

ESTUDIO DE LA MICRO-HOMOGENEIDAD EN UN CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA PARA APLICACIÓN MICROANÁLITICA

J. Juárez¹, A. Salas¹, E. Ramírez², M. Castro², M. Méndez²

1 Centro Nacional de Metrología - División Cerámicos A.P. 1-100 Querétaro, México

Tel. Fax: 211-05-00, jjuares@cenam.mx

2 CINVESTAV Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey km 13 Saltillo, Coahuila

Tel: (01) 881019 Fax: (01) 881300, eliezer@saltillo.cinvestav.mx

Resumen: La elaboración de aleaciones como candidatos a materiales de referencia para su aplicación en técnicas de microanálisis es una de las empresas más difíciles que se puedan emprender, debido a que la micro-homogeneidad es el punto de mayor consideración, puesto que en casi todas las aleaciones se forman precipitados principalmente en los límites de grano causando gran heterogeneidad física y química a nivel microscópico; también a niveles microscópicos existen regiones con segregación química, por lo que en función de los aumentos a los que se observa la muestra depende la zona explorada con lo que se modifica la relación precipitados/matriz.

La división de Materiales Cerámicos del CENAM ha planteado diversas propuestas para tratar de solventar este problema. En este trabajo se analiza una aleación base cobalto fabricada bajo condiciones de atmósfera controlada, temple y un posterior tratamiento térmico con el fin de evitar la menor segregación posible. Se presentan los resultados para los elementos Co-Cr-Mo de dicha aleación.

INTRODUCCION

La microscopía de barrido con electrones con acoplamiento analítico por discriminación de energía o de longitud de onda de rayos X es una técnica analítica potencial por razones tales como, fácil manejo de los equipos y de sus sistemas de medición, costo relativamente bajo, corto tiempo que se utiliza para realizar las observaciones y los análisis; sin embargo, existe escasez de materiales de referencia apropiados para realizar análisis rutinarios pero que requieren determinada exactitud para que las mediciones se consideren válidas^[1, 3].

Actualmente el país no cuenta con materiales de referencia certificado para microanálisis químico, ya sea en forma de elementos puros o como aleación, por lo que no se han satisfecho las necesidades analíticas específicas de medición y se ha tenido que recurrir a Materiales de Referencia Certificados (MRC) de otros países lo que aumenta considerablemente el costo de los servicios microanalíticos.

Un MR (material de referencia) candidato a la certificación debe cubrir con los siguientes requisitos: homogeneidad química, alta estabilidad en la propiedad que se está midiendo, conocimiento exacto de la composición química,

fácilmente manejable y manipulable, así como bajo costo. Sin embargo para las técnicas microanalíticas los MR que se encuentran disponibles a nivel internacional, escasamente cubren los puntos anteriores, principalmente por que las técnicas de fabricación son bastante costosas, difíciles de reproducir y que en la mayoría de las veces no se pueden eliminar los contaminantes que se originan en el proceso.

En la división de Materiales Cerámicos del CENAM, se ha investigado con anterioridad, la producción de estas referencias a partir de aleado mecánico^[2], en este trabajo, se investigan las características proporcionadas por la fusión en atmósfera controlada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Fabricación de la muestra

Una muestra de la aleación base Co cuya composición química nominal se presenta en la tabla 1, fue calentada hasta 1450 °C, temperatura en la cual la aleación se encuentra completamente en estado líquido, durante la prueba la muestra se mantuvo bajo una atmósfera protectora de argón, inmediatamente después la muestra se templó, con el fin de solidificar rápidamente y evitar en lo posible la segregación, el crisol utilizado fue de

alúmina. Posteriormente la muestra fue tratada térmicamente a 1020 °C por 120 hrs y luego a 1220 °C por 16 hrs, para lo cual la muestra se encapsuló al vacío con el fin evitar oxidación y pérdida de elementos de aleación.

Elemento	% kg/kg
C	0,26
S	0,022
Mn	0,325
Si	0,774
Ni	0,763
Cr	25,23
Mo	5,42
Fe	0,316
W	0,049
Co	Balance

Tabla 1. Composición química de la muestra.

Estudio de imágenes

En la primer etapa se emplean las técnicas generales de observación con electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y barrido con modulación en el eje Y, además de análisis de imagen (mapeos elementales (ME) para determinar incongruencias en la superficie de la muestra; ya sea por morfología o por composición.

Estudio semicuantitativo por microanálisis con espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDE)

Posteriormente y tomando como referencia la información obtenida en el estudio de las imágenes, se comienzan los trabajos de microanálisis, con análisis globales, es decir, análisis en áreas entre 100 μm^2 y no mayores a 300 μm^2 , enseguida se realizan microanálisis puntuales, donde el diámetro de la sonda no es mayor a 1 μm . El número de zonas o puntos de análisis fue de 20 en la superficie de cada una de las muestras, los puntos fueron seleccionados al azar, tratando de abarcar toda el área de la muestra. La tabla 2 muestra los parámetros

utilizados para este estudio.

Microhomogeneidad y microanálisis con Espectrómetro de dispersión de Longitud de Onda de rayos X (ELO)

Para el análisis de microhomogeneidad, se utilizaron materiales de referencia certificados de Co, Cr y Mo puros para la calibración de la microsonda, las condiciones de operación fueron de 15 a 20 kV, con una corriente de haz de 10 nA, el diámetro del haz de 10 μm en modo normal de barrido, el número de zonas o puntos de análisis fue de 50 y de manera aleatoria en la superficie de cada una de las muestras. A los resultados obtenidos se les realizó un estudio estadístico para conocer la incertidumbre de las mediciones y conocer finalmente el grado de homogeneidad de las muestras analizadas.

Análisis de microhomogeneidad

Se procedió a realizar análisis de microhomogeneidad a diferentes condiciones por medio de mapeos con EDE y análisis con ELO. Para esto se empleo una microsonda marca JEOL modelo JSM-6300 FCS, la cual se encuentra equipada con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X de ventana delgada y una resolución de 138 eV, modelo PIONNER marca NORAN; con un espectrómetro de dispersión de longitud de onda de rayos X, modelo 733-FCS marca JEOL con 4 cristales analizadores y un detector proporcional de gas. El equipo se encuentra acoplado a un sistema de automatización y microanálisis comercial Vantage versión 1.4, fabricado por NORAN.

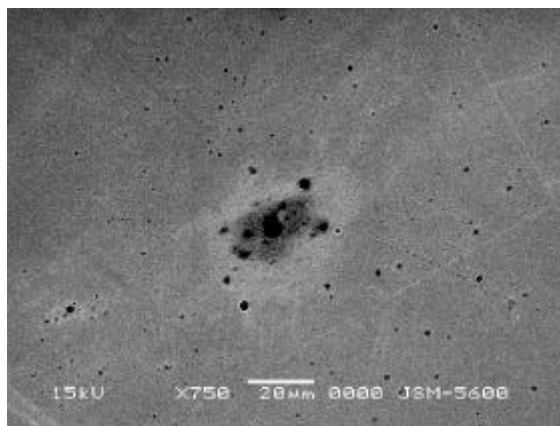
RESULTADOS

Estudio de imágenes

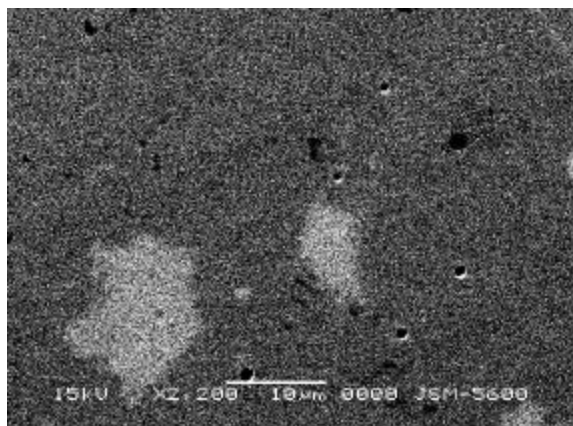
La observación de las imágenes muestran defectos en la superficie, como poros y partículas diferentes a las de la matriz (fotomicrografías 1 y 2). Las observaciones con ER y los mapeos muestran segregación de elementos como el Mo, Si y Al (este último elemento se presenta como impureza de la aleación), en las proximidades de los poros (Fotomicrografía 3).

Parámetro	Valor	Observaciones
Potencial de aceleración	15 a 20 kV	Se usaron dos potenciales de aceleración con la finalidad de observar la estabilidad de la muestra a cambios de potencia.
Apertura final de las lentes	70 μ m	Esta apertura es recomendable para tener un control más exacto del diámetro de la sonda
Corriente de la sonda	3.02; 0.65; 0.4 nA	Verificar la estabilidad de las muestras a cambios de corriente y al mismo tiempo poder excitar niveles de energía más altos o elementos con concentraciones menores a 0.1%
Tiempo de análisis	150 – 100 s	Verificación si es posible detectar elementos con concentraciones menores a 0.1%
Distancia del detector	30 mm	Distancia óptima para obtener señal suficiente y no causar saturación en el procesador.
Tiempo muerto	25 a 30%	Condición óptima
Velocidad del procesador de pulsos	Lenta	Condición óptima

Tabla 2. Condiciones instrumentales empleadas en los microanálisis por EDE.



Fotomicrografía 1. Aleación base cobalto, en donde se observan defectos en la superficie de la muestra. 750X.



Fotomicrografía 2. Imagen de la aleación base cobalto con ER, en donde se observan partículas diferentes a la matriz (en color blanco, ricas en Molibdeno).

Análisis de microhomogeneidad

En la tabla 3, se muestran los resultados de la relación K para Co, Cr y Mo obtenidos de los análisis semicuantitativos por EDE para la muestra montada en acero/resina (Co2) a 15 kV, 0,6 nA y tiempo de análisis de 150 s, en modo puntual.

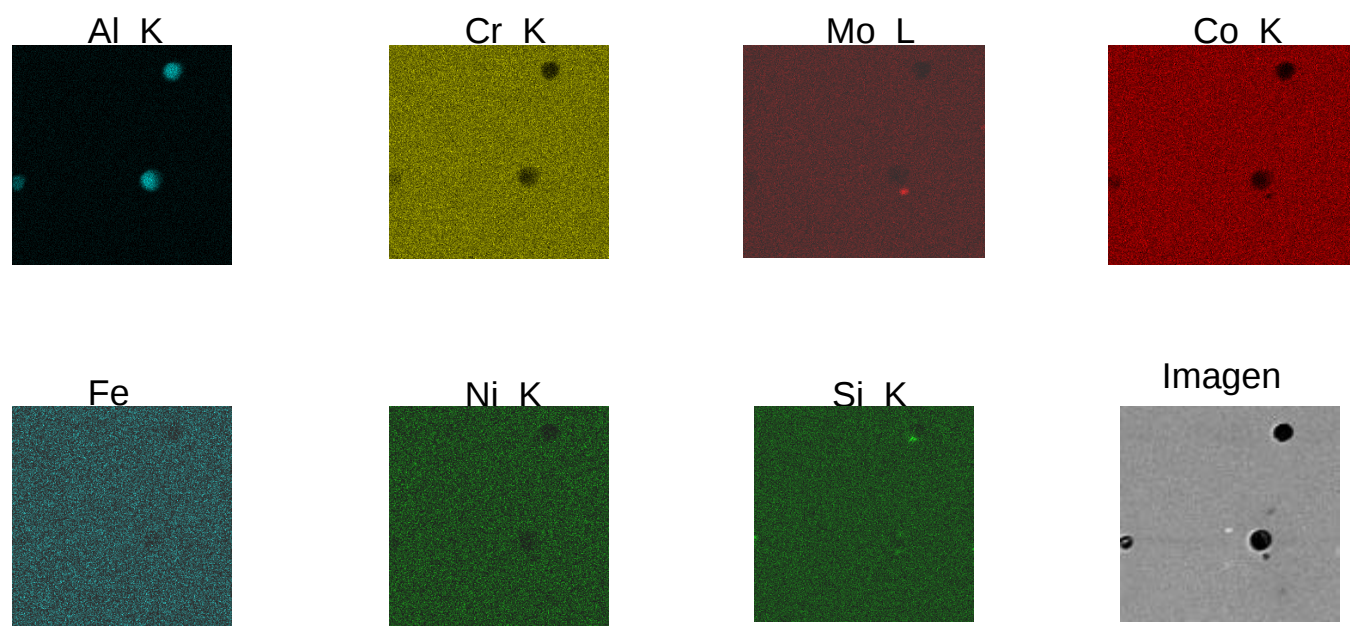
La tabla 4, muestra los resultados cuantitativos finales de homogeneidad para las muestras Co1 y Co2, obtenidos por medio de microanálisis con ELO a 20 kV, corriente de haz de 10 nA, diámetro del haz de 10 μ m, en modo normal de barrido.

	K Co	K Cr	K Mo
Promedio	0.6249	0.3219	0.0493
Desv. Std.	0.03865	0.02342	0.0073
Coef. Var.	6.186	7.27	14.79

Tabla 3. Resultados de la relación K para Co, Cr y Mo.

Muestra	Elemento	% kg/kg ± incertidumbre estándar	C. V %.	Nº de análisis
Co1	Co	63,17 ± 3,095	4,67	50
	Cr	29,14 ± 2,375	7,38	50
	Mo	5,06 ± 0,62	10,97	50
Co2	Co	63,06 ± 3,48	5,38	50
	Cr	29,19 ± 2,72	7,71	50
	Mo	4,88 ± 0,65	12,27	50

Tabla 4. Resultados del estudio de microhomogeneidad.



Fotomicrografía 3. Mapeo composicional de la muestra Co-2, donde se observa la distribución elemental sobre la superficie. Como se puede observar los elementos principales se encuentran distribuidos en forma uniforme (Co y Cr), sin embargo, el Mo tiende a depositarse cerca de los poros. Mapeo con EDE y patrones puros, área aproximada de barrido de 35 x 35 µm, con un haz electrónico puntual (<1µm de diámetro).

CONCLUSIONES

1. Las imágenes muestran incongruencias en la superficie de las muestras. Estas incongruencias son de carácter morfológico, y son debidas a la distribución de microporos y partículas diferentes a la matriz.
2. Los mapeos revelaron microsegregación de Al (presente como impurezas de la aleación) dentro de los poros, además de observarse partículas de Si y Mo, cerca de los poros. La presencia de Fe y Ni no es relevante, es decir, se encuentran totalmente disueltos en la matriz.
3. De acuerdo con la tabla 4, el cobalto es potencialmente un elemento útil para servir como material de referencia certificado para análisis químico en técnicas de microanálisis, ya que presenta variaciones muy cercanas al 5 %, sin embargo, la presencia de carburos, poros y partículas diferentes a la matriz, limita esta aseveración, debido a que dependiendo de los aumentos a que se lleve a cabo el análisis la relación carburos/partículas/matriz modifica la concentración de los elementos analizados. Por lo tanto se debe especificar las condiciones exactas en donde es útil este elemento (Nº de aumentos o tamaño del haz, kV, corriente del haz, etc).
4. Los elementos Cromo y Molibdeno al tener una coeficiente de variación mayor a 5 %, no pueden ser útiles como patrones de referencia en técnicas de microanálisis.
5. Una comparación con técnicas de fabricación de aleaciones diferente^[2, 3] claramente indica que la utilizada en este trabajo no asegura una microhomogeneidad como la requerida por un Material de Referencia.
6. La evaluación de la microhomogeneidad en una aleación candidato a material de referencia, ayuda a conocer si el proceso de fabricación es adecuado para obtener materiales con mejores propiedades, por lo que las técnicas microanalíticas utilizadas son una fuerte herramienta para conocer y controlar los procesos de fabricación.

REFERENCIAS

- [1] Micro-Homogeneity Studies of NBS Estandar Reference Materials, NS Research Materials, and Other Related Samples, R. B. Marinenko, K. F. Heinrich and F. C. Ruegg, September 1999
- [2] Aleado Mecánico para el desarrollo de materiales de referencia certificados para técnicas de microsonda. J. A. Salas, R. Herrera, Publicación Técnica CNM-DMR-PT-027
- [3] Intercomparación en Análisis Cuantitativo por Espectrómetro de Dispersión de energía de rayos X (EDE), J. A. Salas, R. Herrera, Publicación Técnica CNM-MRD-PT-028, Enero 1999.

