándose diferentes condiciones de trabajo: 1) midiendo la emisión de la radiación del analito en la capa depositada y 2) midiendo la atenuación de líneas de emisión del hierro, elemento que constituye el sustrato. El espesor límite hallado para el níquel es de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , espesor considerado infinito, pues a partir de éste la intensidad de radiación no es proporcional a la altura de la capa depositada. Se obtuvo un valor de desviación estándar de 0,3  $\mu\text{m}$  para un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , que corresponde a una desviación estándar relativa porcentual de 1,7. Se compararon los resultados con los obtenidos por microscopía óptica, coulombimetría y gravimetría.

---

\* CNEA - División Fluorescencia por Rayos X

ABSTRACT

*Quantitative determination of nickel film thickness on iron  
by X-ray fluorescence*

The determination of thin films of nickel on iron substrate has been studied on different conditions: 1) by measurement of the intensity of the plate line and 2) by measurement of the attenuation of substrate line on passing through the overlying plating. The critical thickness for nickel is about 30  $\mu\text{m}$  because an increase in depth beyond the critical will not measurable increase the intensity of Ni  $K\alpha$ . The standard deviation is 0,3  $\mu\text{m}$  for 20  $\mu\text{m}$  of nickel film, with a standard relative deviation of 1,7 %. Accuracy was checked against optical microscopy, coulometry and gravimetry.

1. INTRODUCCION

Los recubrimientos de níquel obtenidos por reducción química es decir, sin pasaje de corriente eléctrica poseen una gran resistencia a la corrosión, razón por la cual se los utiliza para proteger una amplia variedad de materiales como ser: bombas, válvulas, cisternas, vasijas de reacción, compresores, filtros, etc.; el espesor de los depósitos puede variar aproximadamente entre 2,5  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  según los requerimientos.

Los materiales recubiertos suelen también usarse en tuberías donde se manipulan halógenos secos y sus hidrácidos, medios fuertemente alcalinos y ácidos grasos; así sustituyen, con gran economía, aleaciones caras que pueden ser suplantadas por acero o aluminio recubiertos con depósitos de níquel-fósforo.

Por su excepcional dureza, que puede ser incrementada por tratamiento térmico, los recubrimientos de este tipo se usan también en superficies lubricadas expuestas al desgaste, de elementos tales como cilindros hidráulicos, émbolos, etc.

El niquelado químico consiste en la formación de aleaciones de alto contenido de níquel (entre 88% y 97%) y bajo contenido de fósforo (entre 3% y 12%), que se depositan sobre superficies catalíticas a partir de soluciones acuosas de níquel (cloruro, sulfato, acetato) y solución de hipofosfito sódico.

En la práctica los baños contienen, además, sales alcalinas de ácidos orgánicos que actúan como agentes reguladores del pH.

La proporción en el depósito de los principales constituyentes, níquel y fósforo, depende de la composición del baño y particularmente de su concentración en ión hidrógeno.

En condiciones adecuadamente controladas de temperatura (entre 80°C y 100°C), pH, tiempo de deposición, los recubrimientos son uniformes, independientes de la forma y naturaleza del sustrato, duros y virtualmente libres de poros aún en capas delgadas, presentando una resistencia a la corrosión superior a la del níquel puro forjado. Para ciertas aplicaciones puede considerarse desventajosa su falta de ductilidad.

Los recubrimientos no muestran una estructura cristalina detectable por difracción de rayos X. Tienen las características de una solución sólida subenfriada, de fósforo en níquel, y pueden ser descritos como "vidrio metálico".

Este estado amorfo es un fenómeno metalúrgico único.

Entre los métodos que pueden utilizarse para la medición de espesores y control de la homogeneidad de los depósitos, la técnica de fluorescencia por rayos X provee un procedimiento sencillo y rápido que tiene dos ventajas importantes: 1) la muestra no necesita preparación previa a la medición, y 2) no es destructiva.

Dicha técnica provee dos tipos de información: la composición del filme y la masa depositada por unidad de área. El espesor se deduce indirectamente.

Los efectos de absorción y refuerzo se minimizan o desaparecen en espécimen del tipo de filmes delgados porque ni el haz primario de excitación ni la emisión secundaria del analito son significativamente absorbidos en tan pequeño espesor. Cada átomo absorbe y emite prácticamente independiente de los otros átomos presentes. De esta manera en depósitos de espesor constante la intensidad de la línea del analito es directamente proporcional a la concentración, y para filmes de composición constante, la intensidad es proporcional al espesor.

Estas relaciones proveen las bases para analizar muestras que contengan más de un elemento independizándose de los efectos interelementos.

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS

La teoría sobre la emisión de rayos X ha sido ya **ampliamente** expuesta en gran cantidad de libros y publicaciones.

Gunn (1) demostró la relación entre la intensidad de una línea y el número de átomos del elemento constitutivo de un filme delgado.

Supongamos un filme depositado sobre un sustrato (Fig.1); es irradiado por un haz de rayos X de determinada energía provocándose la excitación de un elemento del filme, y en consecuencia, la emisión de su radiación fluorescente característica.

Para un incremento de volumen de elemento de área constante y espesor  $dt$  a una profundidad  $t$  la intensidad está dada por la expresión:

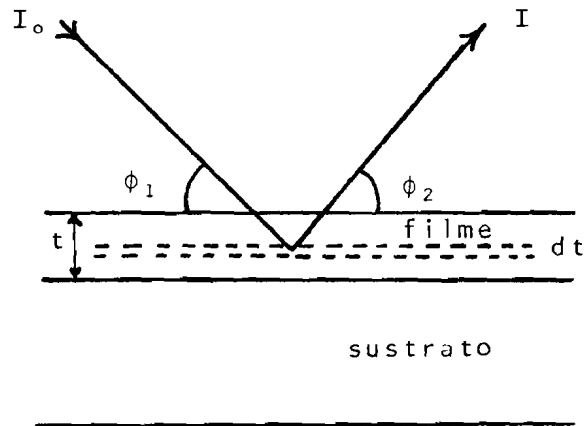


Figura 1

Emisión de una línea del filme

$$dI = K \operatorname{cosec} \phi_1 I_0 e^{-\{(\mu/\rho)_{\lambda_P} \operatorname{cosec} \phi_1 + (\mu/\rho)_{\lambda_A} \operatorname{cosec} \phi_2\} \rho t} dt$$

donde:

$K$  = constante,

$\phi_1$  = ángulo entre la radiación incidente (primaria) y la superficie de la muestra,

$\phi_2$  = ángulo entre el haz emergente (secundario) y la superficie de la muestra,

$\lambda_P$  = longitud de onda del haz primario,

$\lambda_A$  = longitud de onda del analito,

$\mu/\rho$  = coeficiente másico de absorción del espécimen,

$\rho$  = densidad del espécimen, y

$t$  = espesor del filme.

Si se trata de un depósito muy delgado la absorción de rayos X por él es muy pequeña o prácticamente nula.

Esto significa que el término exponencial de la ecuación se aproxima a 1:

$$dI = K(\operatorname{cosec} \phi_1) I_0 dt$$

o tomando diferencias finitas

$$\Delta I = K(\operatorname{cosec} \phi_1) I_0 \Delta t$$

para un área constante,  $\Delta N \propto \Delta t$

siendo:

$N$  = número de átomos del analito en el depósito.

Por lo tanto:

$$\Delta I = K'(\operatorname{cosec} \phi_1) I_0 \Delta N$$

Es decir, que en la zona de espesor finito hay proporcionalidad entre la concentración y la intensidad. Mientras la absorción de la muestra se mantenga despreciable esta proporcionalidad se mantiene constante.

### 3. TECNICAS DE MEDICION

En este trabajo se estudia el caso de un filme constituido en su mayor parte por níquel depositado sobre un sustrato de hierro dulce, es decir prácticamente hierro (con algunas impurezas).

El elemento a determinar sólo está presente en el filme, por lo tanto, se puede medir la intensidad de emisión de alguna de sus líneas características o bien la atenuación en la intensidad de una radiación perteneciente a un elemento del sustrato al atravesar la capa que contiene al analito.

En este último caso (Fig.2) se cumple la ley exponencial de Beer:

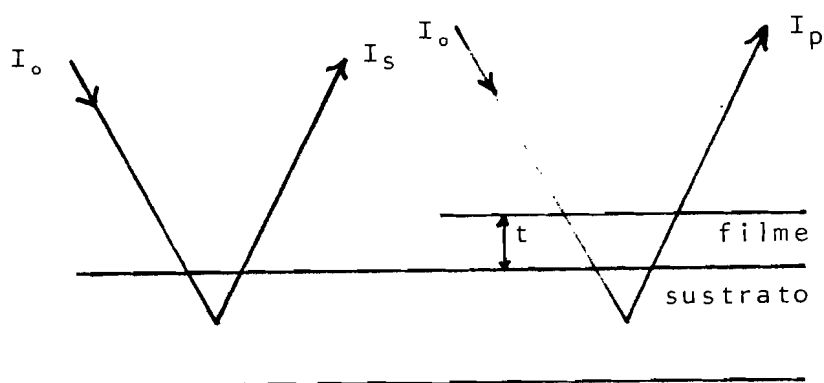


Figura 2

Atenuación de una línea del sustrato

$$I_p = I_s e^{-\mu x}$$

$$I_p = I_s e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

$$\log_e \frac{I_s}{I_p} = \mu_m \rho x$$

donde:

$I_s$  = intensidad de la línea del elemento del sustrato en ausencia del depósito,

$I_p$  = intensidad de la línea del elemento del sustrato medida después de atravesar el filme,

$\mu_m$  = coeficiente másico de absorción del espécimen,

$\rho$  = densidad del material atravesado, y

$x$  = longitud de camino de la emisión fluorescente.

### 3.1. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas consistieron en chapas de hierro de aproximadamente 2 mm de espesor que habían sido sumergidas en los baños químicos antes mencionados.

Para establecer las curvas analíticas se utilizaron chapas cuyos diferentes espesores se conocieron por diferencia de peso antes y después del depósito. El cálculo del espesor fue corregido considerando el porcentaje de fósforo en la composición de éste de acuerdo con las condiciones experimentales en que se efectuó el ensayo. Para las mediciones se usó un equipo de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitudes de onda marca Philips PW 1540 de 2,7 kW de potencia.

Excitación con tubo : anticátodo de tungsteno.

Cristal de difracción : LiF [200],  $2d = 4,028 \text{ \AA}$  .

Detección : contador de centelleo NaI(Tl).

Discriminación de altura de impulsos en las dos técnicas de medición utilizadas.

### 3.1.1. EMISION DE UNA LINEA DEL FILME

Se considera primero el caso de la medición de intensidades de emisión del níquel depositado. Este elemento tiene alta intensidad porque su canto de absorción K está situado muy cerca de la longitud de onda del  $W L\alpha$ .

En la Fig.3, que representa la emisión del Ni  $K\alpha$  relativa al fondo en función del espesor de la capa depositada, se observan tres regiones.

Para las capas más delgadas (menores que  $20 \mu\text{m}$ ), la absorción de la radiación incidente del primario y emergente secundario de la línea espectral es despreciable. La curva es lineal y la intensidad es proporcional al espesor.

Para espesores intermedios (entre aproximadamente  $20 \mu\text{m}$  y  $30 \mu\text{m}$ ) no se cumple lo anterior y la atenuación de los haces primario y secundario aumenta con el espesor de la capa. Son absorbidos preferencialmente los componentes de longitudes de onda más larga del haz primario, es decir los menos energéticos. A medida que éste atraviesa capas más profundas se torna más débil y aunque la intensidad de la línea emergente secundaria continúa aumentando con el espesor ya no lo hace proporcionalmente a éste.

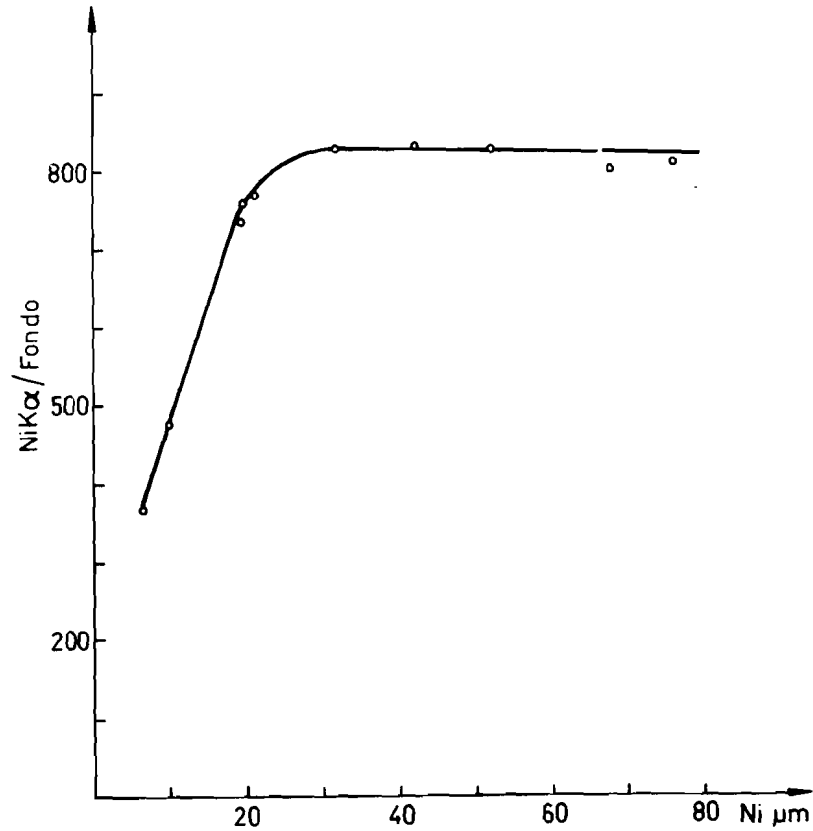


Figura 3

Emisión de la línea característica del filme

En la zona del espesor infinito los rayos X secundarios que se originan en las capas más profundas no tienen la energía necesaria para atravesar el depósito siendo absorbidos por el medio y por lo tanto no son detectados, y un incremento en el espesor no produce más el incremento respectivo de intensidad fluorescente. Se observa que antes de 30  $\mu\text{m}$  el níquel ha llegado al espesor infinito.

3.1.2. MEDICION DE LA ATENUACION DE UNA LINEA DEL SUSTRATO

Otra técnica en práctica es medir la atenuación de la línea emergente del elemento que pertenece al sustrato, es decir el Fe K $\alpha$ .

En la Fig.4 se representan las intensidades relativas del Fe K $\alpha$  en función del espesor de la capa de níquel atravesada para los ensayos realizados. Los puntos correspondientes a la curva

A son representaciones tomando como parámetro la intensidad de la línea Fe  $K\alpha$  relativa al fondo. La curva B fue obtenida usando como parámetro la intensidad de la línea Fe  $K\alpha$  relativa a la intensidad de la línea Fe  $K\beta$ .

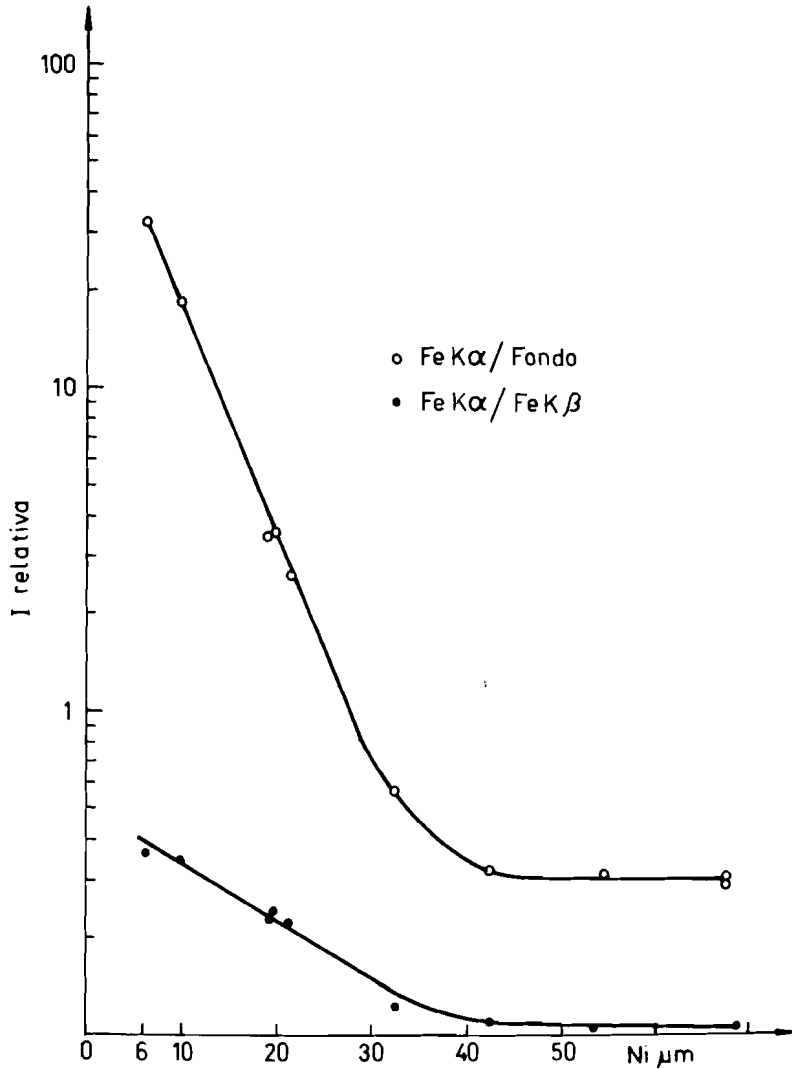


Figura 4

#### Atenuación de la línea característica del sustrato

Esta otra forma de trabajo es muy conveniente porque al utilizar las intensidades relativas de dos líneas del sustrato se corrigen o se atenúan probables efectos de inhomogeneidad o rugosidad en su superficie y fluctuaciones instrumentales.

La desventaja reside en que la relación de intensidades  $Fe\ K\alpha/Fe\ K\beta$  da una pendiente mucho menor con la consiguiente disminución de sensibilidad.

En ambas curvas de atenuación se observa que se llega al espesor infinito experimental aproximadamente entre 28  $\mu m$  y 30  $\mu m$ .

En la Fig.5 en la que se reproduce un fragmento del espectro obtenido por la irradiación de una chapa de níquel de 30  $\mu m$  de espesor, el pico del  $Fe\ K\beta$  se ve netamente influenciado por la proximidad de la línea  $Ni\ K\alpha$ , de ahí que puede cometerse un serio

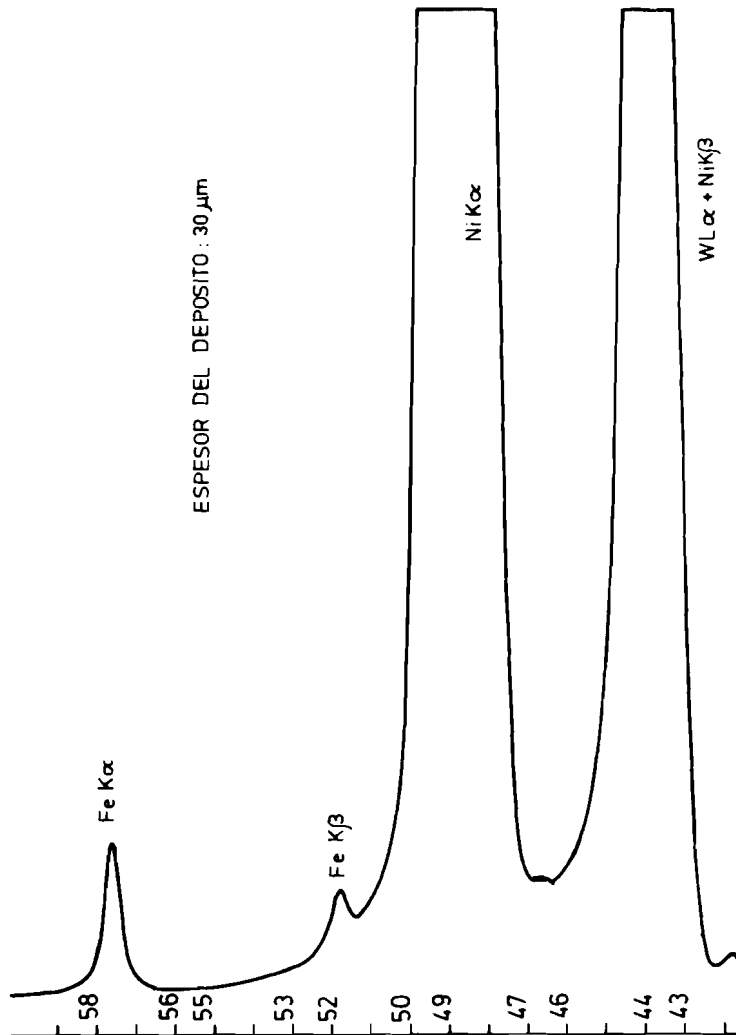


Figura 5

Diagrama espectral del hierro y níquel

error de no tomar en cuenta esta circunstancia. Por lo tanto si se mide la intensidad del Fe K $\beta$  será necesario descontar la contribución fluorescente proveniente del Ni K $\alpha$  en aquella posición espectral.

### 3.2. RESULTADOS OBTENIDOS

En la tabla 1 figuran los resultados obtenidos sobre chapas con espesores comprendidos en la región exponencial.

Se comparan los datos según diferentes parámetros utilizados.

No se observan diferencias significativas considerando la diferencia Fe K $\alpha$ -fondo o la relación Fe K $\alpha$ /fondo en todo el ámbito de espesores medidos; no ocurre lo mismo cuando se emplea el cociente de intensidades Fe K $\alpha$ /Fe K $\beta$  para espesores delgados.

Tabla 1

Espesores obtenidos por medición de la atenuación del Fe K $\alpha$

Espesor ( $\mu\text{m}$ )(*)	Espesor medido ( $\mu\text{m}$ )		
	Fe K $\alpha$ -fondo	Fe K $\alpha$ /fondo	Fe K $\alpha$ /Fe K $\beta$
6,4	6,3	7,4	9,5
10,0	9,1	9,7	11,1
11,2	10,6	10,7	11,4
22,0	22,5	22,6	21,9
24,0	24,0	24,0	23,2
24,3	24,7	24,9	24,5
25,9	25,8	25,8	25,6

(\*) Valores obtenidos por gravimetría

La utilidad del método de medición por fluorescencia de rayos X se evidencia en el control de homogeneidad de un depósito.

Tabla 2

Homogeneidad del depósito

Espesor ( $\mu\text{m}$ ) (*)		Espesor medido ( $\mu\text{m}$ )	
		Fe $K\alpha$ -fondo	Fe $K\alpha$ /fondo
6,4	Lado A	6,3	7,4
	Lado B	6,3	7,6
17,1	Lado A	17,6	17,6
	Lado B	17,2	17,0
24,0	Lado A	23,9	24,0
	Lado B	24,0	24,1
25,9	Lado A	25,8	25,8
	Lado B	25,2	25,3

(\*) Valor obtenido por gravimetría

Así, en la tabla 2 se observan los resultados de mediciones en ambas caras de cada chapa.

Las diferencias no se alejan significativamente del orden de la desviación estándar del método que es  $s = \pm 0,3 \mu\text{m}$  para un espesor de  $20 \mu\text{m}$ .

En la Fig.6 se comparan los resultados obtenidos por los métodos gravimétricos y fluorescencia por rayos X; se observa una excelente concordancia de los valores obtenidos independientemente de los parámetros de medición usados (Fe  $K\alpha$ -fondo) y (Fe  $K\alpha$ /fondo).

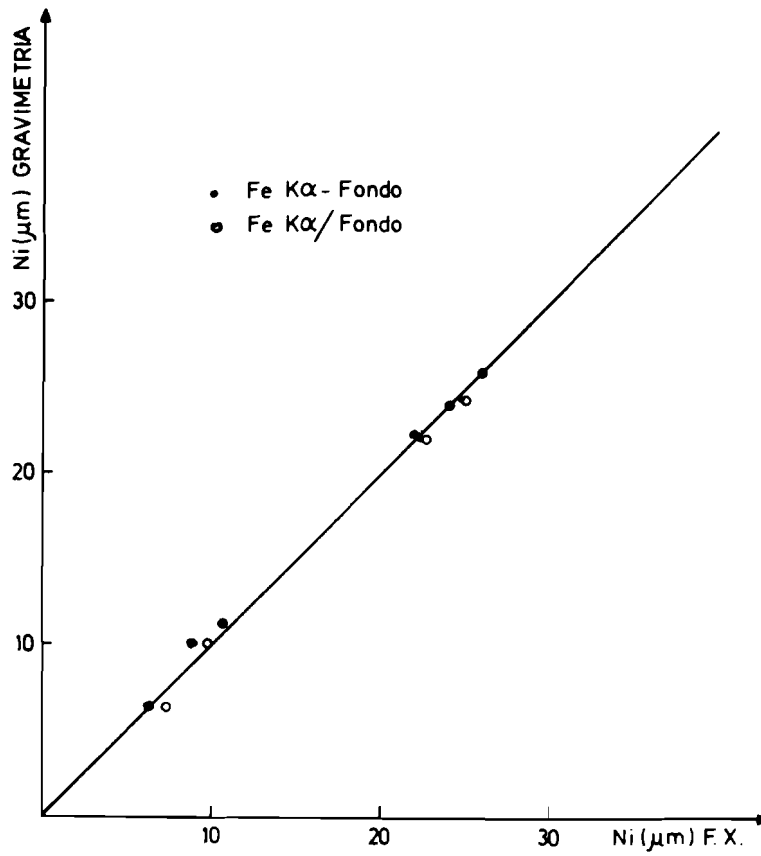


Figura 6

Datos comparativos entre gravimetría y fluorescencia de rayos X

Como puede verse en la tabla 3, la inclusión o no en la curva analítica del patrón de 30 μm, el cual se considera casi en el espesor crítico o infinito, no resulta decisivo en el dato obtenido.

Tabla 3

Influencia del patrón de mayor espesor

Espesor medido ( $\mu\text{m}$ )		
Gravimetría	Sin considerar patrón 30 $\mu\text{m}$	Considerando patrón 30 $\mu\text{m}$
10,0	9,6	9,1
11,2	11,1	10,8
22,0	22,2	22,3
24,0	23,8	24,0
24,3	24,4	24,7
25,9	25,6	25,9

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos por tres métodos diferentes siendo ligeramente mayores los obtenidos por microscopía óptica. Para las mediciones según esta última técnica, las muestras fueron cortadas e incluidas de canto en una resina acrílica.

Se realizó un desbaste y pulido metalográfico con diferentes esmeriles terminando con pulido fino con pasta de diamante de 0,3  $\mu\text{m}$ . Se utilizó un microscopio Olympus.

La desviación de esta técnica se estima en aproximadamente  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

Tabla 4

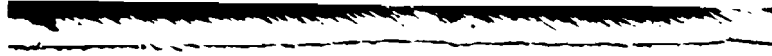
Datos comparativos con otras técnicas

Espesor medido ( $\mu\text{m}$ )		
Gravimetría	Microscopía óptica	Fluorescencia por rayos X
6,4	8,1	7,5
10,0	10,7	9,4
11,7	14,0	11,7
17,1	19,5	17,4
19,8	21,1	19,7
25,0	26,0	24,8
34,0	32,5	-----

En las Figs.7 y 8 se ven fotografías de los cortes efectuados.

Otra técnica posible para la comparación de las mediciones de espesores metálicos es la disolución química de un área dada del filme y determinación de la concentración del analito por vía química húmeda.

Los ensayos realizados por coulombimetría no fueron satisfactorios debido a la presencia del fósforo constitutivo de la aleación níquel-fósforo en el área disuelta.



M-10710

Muestra 2 =10,7  $\mu\text{m}$  500x

Figura 7



M-10714

Muestra 6 =26,0  $\mu\text{m}$  500x

Figura 8

Fotografías de los cortes efectuados en las probetas.

#### 4. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se concluye que la fluorescencia por rayos X suministra una técnica eficiente y simple para ser aplicada en la determinación directa de espesores de filmes delgados.

Siendo la intensidad emitida por el analito en el filme una función del producto del espesor y la densidad, el método exige patrones de comparación cuya densidad sea igual a la de las muestras.

Por otra parte, el dato gravimétrico sólo es válido si el control semicuantitativo por fluorescencia por rayos X indica homogeneidad del depósito en ambas caras.

La limitación de esta técnica está dada por el valor del espesor infinito propio de cada elemento, lo que no ocurre en mediciones realizadas por microscopía.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Raquel Zucal por haber suministrado las probetas utilizadas en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. GUNN, E.L., Anal.Chem. 36, 921 (1967)
2. BIRKS, L.S., "X-Ray Spectrochemical Analysis", ed. 2, Interscience Publishers, N.Y. (1969).
3. TERTIAN R., CLAISSE F., Principles of quantitative X-ray Fluorescence analysis. Heyden & Son Ltd. (1982).
4. LIEBHAFSKY H.A., PFEIFFER H.G., WINSLOW E.H., ZEMANY P.D., X-ray, electrons and analytical chemistry. Spectrochemical analysis with X-ray. J. Wiley & Sons (1972).
5. JENKINS R., GOULD R.W., GEDCKE D., Quantitative X-ray Spectrometry, M. Dekker Inc. N.Y. (1981).