



**ABRIR PARTE 2ª - VI.**

**VII.- VALIDACIÓN DEL NUEVO MÉTODO  
DE MICROANÁLISIS CON UN  
NUEVO CONJUNTO DE PATRONES  
EN UN SISTEMA FESEM-EDS.**



## VII.- VALIDACIÓN DEL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS CON UN NUEVO CONJUNTO DE PATRONES EN UN SISTEMA FESEM-EDS.

La conclusión principal que se puede extraer del trabajo descrito en los capítulos anteriores es que se dispone de un nuevo método de cuantificación para el microanálisis en sistemas analíticos de rayos X con fuente de emisión de electrones, tal como son las microsondas y los microscopios electrónicos de barrido. Este método puede emplearse para el análisis de muestras metálicas de aceros cuyos tamaños estén dentro del rango de los micrómetros. La siguiente etapa consiste en la validación del método de análisis, necesaria para determinar la reproducibilidad del mismo.

El primer aspecto a optimizar, igual que se hizo en el caso anterior, es el estudio de los patrones que se van a emplear. En primera instancia podría plantearse el empleo del mismo conjunto de patrones ya fabricado, utilizando ahora un nuevo sistema SEM-EDS. Sin embargo, estos patrones no pueden considerarse los más idóneos para llevar a cabo un estudio más detallado.

En el **Capítulo IV** se describen las limitaciones que presentan esos patrones, las más importantes de las cuales son, por una parte, la presencia en algunos de los aceros de gran cantidad de precipitados (generalmente de carburos de cromo), y de inclusiones no metálicas en otros; por otra parte, algunos rangos analíticos de composición están cubiertos con pocos patrones, como por ejemplo, el cobre o el manganeso. Además, en su forma final, dos de los materiales empleados en la regresión no se encontraban incluidos en el **Disco de Patrones**, lo que puede resultar un inconveniente para la extensión de este método analítico a otros Laboratorios.

En esta fase, se pretende el desarrollo de un conjunto que pueda ser empleado "tal cual" en cualquier Laboratorio de Microanálisis (interesado en aleaciones metálicas) con equipos basados en SEM o EPMA. Con este objetivo, se llevó a cabo el estudio de un nuevo conjunto en el que cada uno de los materiales cumpliera estrictamente los requerimientos expresados en anteriores ocasiones de homogeneidad química y estructural (Russ, 1.974; Marinenko, 1.979). Además, se prestó especial atención al hecho de que los rangos analíticos estuvieran convenientemente cubiertos en toda su extensión, aunque lógicamente dentro de estos, los rangos más usuales aparecen con mayor número de patrones que otras composiciones intermedias menos comunes. La preparación de este nuevo conjunto se desarrolla en el apartado **VII.1**.

El sistema SEM-EDS seleccionado para realizar la nueva regresión es, en este caso, de un tipo muy diferente al empleado en la primera parte de este trabajo. La

configuración más clásica de un detector EDS incluye el empleo de la una ventana de Be para aislar el detector del interior de la cámara, esto limita su uso a los elementos con número atómico mayor de 10 (se detecta a partir de sodio). Ya al principio de los ochenta se intentaba demostrar la viabilidad de detectores “sin ventana” que eran capaces de detectar elementos ligeros, “incluso el boro” (Statham, 1.983 y 1.984), a pesar de ello, estos detectores no tuvieron una gran aceptación en el mercado (el cristal de Si(Li) se ensuciaba con mucha facilidad).

A lo largo de los años 90 se ha popularizado el empleo de detectores EDS con ventana ultradelgada. Esto permite obtener en el mismo espectro las señales de todos los elementos presentes en la zona analizada de la muestra cuyo número atómico sea mayor de 4. Se analizan simultáneamente todos los elementos a partir del boro (incluso cuantitativamente).

El uso de detectores con ventana ultradelgada para el análisis de aleaciones metálicas del tipo de los aceros implica que en la zona de bajas energías del espectro de emisión aparecen las señales correspondientes a las líneas L de los elementos mayoritarios de la aleación incluidos en la regresión (Cr, Mn, Fe, Ni y Cu); el mismo fenómeno ocurre cuando se trabaja con otras aleaciones como, por ejemplo, bronces o latones. En esta zona del espectro también pueden aparecer señales de elementos ligeros como oxígeno, o carbono, que en detectores con ventana de berilio no se observan.

Otro aspecto a considerar es que se ha empleado un microscopio de barrido con cátodo de efecto campo, FESEM. Tradicionalmente, los microscopios FESEM se han caracterizado por una baja estabilidad del haz de electrones, esto hacía que fueran inadecuados para trabajos analíticos de responsabilidad, más aún en los casos en los que la reproducibilidad es importante.

Sin embargo, actualmente, el diseño de un nuevo FESEM con cátodo de efecto campo tipo Schottky con una configuración ideada para optimizar su capacidad analítica, descrito en la introducción (apartado I.4.3), ha cambiado la percepción de estos sistemas como instrumentos analíticos. Sus excepcionales características para trabajar a bajos potenciales de aceleración y su cañón de electrones de alto brillo, permite obtener resultados de otra forma sorprendentes. En determinadas condiciones es posible obtener con este equipo análisis químicos con una resolución lateral, incluso, inferior a 100 nm (Jaksch, 1.996).

Este microscopio FESEM se ha completado con un detector EDS con ventana ultradelgada y un cristal analizador de germanio. Este tipo de detector es el que permite obtener la mayor resolución espectral entre los detectores EDS que existen actualmente en el mercado. En el apartado VII.2 se describe la regresión obtenida con este equipo.

### VII.1.- DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL NUEVO CONJUNTO DE MATERIALES PARA SU EMPLEO COMO PATRONES EN EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO DE ALEACIONES METÁLICAS.

Para el diseño del nuevo conjunto de patrones deben tenerse en cuenta los requerimientos ya expresados en el apartado IV.1. El rango de concentraciones a cubrir debe ser amplio, considerando fundamentalmente los elementos más importantes en las aleaciones de base hierro, Tabla VII.1 (en este caso se han ampliado los rangos utilizados en el primer conjunto de patrones, para todos los elementos). En estos intervalos se cubren, además de aceros, otras aleaciones (de base níquel) especiales para trabajos a altas temperaturas, como los "Incoloy 135".

**TABLA VII.1. Rango de composiciones a estudiar.  
Concentraciones como porcentaje en masa.**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Máximo</b>	2,00	30,00	15,00	100,00	40,00	3,00	3,50
<b>Mínimo</b>	0,00	0,00	0,00	25,00	0,00	0,00	0,00

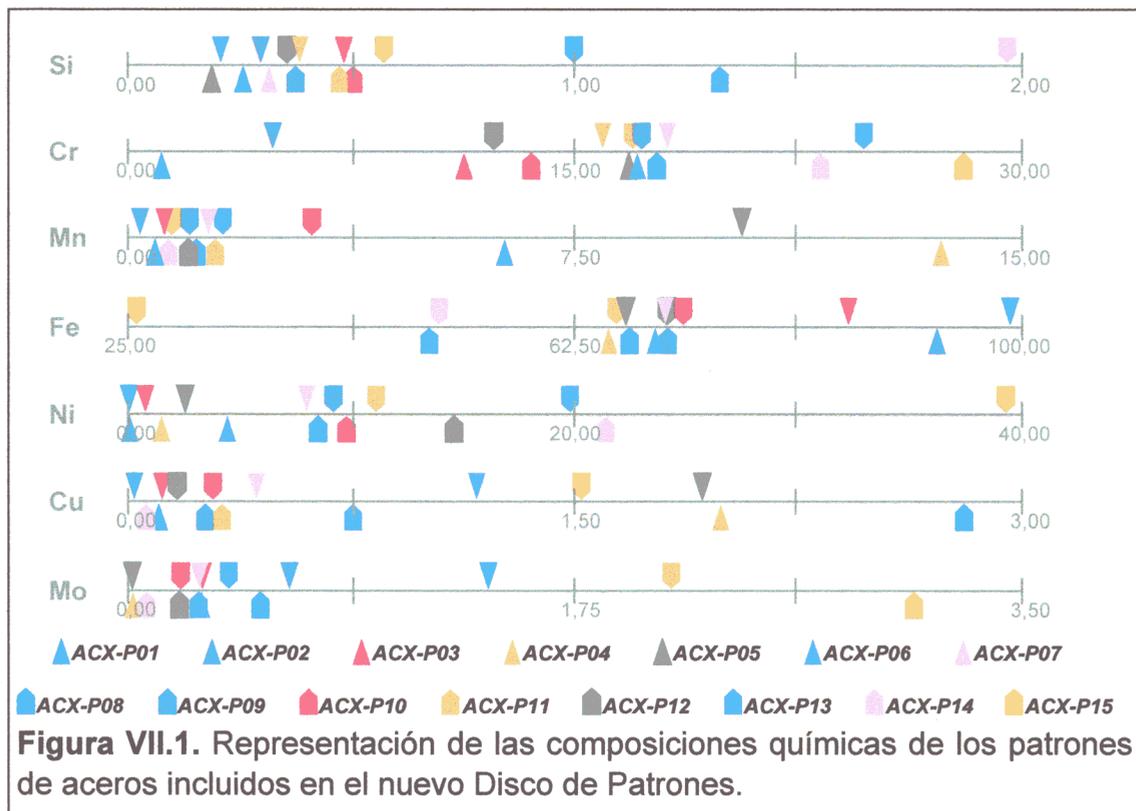
La selección de los materiales individuales debe tener en cuenta que es fundamental la obtención de una estructura cristalina monofásica; esto incluye la condición de que sean aleaciones esencialmente libres de precipitados e inclusiones, es decir, el proceso de fabricación de los materiales debe ser suficientemente "limpio" (Zapffe, 1.949).

Para cumplir con los requisitos de homogeneidad, los materiales se han de fabricar con contenidos especialmente bajos en carbono (para evitar la presencia de carburos) y en aluminio, azufre, titanio u otros elementos implicados en la génesis de inclusiones. Además, en el diseño de las aleaciones se deben evitar aquellas composiciones típicas de materiales con estructuras complejas; por ejemplo, la selección de una composición química con un 22 % de cromo, 5 % de níquel y 3 % de molibdeno (que estaría dentro de los rangos previstos) conduce de forma casi ineludible a la formación de una estructura dúplex (con una fase austenítica, rica en níquel, y una fase ferrítica, rica en cromo y molibdeno). Esta forma de solidificación aparece estudiada extensivamente en la bibliografía (ASM Handbook, 1.992).

En principio, como se indica en el apartado IV.1, cuanto mayor número de patrones se utilicen, mejor se podrá definir la curva de calibrado y, por tanto,

mayor será la exactitud de los resultados de los análisis. En este caso, se va a aprovechar el diseño del Disco de soporte para los patrones realizado anteriormente y descrito en los apartados IV.1 y II.2.4.1, por tanto, se han seleccionado 15 materiales, mayoritariamente aceros, con composiciones comprendidas en los intervalos de la Tabla VII.1. En el diseño de los 15 materiales, antes de su fabricación, se ha de tener en cuenta la necesidad de cubrir adecuadamente los rangos de composiciones químicas establecidos. La presencia de otros elementos, diferentes de los que se van a emplear en la regresión, debe mantenerse en valores mínimos para evitar que interfieran en la regresión.

En la Figura VII.1 se han marcado las posiciones que ocupan, en los rangos de composición química, cada uno de los materiales diseñados; comparando ésta con la Figura VI.1 puede comprobarse que los rangos de composiciones químicas (que son más amplios en este caso) se encuentran ahora mejor cubiertos, incluso con menor número de materiales de referencia. Dentro de los rangos de composición generales hay algunos intervalos en los que se acumulan más patrones, ello se debe a que en esos intervalos se encuentran las composiciones más comunes de estos materiales; esto se observa más fácilmente en aquellos elementos cuyo papel en la aleación es secundario, como por ejemplo manganeso o cobre, o en aquellos elementos que se añaden a la aleación para resaltar alguna propiedad específica como puede ser el molibdeno (mejora el comportamiento frente a la corrosión por picaduras) o el silicio (mejora el comportamiento a altas temperaturas).



En la Tabla VII.2 se recogen las composiciones químicas de los materiales diseñados para ser empleados como materiales de referencia de microanálisis; también se han incluido la asignación que les corresponde de acuerdo con la norma de composición química europea, EN y estadounidense, ASTM (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales), en los casos en que hay correspondencia con algunas de las composiciones previstas en dicha norma (Ross, 1.980), y la estructura cristalina previsible de acuerdo con la composición química (Metals Handbook, 1.985).

Las aleaciones de base hierro, familia a la que pertenecen los materiales seleccionados para fabricar este conjunto de patrones, presentan casi exclusivamente estructuras cristalinas cúbicas (centrada en el cuerpo, bcc, o centrada en las caras, fcc). Las fases que aparecen de manera más frecuente en estos materiales son, mayoritariamente, austenita (o fase  $\gamma$ , fcc) y ferrita (o fase  $\alpha$ , bcc). También aparecen a veces las fases  $\delta$  (con estructura bcc), que es estable a alta temperatura y suele presentarse como minoritaria en estructuras básicamente austeníticas, y martensita ( $\alpha'$ , bcc) que aparece por transformación a baja temperatura de una austenita previa.

De esta forma, los elementos que acompañan al hierro en la aleación se pueden clasificar, de acuerdo con su capacidad para promover la aparición de una fase determinada, en alfégenos (promotores de ferrita, como silicio, cromo y molibdeno) y gammágenos (promotores de austenita, como carbono, nitrógeno, manganeso, níquel y cobre). Dependiendo de la concentración de los elementos en la aleación y de la potencia alfégena o gammágena de estos, la estructura de solidificación será ferrita, austenita, o una mezcla de ambas.

La presencia de una pequeña cantidad de ferrita  $\delta$  en una estructura austenítica puede eliminarse (ya que esta fase no es estable a temperatura ambiente) mediante tratamientos térmicos y mecánicos que comuniquen al material la energía necesaria para la transformación.

En otros casos (especialmente en algunos aceros poco aleados y en aceros inoxidable con contenido de carbono alto), la estructura de solidificación inicial es austenita, sin embargo, durante el enfriamiento, ésta se transforma espontáneamente en martensita (que es la estructura estable a temperatura ambiente).

Para este estudio se requiere que el material obtenido sea monofásico, sin que resulte significativo el que la fase obtenida sea ferrita, austenita o martensita, como se ha puesto de manifiesto en el capítulo VI.

El cobre es un elemento que habitualmente no está especificado en estas normas (como ya se indicó en el capítulo VI) y que en concentraciones de hasta un 3 ó 4 % en masa no varía significativamente las propiedades de los

aceros (tiene un leve carácter gammágeno, promotor de fase austenita, Metals Handbook, 1.985). Este elemento está presente en determinadas calidades de aceros, por ello se incluyó en el estudio y se añade en concentraciones significativas a algunas de las aleaciones. Para señalar esta adición de cobre en la Tabla VII.2, la indicación de la norma en la que se incluye el material de que se trate se ha puesto entre paréntesis.

En algunos materiales, el cálculo del balance austenítico predecía la aparición de una cantidad significativa de ferrita y, por tanto, la obtención de una estructura dúplex no deseada cuando las aleaciones están en estado de solidificación. En estos casos, se ha añadido una pequeña cantidad adicional de carbono y nitrógeno (como en los materiales ACX-P04, ACX-P05 y ACX-P06) para desplazar el balance a la formación de una estructura mayoritariamente austenítica, que es la fase mayoritaria más estable (ASM Handbook, 1.992).

Esta adición mínima de carbono y nitrógeno no es suficiente para que se formen carburos o nitruros no deseados ni para que sus señales interfieran en el espectro de emisión de estos materiales.

**TABLA VII.2.- Composición química, como porcentaje en masa, y estructura de los materiales de referencia para microanálisis, según su diseño.**

Material	EN	ASTM	C	N	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Estructura
ACX-P01	--	--	0,03	0,01	0,30	1,0	0,4	96,7	0,1	0,05	1,40	Martensita
ACX-P02	(1.7373)	AISI 502	0,07	0,02	0,30	5,0	0,2	93,7	0,1	0,00	0,65	Martensita
ACX-P03	1.4003	AISI 409L	0,01	0,01	0,45	11,4	0,6	86,3	0,8	0,10	0,30	Ferrita
ACX-P04	--	--	0,09	0,15	0,45	16,8	13,5	65,5	1,5	2,00	0,02	Austenita
ACX-P05	--	--	0,08	0,17	0,20	17,1	10,5	67,3	2,6	2,00	0,02	Austenita
ACX-P06	(1.4372)	AISI 201	0,10	0,20	0,20	17,2	6,5	69,8	4,5	1,20	0,30	Austenita
ACX-P07	1.4301	AISI 304	0,05	0,05	0,35	18,3	1,4	71,0	8,1	0,50	0,30	Austenita
ACX-P08	(1.4301)	AISI 304L	0,02	0,04	0,95	18,3	1,7	67,3	8,2	3,00	0,50	Austenita
ACX-P09	(1.4301)	AISI 304	0,03	0,03	0,35	17,5	1,0	71,3	9,3	0,30	0,25	Austenita
ACX-P10	--	--	0,02	0,03	0,50	13,6	3,2	72,2	10,0	0,30	0,20	Austenita
ACX-P11	1.4404	AISI 316	0,02	0,04	0,50	17,1	1,5	67,0	11,3	0,30	2,15	Austenita
ACX-P12	--	AISI 385	0,06	0,04	0,35	12,5	1,2	71,0	14,8	0,10	0,00	Austenita
ACX-P13	--	AISI 310S	0,05	0,03	1,40	24,8	1,4	51,8	19,4	0,75	0,35	Austenita
ACX-P14	--	AISI 314	0,06	0,03	2,00	23,5	0,7	52,1	21,6	0,05	0,03	Austenita
ACX-P15	--	Incoloy 135	0,04	0,02	0,50	29,0	0,8	24,8	40,0	1,60	3,20	Austenita

1.- EN se refiere a la Norma Europea de composición; ASTM y AISI se refieren a Normas Estadounidenses. 2.- Un número de norma entre paréntesis indica que en la composición química del material se ha incluido un elemento, el cobre, no especificado. 3.- La estructura se ha deducido a partir de Metals Handbook, 1.985.

La estructura final, recogida en la Tabla VII.2, no se obtiene en todos los casos directamente de la solidificación del material, sino que es necesario aplicarles diferentes tratamientos térmicos (recocidos) y mecánicos (forja, en caliente, y laminación, en frío) hasta obtener una estructura homogénea. Estos procesos se describen detalladamente en el apartado VII.1.1.

La composición química de estos materiales es objeto de especial atención. Para garantizar que el material es homogéneo químicamente y que los valores que se usan como referencias son correctos, se aplica una batería de análisis a diferentes muestras, de cada uno de los materiales, con distintas técnicas que permiten obtener los resultados de composición química de hasta 20 elementos. La mayoría de estos elementos se analiza mediante dos o más técnicas. En el apartado VII.1.2 se detalla el procedimiento seguido.

#### **VII.1.1.- FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES QUE FORMAN EL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

Los materiales que se incluyen en este nuevo conjunto de patrones se han fabricado en un horno de inducción de media frecuencia, descrito en el apartado II.1.3.1. Este horno permite obtener hasta 40 kg de material; la forma general de trabajo se describe en el apartado II.2.1.

En cada caso se adicionan cantidades variables de materias primas (fundamentalmente aceros, ferroaleaciones y metales) para conseguir la composición química deseada. Una vez colado el material, la composición química obtenida se analiza según el procedimiento habitual (Guerrero, 1.995). En este punto no se realiza el complejo proceso de certificación descrito en el apartado II.2.2, sino un procedimiento más sencillo, suficiente para conocer de forma precisa la composición química del material y asegurar que la colada ha tenido éxito. Si la composición química no se ajusta a la prevista, es necesario preparar una nueva carga para el horno corrigiéndola de la forma adecuada.

Una vez fabricados los lingotes (que tienen forma de tronco de cono), de cada uno de ellos se cortan y mecanizan 4 piezas de 110×70×20 mm. A partir de estas piezas se realizan las diferentes etapas del proceso termomecánico (forja, laminación en frío y recocidos).

El objetivo de este proceso es la obtención final de piezas con un espesor de 2 a 2,5 mm de espesor (para su inclusión en el Disco de Patrones) y con una estructura cristalina homogénea.

### VII.1.1.1.- FORJA Y RECOCIDO DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.

Las lonchas sacadas de los lingotes tienen una estructura heterogénea, la de solidificación, y ligeras variaciones en la composición química entre la cara exterior y la interior del material. Para homogeneizar la composición química y la estructura, a la vez que se comienza el proceso de adelgazamiento, se lleva a cabo un proceso de forja de los materiales (equivalente a la laminación en caliente de los procesos industriales).

La forja va precedida de una homogeneización a alta temperatura cuya función, a la par de conseguir una difusión de los elementos de la aleación para igualar la composición química, es la de suministrar la suficiente energía al material para que la forja tenga éxito.

La temperatura de homogeneización, previa a la forja, de todos los materiales excepto P04, P05 y P08 es de 1.250 °C (1.523 K). Antes de la forja se mantienen a esta temperatura durante 15 minutos. El resto de los materiales, es decir, P04, P05 y P08 se mantienen a una temperatura de homogeneización de 1.150 °C (1.423 K) durante 30 minutos antes de la forja.

La forja se realiza sobre los materiales al rojo con un martillo pilón. Este proceso se continúa hasta que las lonchas, con un espesor original de 20 mm, se adelgazan hasta un espesor final de unos 8 mm, de esta forma la reducción total es de, aproximadamente, el 60 %.

Después de la forja la estructura de los materiales es heterogénea y en general aparece rota y distorsionada. Para regenerarla, se lleva a cabo un tratamiento térmico de recocido (llamado coloquialmente "recocido caliente" por realizarse tras la forja o laminación en caliente). Las condiciones específicas del recocido dependen del tipo de material. En la Tabla VII.3 se detallan las condiciones específicas para cada uno de los materiales.

Las condiciones específicas para los tratamientos térmicos, previos y posteriores a la forja, se han extraído de la amplia bibliografía que existe sobre esta materia en aceros (en especial de Metals Handbook, 1.985) y de la experiencia propia adquirida en el Laboratorio (Sánchez, 1.996). En líneas generales, depende principalmente de la estructura que presenta el material y de los niveles de aleación.

**TABLA VII.3. Condiciones de “recocido caliente”.**

	<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Enfriamiento</b>	<b>Materiales</b>
<b>Grupo A</b>	800 °C	120 min	Aire	P01, P02, P03
<b>Grupo B</b>	1050 °C	10 min	Agua	P06, P07, P09, P10, P11, P12, P13, P14, P15
<b>Grupo C</b>	1150 °C	120 min	Agua	P04, P05, P08

Tras estos procesos, los materiales tienen una capa de óxidos de espesor variable que es necesario eliminar antes de pasar a la laminación en frío. El decapado se realiza mediante inmersión de las muestras en un baño de fluorhídrico y nítrico (una solución acuosa que contiene ácido fluorhídrico, HF, al 2 % en masa y ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, al 15 %, también en masa).

#### **VII.1.1.2.- LAMINACIÓN Y RECOCIDO DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

De acuerdo con el programa diseñado, que es aproximadamente el mismo que se sigue a escala industrial con este tipo de materiales metálicos, tras el recocido (y decapado) caliente se realiza la Laminación en Frío. El objetivo fundamental de esta etapa es la reducción de espesor. Esta laminación y el recocido que se realiza a continuación, también sirven para homogeneizar estructuralmente aquellos materiales que aún contienen pequeñas cantidades de otras fases distintas de la deseada.

La laminación se lleva a cabo en un pequeño laminador instalado en el Laboratorio. Los cilindros de trabajo tienen una longitud de 20 cm (que sería la anchura máxima de las piezas que se pueden laminar) y la distancia entre ellos se fija con ayuda de un conjunto de galgas de espesor calibrado.

Para que el proceso de laminación obtenga resultados correctos es necesario que el espesor de la pieza a tratar tenga un espesor homogéneo, lo que no ocurre con las lonchas forjadas, por tanto, es necesario llevar a cabo un rectificado de estas lonchas antes de la laminación. El espesor final (inicial para la laminación) será de aproximadamente unos 7 mm.

Al final de la laminación se pretende obtener materiales con un espesor de 3 mm (lo que implica una reducción de entorno al 50 ó 60 %), que es el tamaño necesario para ser incluidos en el disco de titanio, ver la Figura IV.11, que es el soporte del conjunto de patrones. En la Tabla VII.4 se detallan los espesores de partida y finales, así como la reducción obtenida, en cada uno de los materiales.

**TABLA VII.4.- Resultados de la Laminación en Frío.**

<b>Material</b>	<b>Espesor inicial</b>	<b>Espesor final</b>	<b>Alargamiento</b>
ACX-P01	6,7 mm	3,2 mm	52,2 %
ACX-P02	7,0 mm	3,2 mm	54,0 %
ACX-P03	6,6 mm	3,2 mm	51,5 %
ACX-P04	8,2 mm	3,1 mm	62,0 %
ACX-P05	7,0 mm	3,1 mm	55,7 %
ACX-P06	6,3 mm	3,5 mm	44,3 %
ACX-P07	7,0 mm	3,1 mm	55,7 %
ACX-P08	8,1 mm	3,4 mm	58,0 %
ACX-P09	7,0 mm	3,1 mm	55,7 %
ACX-P10	7,3 mm	3,8 mm	47,8 %
ACX-P11	7,0 mm	3,1 mm	55,7 %
ACX-P12	7,1 mm	3,6 mm	49,3 %
ACX-P13	6,0 mm	3,4 mm	43,8 %
ACX-P14	7,5 mm	3,8 mm	49,3 %
ACX-P15	7,1 mm	3,2 mm	54,9 %

La variabilidad en el espesor inicial es consecuencia de la falta de exactitud en la reproducción de la forja. Al ser un tratamiento manual, las lonchas suelen terminar con uno de sus extremos más delgado que el otro y antes de la laminación se ha igualado el espesor (necesariamente por el lado más delgado).

La variabilidad en el espesor final debe relacionarse, sin embargo, con la dureza que desarrolla el material durante la deformación. El resultado es que hay materiales en los que, a pesar de los esfuerzos realizados, no ha sido posible disminuirles el espesor más de 3,6 ó 3,8 mm. Esto no representa un problema porque en todos los casos será necesario mecanizar los materiales (en mayor o menor medida) antes de su introducción en el disco soporte.

Como se ha indicado al principio de este apartado, tras la laminación la estructura del material se encuentra totalmente rota. Para regenerarla es necesario un recocido.

De este recocido depende la estructura final del material, que como se ha reiterado en varias ocasiones, debe ser homogénea y monofásica. Este ha sido un proceso iterativo con el de determinación de la estructura, especialmente en aquellos materiales en los que el intervalo de temperaturas que permite obtener una estructura monofásica es estrecho.

En estos casos, se preparó una serie de probetas de pequeño tamaño que fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos (combinando temperatura y tiempo de tratamiento). A partir de la observación de la estructura de esas probetas se determinó el tratamiento definitivo de las lonchas de material (salidas de la laminación en frío). Si alguna de las probetas tenía una estructura no homogénea y monofásica, se seleccionaron nuevos tratamientos, volviendo a iniciar el proceso de selección de condiciones, hasta obtener las condiciones adecuadas. En la Tabla VII.5 se detallan el tratamiento de recocido definitivo a que fue sometido cada uno de los materiales.

**TABLA VII.5.- Condiciones para el Recocido tras la Laminación en Frío.**

<b>Material</b>	<b>Temperatura de tratamiento</b>	<b>Tiempo de permanencia</b>
ACX-P01	1.000 °C (1.273 K)	120 minutos
ACX-P02	1.200 °C (1.473 K)	120 minutos
ACX-P03	720 °C (993 K)	420 minutos
ACX-P04	1.050 °C (1.323 K)	20 minutos
ACX-P05	1.050 °C (1.323 K)	20 minutos
ACX-P06	1.150 °C (1.423 K)	120 minutos
ACX-P07	1.100 °C (1.373 K)	30 minutos
ACX-P08	1.100 °C (1.373 K)	30 minutos
ACX-P09	1.100 °C (1.373 K)	30 minutos
ACX-P10	1.100 °C (1.373 K)	180 minutos
ACX-P11	1.100 °C (1.373 K)	30 minutos
ACX-P12	1.100 °C (1.373 K)	30 minutos
ACX-P13	1.200 °C (1.473 K)	90 minutos
ACX-P14	1.200 °C (1.473 K)	90 minutos
ACX-P15	1.200 °C (1.473 K)	90 minutos

Tras el tratamiento térmico, todos los materiales, excepto el P03, son enfriados rápidamente por inmersión en un baño de agua. El material P03 se deja enfriar lentamente dentro del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Como consecuencia del enfriamiento súbito algunos de los materiales se curvan. Los materiales curvados son sometidos a un ligero temple de piel, que no afecta a las propiedades del material, pero sí les da un aspecto planamente correcto. El tratamiento se realiza haciendo pasar las lonchas por el laminador en frío "sin" aplicarles reducción de espesor.

Para finalizar esta etapa, igual que en el caso anterior, es necesario eliminar la capa de óxidos producidos durante el recocido. El espesor de esta capa de óxidos depende de la naturaleza del material (cuánto de inoxidable sea), de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Además de la capa de óxidos, es necesario eliminar la película de material cuya composición química se encuentra afectada por el tratamiento. El decapado se realiza en las mismas condiciones que el realizado tras el recocido "caliente", mediante inmersión de las muestras en un baño de fluorhídrico y nítrico (una solución acuosa que contiene ácido fluorhídrico, HF, al 2 % y ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, al 15 %). En la Tabla VII.6 se observan las variaciones en los espesores de las lonchas como consecuencia del decapado.

**TABLA VII.6.- Variación del espesor con el Decapado.**

<b>Material</b>	<b>Espesor tras L. en Frío</b>	<b>Espesor tras Decapado</b>
ACX-P01	3,2 mm	2,9 mm
ACX-P02	3,2 mm	1,8 mm
ACX-P03	3,2 mm	3,0 mm
ACX-P04	3,1 mm	3,0 mm
ACX-P05	3,1 mm	3,0 mm
ACX-P06	3,5 mm	3,2 mm
ACX-P07	3,3 mm	3,3 mm
ACX-P08	3,4 mm	3,3 mm
ACX-P09	3,3 mm	3,2 mm
ACX-P10	3,8 mm	3,6 mm
ACX-P11	3,2 mm	3,2 mm
ACX-P12	3,6 mm	3,5 mm
ACX-P13	3,4 mm	3,4 mm
ACX-P14	3,8 mm	3,8 mm
ACX-P15	3,2 mm	3,2 mm

Se comprueba que los materiales menos inoxidable, con menor contenido de cromo y manganeso, han sufrido una fuerte pérdida de espesor (hasta del 44 % en el caso del P02). Por otra parte, el espesor de los aceros incluidos en la categoría de refractarios y la aleación de base níquel, el material P15, no ha disminuido apreciablemente a pesar de las condiciones del tratamiento.

Tras esta etapa, los materiales están listos para su empleo como patrones de microanálisis. A continuación, en los apartados VII.1.2 y VII.1.3, se detallan los trabajos realizados para asegurar la composición química y la microestructura de estos materiales.

### **VII.1.2.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

En el primer conjunto de patrones se incluyeron materiales de referencia adquiridos, cuya composición química estaba avalada por el fabricante, y que se emplean como materiales de referencia para otras técnicas analíticas; también se incluyeron materiales de producción industrial que se pueden adquirir sin dificultad en el mercado de los aceros inoxidable y cuya composición química está plenamente establecida. A partir de ellos se estudió la estructura que presentan y se realizó un estudio para evaluar la posible influencia de las variaciones estructurales durante su empleo como patrones de microanálisis.

En este caso, los materiales han sido fabricados expresamente para su empleo como patrones de microanálisis y en general (todos salvo tres o cuatro casos) no responden a las composiciones típicas que pueden encontrarse en los mercados. Este hecho implica que es necesario un esfuerzo adicional para garantizar la composición química de estos materiales y, además, garantizar que ésta es homogénea.

Se ha diseñado una batería de ensayos para cubrir este aspecto. Todos los elementos significativos de cada una de las aleaciones han sido determinados mediante dos o más técnicas analíticas. Se han empleado técnicas de análisis en fase sólida como la fluorescencia de rayos X, FRX (en combinación con los analizadores automáticos de elementos ligeros, tal como se detalla en el apartado II.2.2) y la espectrometría de emisión óptica (con fuente de excitación por chispa, S-OES). Además, se han realizado análisis por vía húmeda con espectrómetro de emisión atómica (con fuente de plasma de acoplamiento inducido, ICP), con espectrofotómetro de absorción atómica (AAS), o de ultravioleta-visible.

A continuación se detalla el procedimiento seguido para los análisis en fase sólida, en el apartado VII.1.2.1, y por vía húmeda, en el apartado VII.1.2.2.

#### **VII.1.2.1.- MACROANÁLISIS EN FASE SÓLIDA DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

El objeto de estos análisis es la obtención de unos valores de composición química que sean representativos de cada uno de los materiales, además de asegurar la homogeneidad de los mismos.

Para ello, se tomaron muestras de todas las chapas obtenidas que fueron analizadas de la siguiente forma.

Se cortaron 3 probetas de dimensiones 35×35×e mm (siendo “e” el espesor real del material) en cada una de las 15 aleaciones (desde ACX-P01/97 hasta ACX-P15/97), tomadas de posiciones diferentes de las chapas. Dos de ellas se emplearon para análisis por FRX y la tercera para análisis de emisión, S-OES.

A partir de las muestras seleccionadas para FRX se realizarán entre 20 y 30 análisis por FRX (distribuidos en las dos muestras tomadas de cada uno de los materiales). Los análisis individuales se hacen en turnos sucesivos en días sucesivos, no necesariamente consecutivos, bajo diferentes monitorizaciones, apartado II.2.2; el informe de los resultados incluye para todos los elementos analizados los valores promedio y las desviaciones obtenidas.

Otras de las muestras que se han tomado de cada uno de los materiales fueron analizadas empleando la técnica de emisión atómica con fuente de chispa, S-OES. Se realizaron un mínimo de 4 análisis en días diferentes, bajo diferentes monitorizaciones; el informe de los análisis incluye los elementos analizados, los valores promedio obtenidos y las desviaciones obtenidas. El equipo empleado es el descrito en el apartado II.1.1.2.2.

En general el *error promedio* que se obtiene con este equipo es mayor que el que se obtiene mediante FRX, la razón fundamental estriba en que generalmente se emplean menor número de patrones en la regresión (Tabla II.1, para FRX y Tabla II.2 para S-OES, en el Capítulo II). Por otra parte, ésta es una técnica que permite el análisis simultáneo de muchos elementos, algunos de los cuales no

suelen estar certificados en los materiales de referencia, por tanto, no pueden calcularse correctamente las interferencias espectrales (al tratarse de análisis de emisión en el rango del visible hay mayor número de interferencias que en FRX).

Comparando S-OES con FRX, la primera permite obtener valores de boro, carbono, aluminio, azufre, vanadio, arsénico y plomo que no se obtienen con la segunda (los valores de C y S sí se obtienen con los analizadores automáticos LECO, apartado II.2.2, y es con esta última técnica con la que se obtienen los mejores resultados). Por tanto, es posible obtener un valor muy aproximado sobre la concentración de algunos elementos que, aunque no sean importantes para el estudio microanalítico, pueden ser importantes para el estudio estructural.

En cualquier caso, los resultados que se obtienen con S-OES son generalmente contrastados con otras técnicas de mayor fiabilidad. Esta técnica es especialmente valiosa cuando se dispone de una cantidad de muestra menor de la necesaria para realizar análisis mediante FRX y "LECO", y cuando se desea conocer rápidamente la composición química "completa" de un material. En este estudio, la S-OES se ha empleado fundamentalmente para conocer los contenidos en boro, aluminio, vanadio y plomo en todos los materiales; estos elementos tienen un interés secundario en la investigación y su concentración es, generalmente, muy baja.

Para análisis de los elementos C, N, S y O con los analizadores automáticos se cortaron 10 gramos en total, en barras de 0,5 g, de cada una de las 15 aleaciones; es decir, se prepararon un total de 20 muestras para el análisis. Estas muestras se tomaron de un mínimo de 3 localizaciones diferentes.

Se realizaron un mínimo de 6 análisis individuales para cada uno de los elementos, seleccionando probetas de las tres localizaciones diferentes. Los análisis individuales se hacen en turnos diferentes en días sucesivos, no necesariamente consecutivos, bajo diferentes monitorizaciones, apartado II.2.2; el informe de los resultados incluye para todos los elementos analizados los valores promedio y las desviaciones obtenidas.

Los elementos se analizan por parejas, C y S (por una parte) y N y O (por otra), apartados II.1.1.2.3 y II.1.1.2.4. Estos analizadores son los que permiten obtener la mayor precisión y exactitud en la determinación de estos elementos, por tanto, en caso de

discrepancia entre estos y otros obtenidos con otra de las técnicas empleadas, estos prevalecen.

A continuación, en las Tablas VII.7 a VII.9, se incluyen los resultados de composición química analizados con cada una de las técnicas empleadas en fase sólida FRX, S-OES, y analizadores automáticos.

**TABLA VII.7.- Resultados de la composición química analizada en fase sólida (tanto por ciento en masa) para el material ACX-P01/97, ACX-P02/97, ACX-P03/97, ACX-P04/97 y ACX-P05/97.**

El.	ACX-P01/97		ACX-P02/97		ACX-P03/97		ACX-P04/97		ACX-P05/97	
	Prom.	d. e.								
B <sup>c</sup>	(0,0)		(0,0)		(0,0)		0,0007	0,0000	0,0006	0,0001
C <sup>b</sup>	0,026	0,001	0,028	0,001	0,011	0,002	0,094	0,002	0,082	0,003
N <sup>b</sup>	0,0083	0,0003	0,0325	0,0006	0,0087	0,0001	0,1622	0,1100	0,1740	0,0040
O <sup>b</sup>	0,0070	0,0006	0,0097	0,0002	0,0057	0,0003	0,0089	0,0004	0,0121	0,0014
Al <sup>c</sup>	0,001	0,000	0,005	0,002	0,006	0,000	0,007	0,001	0,006	0,000
Si <sup>a</sup>	0,257	0,003	0,302	0,003	0,488	0,003	0,386	0,003	0,178	0,003
P <sup>a</sup>	0,024	0,001	0,022	0,001	0,021	0,000	0,029	0,001	0,051	0,001
S <sup>b</sup>	0,004	0,000	0,004	0,000	0,003	0,000	0,005	0,001	0,005	0,001
Ti <sup>a</sup>	0,008	0,000	0,008	0,000	0,034	0,000	0,004	0,000	0,002	0,000
V <sup>c</sup>	(0,0)		(0,0)		0,005	0,000	0,061	0,001	0,106	0,001
Cr <sup>a</sup>	1,155	0,004	4,943	0,011	11,309	0,027	16,217	0,062	16,922	0,052
Mn <sup>a</sup>	0,480	0,002	0,200	0,001	0,631	0,002	13,989	0,050	10,416	0,034
Co <sup>a</sup>	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,005	0,001
Ni <sup>a</sup>	0,100	0,002	0,112	0,003	0,802	0,003	1,515	0,005	2,626	0,008
Cu <sup>a</sup>	0,065	0,001	0,019	0,000	0,114	0,001	2,027	0,000	1,958	0,009
As <sup>c</sup>	0,002	0,000	0,002	0,001	0,005	0,001	0,012	0,001		
Nb <sup>a</sup>	0,002	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000
Mo <sup>a</sup>	1,394	0,005	0,633	0,002	0,295	0,001	0,021	0,000	0,021	0,000
Sn <sup>a</sup>	0,010	0,001	0,012	0,001	0,010	0,001	0,018	0,001	0,009	0,001
Pb <sup>c</sup>	(0,0)		(0,0)		0,0006	0,0000	(0,0)		(0,0)	

El. Elemento. <sup>a</sup> resultado obtenido mediante Fluorescencia de Rayos X. <sup>b</sup> resultados obtenidos con los analizadores automáticos. <sup>c</sup>, resultados del espectrómetro de emisión óptica. **Prom.**, Promedio de los análisis realizados para el material que encabeza la columna. **d. e.**, desviación estándar del promedio anterior. (**valor**), Los valores expresados entre paréntesis indican que el resultado está por debajo del límite de detección. (Guerrero, 1.997).

En las tablas sólo se presentan aquellos valores cuya fiabilidad es mayor, los de los analizadores automáticos, los de FRX (excepto en aquellos casos en que los valores obtenidos se encuentran fuera de los márgenes de la regresión, ver en la Tabla II.1), y los de S-OES para los elementos reflejados anteriormente.

**TABLA VII.8.- Resultados de la composición química analizada en fase sólida (tanto por ciento en masa) para el material ACX-P06/97, ACX-P07/97, ACX-P08/97, ACX-P09/97 y ACX-P10/97.**

El.	ACX-P06/97		ACX-P07/97		ACX-P08/97		ACX-P09/97		ACX-P10/97	
	Prom.	d. e.								
<b>B<sup>c</sup></b>	0,0003	0,0000	0,0002	0,0001	0,0008	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	
<b>C<sup>b</sup></b>	0,071	0,001	0,054	0,002	0,048	0,001	0,032	0,003	0,021	0,001
<b>N<sup>b</sup></b>	0,1819	0,0161	0,0565	0,0009	0,0998	0,0022	0,0367	0,0011	0,0423	0,0005
<b>O<sup>b</sup></b>	0,0086	0,0000	0,0051	0,0004	0,0114	0,0002	0,0066	0,0006	0,0085	0,0002
<b>Al<sup>c</sup></b>			0,007	0,001	0,005	0,002	0,007	0,001	0,006	0,000
<b>Si<sup>a</sup></b>	0,200	0,000	0,314	0,004	0,996	0,006	0,376	0,004	0,487	0,005
<b>P<sup>a</sup></b>	0,027	0,001	0,027	0,001	0,023	0,001	0,026	0,001	0,025	0,001
<b>S<sup>b</sup></b>	0,007	0,000	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	0,000	0,004	0,001
<b>Ti<sup>a</sup></b>	0,004	0,000	0,004	0,000	0,006	0,000	0,003	0,000	0,004	0,000
<b>V<sup>c</sup></b>	0,026	0,001	0,080	0,000	0,059	0,001	0,093	0,000	0,010	0,000
<b>Cr<sup>a</sup></b>	17,289	0,063	18,218	0,000	17,856	0,062	17,405	0,051	13,671	0,052
<b>Mn<sup>a</sup></b>	6,394	0,024	1,381	0,005	1,151	0,004	1,046	0,000	3,183	0,011
<b>Co<sup>a</sup></b>	0,000	0,001	0,119	0,000	0,090	0,001	0,121	0,000	0,006	0,000
<b>Ni<sup>a</sup></b>	4,506	0,017	8,054	0,015	8,608	0,019	9,299	0,024	9,919	0,028
<b>Cu<sup>a</sup></b>	1,196	0,007	0,440	0,002	2,876	0,014	0,261	0,002	0,283	0,002
<b>As<sup>c</sup></b>	0,006	0,001	0,008	0,001	0,005	0,000	0,007	0,000	(0,0)	
<b>Nb<sup>a</sup></b>	0,001	0,000	0,008	0,000	0,005	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000
<b>Mo<sup>a</sup></b>	0,297	0,001	0,293	0,001	0,504	0,001	0,283	0,001	0,203	0,001
<b>Sn<sup>a</sup></b>	0,017	0,001	0,017	0,001	0,008	0,001	0,014	0,001	0,010	0,001
<b>Pb<sup>c</sup></b>	(0,0)		(0,0)		(0,0)		0,0003	0,0001	0,0001	

El., <sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup>, Prom., d. e., (valor), Igual que en la Tabla VII.7.

Comparando los resultados de los análisis para la aleación ACX-P15/97 con el rango de aplicación de la regresión de FRX, en la Tabla II.1, se comprueba que los contenidos en cromo y níquel (los dos aleantes más importantes) se encuentran fuera de la regresión. En este caso, estos resultados pueden ser engañosos porque no se ha comprobado la exactitud de los parámetros correctores para esos niveles de concentración, por tanto, se toman como valores verdaderos los que se obtienen en el análisis por vía húmeda, que se exponen en el apartado VII.1.2.2, a continuación. Es decir, como los análisis de FRX pueden ser erróneos (considerando que la aleación analizada está fuera del rango de aplicación de la regresión), no se han incluido los resultados en esta Tabla.

Los valores de desviación estándar que se incluyen en las Tablas VII.7 a VII.9 no hacen referencia a la exactitud del método analítico

empleado (cuánto se aproxima, o se aleja, del valor verdadero), sino a su precisión (el nivel de agrupamiento de los resultados analíticos). Es decir, es una medida de la homogeneidad de las muestras analizadas.

**TABLA VII.9.- Resultados de la composición química analizada en fase sólida (tanto por ciento en masa) para el material ACX-P11/97, ACX-P12/97, ACX-P13/97, ACX-P14/97 y ACX-P15/97.**

El.	ACX-P11/97		ACX-P12/97		ACX-P13/97		ACX-P14/97		ACX-P15/97	
	Prom.	d. e.								
<b>B<sup>c</sup></b>	0,0035	0,0010	0,0006	0,0001	0,0035	0,0002	0,0025	0,0004	0,0020	0,0000
<b>C<sup>b</sup></b>	0,023	0,001	0,067	0,000	0,050	0,002	0,050	0,000	0,040	0,003
<b>N<sup>b</sup></b>	0,0516	0,0000	0,0370	0,0004	0,0314	0,0003	0,0235	0,0003	0,0228	0,0003
<b>O<sup>b</sup></b>	0,0033	0,0005	0,0051	0,0003	0,0112	0,0006	0,0077	0,0006	0,0248	0,0013
<b>Al<sup>c</sup></b>	(0,0)		0,007	0,001	0,005	0,000	0,008	0,001	(0,0)	
<b>Si<sup>a</sup></b>	0,475	0,000	0,346	0,000	1,343	0,008	2,009	0,013		
<b>P<sup>a</sup></b>	0,024	0,001	0,020	0,001	0,019	0,001	0,019	0,001		
<b>S<sup>b</sup></b>	0,005	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,007	0,001
<b>Ti<sup>a</sup></b>	0,006	0,000	0,006	0,000	0,008	0,000	0,015	0,000		
<b>V<sup>c</sup></b>	0,070	0,000	0,042	0,001	0,094	0,001	0,072	0,001		
<b>Cr<sup>a</sup></b>	17,177	0,057	12,433	0,034	24,920	0,097	23,429	0,066		
<b>Mn<sup>a</sup></b>	1,485	0,005	1,024	0,003	1,633	0,006	0,713	0,003		
<b>Co<sup>a</sup></b>	0,345	0,002	0,078	0,001	0,051	0,001	0,051	0,001		
<b>Ni<sup>a</sup></b>	11,276	0,026	14,804	0,029	19,871	0,039	21,654	0,036		
<b>Cu<sup>a</sup></b>	0,311	0,002	0,155	0,001	0,768	0,004	0,046	0,001		
<b>As<sup>c</sup></b>	0,008	0,000	(0,0)		(0,0)		(0,0)		(0,0)	
<b>Nb<sup>a</sup></b>	0,034	0,000	0,003	0,000	0,005	0,000	0,014	0,000		
<b>Mo<sup>a</sup></b>	2,162	0,005	0,207	0,000	0,418	0,001	0,071	0,000		
<b>Sn<sup>a</sup></b>	0,008	0,001	0,008	0,001	0,009	0,001	0,008	0,000		
<b>Pb<sup>c</sup></b>	0,0006	0,0001	0,0005	0,0001	0,0011	0,0003	(0,0)		(0,0)	

El., <sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup>, Prom., d. e., (valor), igual que en la Tabla VII.7.

La homogeneidad encontrada en los materiales, en cuanto a la composición química macroscópica es excelente y las variaciones que se han medido corresponden a las variaciones estadísticas de los métodos analíticos empleados.

### **VII.1.2.2.- ANÁLISIS POR VÍA HÚMEDA DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

El objetivo fundamental de los análisis por vía húmeda realizados es la comprobación de la veracidad de los resultados obtenidos en fase sólida, salvo en el material ACX-P15/97 en el que estos análisis son los fundamentales para certificar la composición química del material.

Las técnicas de análisis por vía húmeda tienen como principales inconvenientes la complejidad manual y el tiempo necesario para la preparación de las muestras. A veces son necesarias varias jornadas de trabajo para obtener los resultados de un análisis determinado.

Por otra parte, los análisis por vía húmeda se realizan tras una digestión ácida de la muestra seguida, a veces, de un proceso de separación y/o concentración cuyo objetivo es aislar el elemento (o elementos) que se pretende analizar del resto de los que componen la aleación y ponerlo en condiciones adecuadas para obtener unos resultados ajustados. De esta forma, los análisis por vía húmeda están exentos del efecto de la matriz de la aleación inherente a los análisis en fase sólida. En términos generales, un método de análisis por vía húmeda puede emplearse para analizar cualquier contenido del elemento que se trate desde el límite de detección (prácticamente cero en la mayoría de los casos) y el 100 %.

Las razones expuestas anteriormente indican la necesidad de racionalizar el empleo de estas técnicas analíticas. Sin embargo, la realización de estos análisis es necesaria como método de comprobación y garantía de la bondad de los análisis realizados en fase sólida (especialmente en aquellos casos, como el material ACX-P15/97, que se encuentran en los límites de la regresión, o fuera de ellos).

La forma habitual de trabajo consiste en la realización de dos análisis a partir de muestras diferentes. Si ambos resultados son coincidentes, se dan por válidos y se informa del promedio como valor final. Si los resultados no coinciden, se realiza un tercero y se hace el promedio de los dos valores que coincidan; si los tres valores están igualmente espaciados, se promedian los tres y el resultado obtenido se da por válido.

Se ha diseñado para este apartado una batería de análisis para comprobar la mayoría de los elementos analizados, especialmente aquellos que son significativos de cara a la regresión para el

microanálisis y aquellos que pueden tener influencia en la estructura del material. El resto de los elementos no afectan a la estructura en las concentraciones en que se presentan y, además, se encuentran por debajo del límite de detección en la técnica microanalítica empleada.

Los análisis se han realizado siguiendo los procedimientos detallados en los apartados II.1.1.1 (para silicio, fósforo y manganeso), II.1.1.2 (para cobalto, níquel y cobre) y II.1.1.3 (para boro, aluminio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, níquel, arsénico, molibdeno y plomo). Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla VII.10.

**TABLA VII.10.- Resultados de la composición química analizada por vía húmeda (tanto por ciento en masa).**

El.	B*	Al	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Pb*
P01			0,281			0,004								
P02							5,060							6
P03					0,029			0,632						
P04							16,050	13,690			1,979			
P05						0,084				2,600		0,011		
P06		(0,0)											0,309	
P07	2					0,086			0,126					
P08		(0,0)											0,530	
P09						0,098						0,008		
P10	(0,0)			0,024										
P11				0,022		0,074			0,325					5
P12										14,780		0,004		
P13	36										0,768			
P14			2,015		0,017									
P15		0,003	0,581	0,018	0,008	0,050	28,340	0,753	0,029	39,820	1,595		3,125	

\*Los valores obtenidos de boro y plomo se presentan en la Tabla multiplicados por 10.000. (valor), Los valores expresados entre paréntesis indican que el resultado está por debajo del límite de detección de esta técnica (para B es 0,0001; y para Al es 0,002).

**VII.1.2.3.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.**

Finalmente, a partir de todos los análisis anteriores se ha determinado la composición química de los materiales atendiendo a los siguientes criterios:

- (a) Se han comparado los resultados obtenidos con cada una de las técnicas empleadas (Los valores obtenidos con las técnicas más fiables se recogen en las Tablas VII.7 a VII.10).
- (b) Cuando todos los resultados de un elemento en uno de los materiales tienen valores coincidentes, se ha tomado como resultado verdadero de la composición química el promedio de todos los análisis.
- (c) Se han rechazado, y no se incluyen en el promedio, los resultados de los análisis que ofrecen valores fuera del intervalo regresión (para las técnicas en fase sólida). Tampoco se han considerado los resultados obtenidos con S-OES cuando diferían de los obtenidos por vía húmeda.

En la Tabla VII.11 se incluye la composición química final de cada uno de los materiales. En la mayoría de los casos, los valores de la tabla corresponden a promedios de múltiples análisis, realizados con técnicas analíticas diferentes, lo que ofrece una gran fiabilidad a los valores finales obtenidos.

En ninguna de las técnicas empleadas en la determinación de la composición química de estas aleaciones se ha analizado el contenido de hierro, por tanto, se calcula indirectamente, por diferencia hasta 100 %, en todos los casos, como se indica en el apartado II.2.2.

Los contenidos de aquellos elementos que forman inclusiones no metálicas son extremadamente bajos en todos los casos. Respecto al oxígeno, sólo en uno de los materiales excede el 0,02 %. Ni aluminio ni azufre alcanzan en ningún caso el 0,01 %. El titanio también queda en general por debajo de 0,01 % (en el P03 alcanza hasta 0,030 %, mientras en el P14 se queda en 0,016 %). El control ejercido sobre estos elementos indica que los contenidos en inclusiones no metálicas, que se determinan a continuación (en el apartado VII.1.3.1), no deben ser muy altos.

La composición química obtenida en los materiales se ajusta al diseño realizado, y que se detalla en la introducción del apartado VII.1, en la Figura VII.1 y la Tabla VII.2. Además esta composición química es homogénea en todas las lonchas tras los procesos de Forja, Recocido, Laminación en Frío y Recocido final, tal como se desprende de las desviaciones estándar de los análisis realizados en muestras diferentes del mismo tipo de material. Por tanto, antes del empleo de estos materiales como patrones para microanálisis sólo resta comprobar la homogeneidad de su microestructura.

**TABLA VII.11. Composición química de los materiales del segundo conjunto de patrones. Concentraciones como porcentaje en masa.**

El	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08
B	(0,0)	(0,0)	(0,0)	0,0007	0,0006	0,0003	0,0002	0,0008
C	0,026	0,025	0,011	0,094	0,077	0,071	0,054	0,044
N	0,0083	0,0325	0,0087	0,1622	0,1740	0,1819	0,0565	0,0998
O	0,0070	0,0097	0,0057	0,0089	0,0121	0,0086	0,0051	0,0114
Al	0,001	0,005	0,006	0,007	0,006	(0,0)	0,007	(0,0)
Si	0,262	0,302	0,487	0,386	0,191	0,210	0,321	1,010
P	0,026	0,024	0,022	0,028	0,051	0,026	0,027	0,023
S	0,004	0,004	0,003	0,005	0,005	0,007	0,002	0,002
Ti	0,007	0,006	0,030	0,005	0,003	0,004	0,005	0,007
V	0,004	(0,0)	0,005	0,061	0,095	0,026	0,083	0,059
Cr	1,155	4,940	11,410	16,134	17,025	17,328	18,349	17,959
Mn	0,474	0,209	0,632	13,794	10,416	6,394	1,378	1,158
Fe *	96,435	93,654	86,149	65,737	67,302	69,725	70,614	67,562
Co	(0,0)	(0,0)	0,002	0,002	0,005	0,003	0,121	0,089
Ni	0,100	0,112	0,802	1,515	2,613	4,506	8,134	8,608
Cu	0,059	0,019	0,113	2,008	1,954	1,183	0,434	2,842
As	0,002	0,002	0,005	0,012	0,011	0,006	0,008	0,005
Nb	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003	0,001	0,007	0,004
Mo	1,418	0,642	0,296	0,021	0,021	0,304	0,292	0,508
Sn	0,010	0,012	0,010	0,016	0,009	0,015	0,015	0,009
Pb	(0,0)	0,0006	0,0006	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)

El	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15
B	0,0001	0,0001	0,0035	0,0006	0,0036	0,0025	0,0020
C	0,032	0,021	0,023	0,067	0,050	0,050	0,040
N	0,0367	0,0423	0,0516	0,0370	0,0314	0,0235	0,0228
O	0,0066	0,0085	0,0033	0,0051	0,0112	0,0077	0,0248
Al	0,007	0,006	(0,0)	0,007	0,005	0,008	0,003
Si	0,384	0,505	0,483	0,360	1,341	1,987	0,581
P	0,026	0,025	0,024	0,021	0,020	0,020	0,018
S	0,003	0,004	0,005	0,003	0,002	0,002	0,007
Ti	0,004	0,005	0,006	0,007	0,009	0,016	0,007
V	0,096	0,010	0,072	0,042	0,094	0,072	0,046
Cr	17,405	13,720	17,177	12,433	24,976	23,527	28,340
Mn	1,038	3,130	1,483	1,029	1,613	0,700	0,743
Fe *	70,809	72,097	66,512	70,729	50,607	51,697	25,721
Co	0,119	0,006	0,336	0,080	0,051	0,053	0,029
Ni	9,303	9,919	11,242	14,792	20,022	21,689	39,745
Cu	0,263	0,286	0,309	0,166	0,747	0,046	1,542
As	0,008	(0,0)	0,008	0,004	(0,0)	(0,0)	(0,0)
Nb	0,013	(0,0)	0,034	0,002	0,008	0,016	0,011
Mo	0,281	0,205	2,163	0,206	0,399	0,073	3,105
Sn	0,013	0,010	0,010	0,009	0,009	0,010	0,012
Pb	0,0003	0,0001	0,0005	0,0005	0,0011	(0,0)	(0,0)

\* El contenido de hierro en los materiales se ha calculado aritméticamente por diferencia hasta 100 % en todos los casos. (valor). Los valores entre paréntesis indican que el resultado está por debajo del límite de detección (B; 0,0001. Al; 0,001. V; 0,004. Co; 0,002. As; 0,004. Nb; 0,002. Pb; 0,0001).

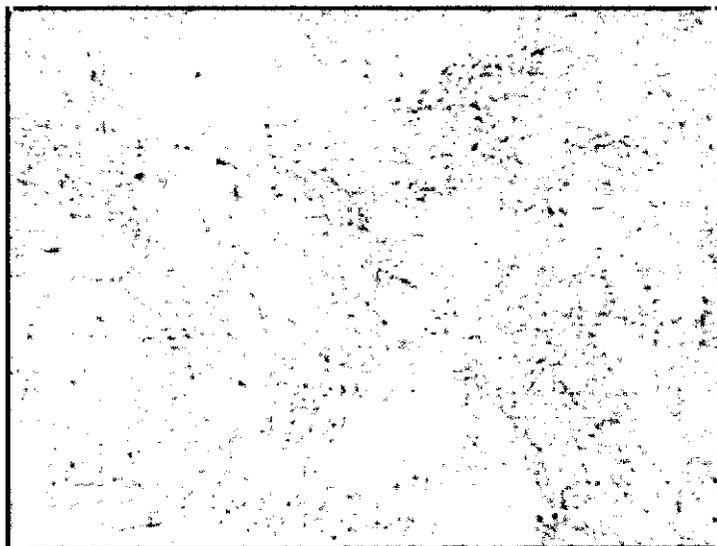
### VII.1.3.- CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES DEL NUEVO CONJUNTO DE PATRONES.

Una vez definida totalmente la composición química de los materiales fabricados, y antes de su preparación final para ser incluidos en el soporte de titanio, es necesario llevar a cabo el estudio de la microestructura que presentan estos materiales. La microestructura debe ser totalmente homogénea y monofásica, es decir, sólo debe estar presente un tipo de fase, que de acuerdo con el estudio previo realizado, apartado VII.1, Tabla VII.2, será en la mayoría de las ocasiones austenita.

Para evaluar la microestructura de estos materiales, se prepararon muestras metalográficas de cada uno de ellos, en el mismo estado en que han de ser empleados como patrones (es decir, después de la laminación en frío y el recocido final), igual que se describe para el primer conjunto de patrones (en el apartado IV.3). La estructura de las muestras seleccionadas se reveló con el reactivo adecuado en cada caso. Sobre muestras diferentes de cada uno de los materiales, en el mismo estado de recocido, se realizó el ensayo de medida del tamaño de grano (NDT 1010, 1.994). Los procedimientos empleados se describen en el apartado II.2.3.

A continuación se presentan los resultados de las observaciones realizadas en cada uno de los materiales, se comentan las estructuras observadas y se incluyen los valores de tamaño de grano obtenidos. Las estructuras que se muestran son absolutamente representativas de las observaciones realizadas. En algunas de ellas se observan marcadamente los efectos de los tratamientos termomecánicos previos realizados (como, por ejemplo, la presencia de textura de laminación debido a un tratamiento de recocido incompleto). En otros casos, el grado de "inoxidabilidad" del material fabricado es tal que la estructura obtenida presenta poco contraste tras el revelado con el reactivo empleado, a pesar de haberse empleado los reactivos recomendados por la norma ASTM 3-95.

El material **ACX-P01/97** presenta, tras un tratamiento de austenización a 1.000 °C (durante 120 minutos) seguido de enfriamiento en agua, una estructura formada por granos de **Martensita** gruesa. En la estructura no se observa la presencia de otras fases, y el nivel de inclusiones no metálicas es insignificante (ver la fotomicrografía de la Figura VII.2). Este acero cumple totalmente los requisitos exigidos para su utilización como patrón de microanálisis.



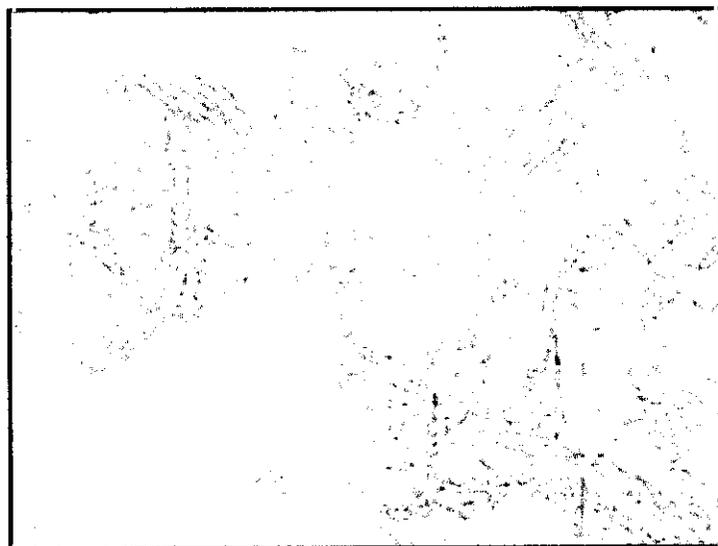
**Material ACX-P01/97:**

*Esta estructura consiste en una red de granos **martensíticos** gruesos. El tamaño de grano ofrece un índice G de 5,0 a 6,0 (entre 57 y 40  $\mu\text{m}$ ). El Revelado de la estructura se realizó de acuerdo con la sección II.2.3.b.3.*

**Figura VII.2.**

**X 300**

La estructura del material **ACX-P02/97** presenta, tras el tratamiento de austenizado a 1.200 °C (durante 120 minutos) y enfriamiento rápido por inmersión en agua, una estructura **Martensítica** formada por granos gruesos (mayores que en el caso anterior, consecuencia, entre otras variables, de la mayor temperatura de recocido). En la estructura no se observa la presencia de otras fases y el nivel de inclusiones no metálicas es muy bajo, fotomicrografía de la Figura VII.3. Este acero también cumple los requisitos para su empleo como patrón.



**Material ACX-P02/97:**

*Esta estructura consiste en gruesos granos **martensíticos**. La medida del tamaño de grano ofrece un índice G de 1,5 a 2,0 (entre 190 y 160  $\mu\text{m}$ ). El Revelado de la estructura se realizó de acuerdo con la sección II.2.3.b.3.*

**Figura VII.3.**

**X 150**

La estructura del acero **ACX-P03/97** (en la micrografía de la Figura VII.4) es el resultado de un recocido a 720 °C durante 7 horas, seguido de enfriamiento lento dentro del horno hasta temperatura ambiente, y consiste en granos **ferríticos** recristalizados con aspecto poco

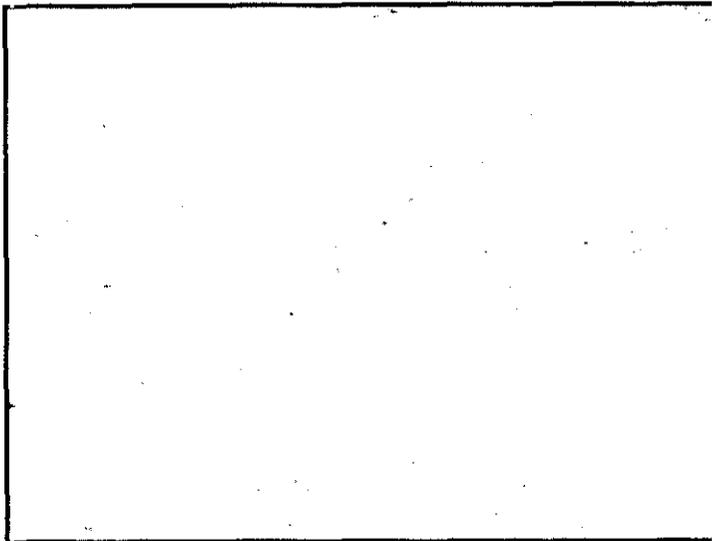


Figura VII.4.

X 300

**Material ACX-P03/97:**

Se trata de una estructura **ferrítica** con granos recristalizados poco poligonales y algo alargados. La medida del tamaño de grano ofrece un índice G de 7,0 a 9,0 (entre 28 y 14  $\mu\text{m}$ ). El Revelado de la estructura se realizó de acuerdo con la sección II.2.3.b.1.

poligonales. No se observan la presencia de otras fases y el nivel de inclusiones no metálicas es muy bajo, a pesar de que este material tiene el mayor contenido de titanio de todos.

El acero **ACX-P04/97**, que como recocido final recibió un tratamiento a 1.050 °C durante 20 minutos, y el acero **ACX-P12/97**, recocido durante 30 minutos a 1.100 °C (ambos enfriados por inmersión en agua), presentan una estructura **austenítica** con gruesos granos maclados y pronunciada textura de laminación. Un aspecto representativo se muestra en la Figura VII.5. No se han encontrado otras fases secundarias y el nivel de inclusiones medido es muy bajo.

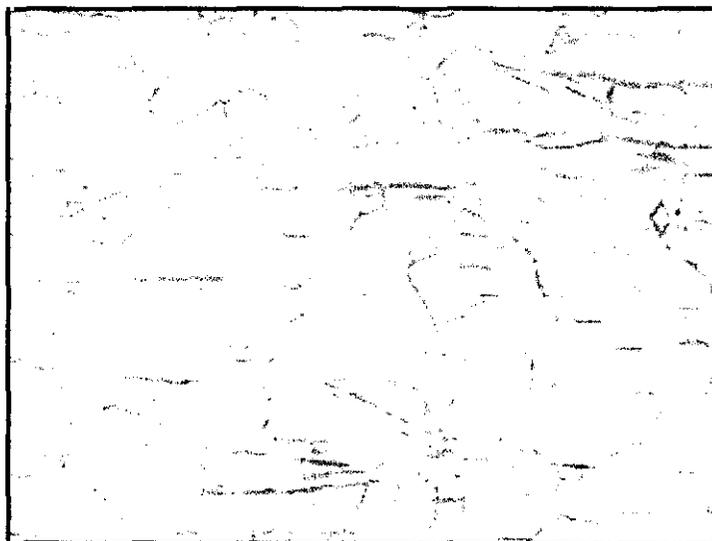


Figura VII.5.

X 150

**Materiales ACX-P04/97 y ACX-P12/97:**

Estos presentan una estructura **austenítica** con granos gruesos y maclados con una textura de laminación muy pronunciada. El tamaño de grano medido, índice G, es de 5,7 (44,3  $\mu\text{m}$ ) en el **P04** y de 5,3 (50,0  $\mu\text{m}$ ) en el **P12**. Las estructuras del **P04** se reveló de acuerdo con la sección II.2.3.b.4 y la del **P12** siguiendo las instrucciones de la sección II.2.3.b.5.

Las estructuras de los materiales **ACX-P05/97**, **ACX-P07/97**, **ACX-P09/97**, **ACX-P11/97** presentan tras el tratamiento de austenizado, a 1.050 °C (durante 20 minutos) el **P05**, o a 1.100 °C (durante 30 minutos) los materiales **P07**, **P09** y **P11**, seguido en todos los casos de enfriamiento rápido por inmersión en agua, estructuras **Austeníticas** formadas por finos granos maclados y afectados por una leve falta de recocido (se observa una marcada textura de laminación). No se observa, en ninguno de estos materiales, la presencia de otras fases y el nivel de inclusiones no metálicas es muy bajo, fotomicrografía de la Figura VII.6. Estos aceros cumplen totalmente los requisitos para ser empleados como patrones.

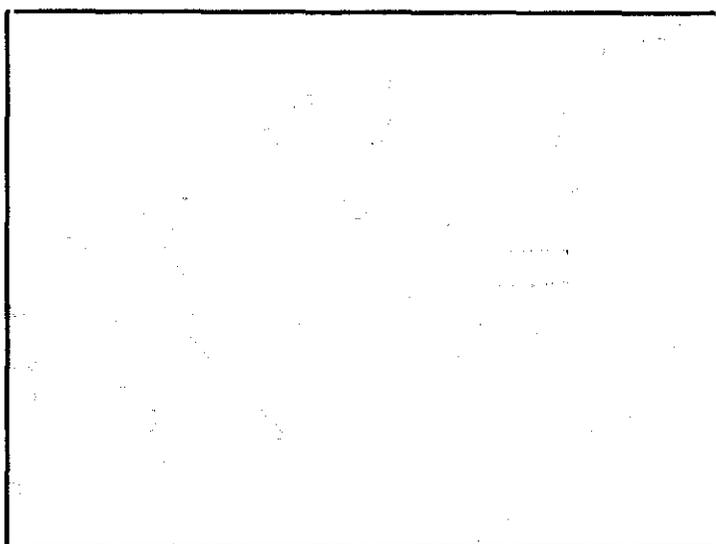


Figura VII.6.

X 560

**Materiales ACX-P05/97, ACX-P07/97, ACX-P09/97, ACX-P11/97:**

La estructura de estos materiales consiste en granos **austeníticos** finos y maclados, con apreciable textura de laminación, debido a una leve falta de recocido. Los tamaños de grano, índice G, oscilan entre 8 (20,0  $\mu\text{m}$ ) del **P05** y 9,3 (12,5  $\mu\text{m}$ ) del **P11**. El Revelado de las estructuras se realizó de acuerdo con la sección II.2.3.b.4.

El acero **ACX-P06/97** se recoció a 1.150 °C, durante 120 minutos. Los aceros **ACX-P08/97** y **ACX-P10/97** se recoció a 1.100 °C (durante 30 minutos el primero y 180 el segundo). Los tres fueron enfriados por inmersión en agua. Tras el tratamiento todos estos materiales presentan una estructura **austenítica** con gruesos granos maclados. El aspecto típico de esta estructura es el de la Figura VII.7. No se encuentran otras fases, además, el nivel de inclusiones presente es muy bajo.

Los materiales **ACX-P13/97** y **ACX-P14/97** se recoció a 1.200 °C durante 90 minutos y se enfriaron seguidamente en agua. Ambos materiales presentan una estructura **austenítica** con granos generalmente gruesos y de tamaño heterogéneo. Los altos contenidos en silicio, cromo y níquel de estos materiales les confieren un alto grado de inoxidable y el reactivo de ataque empleado para revelar la estructura no actúa adecuadamente concentrando su acción en determinados puntos, que coinciden con los de mayor acumulación de energía de

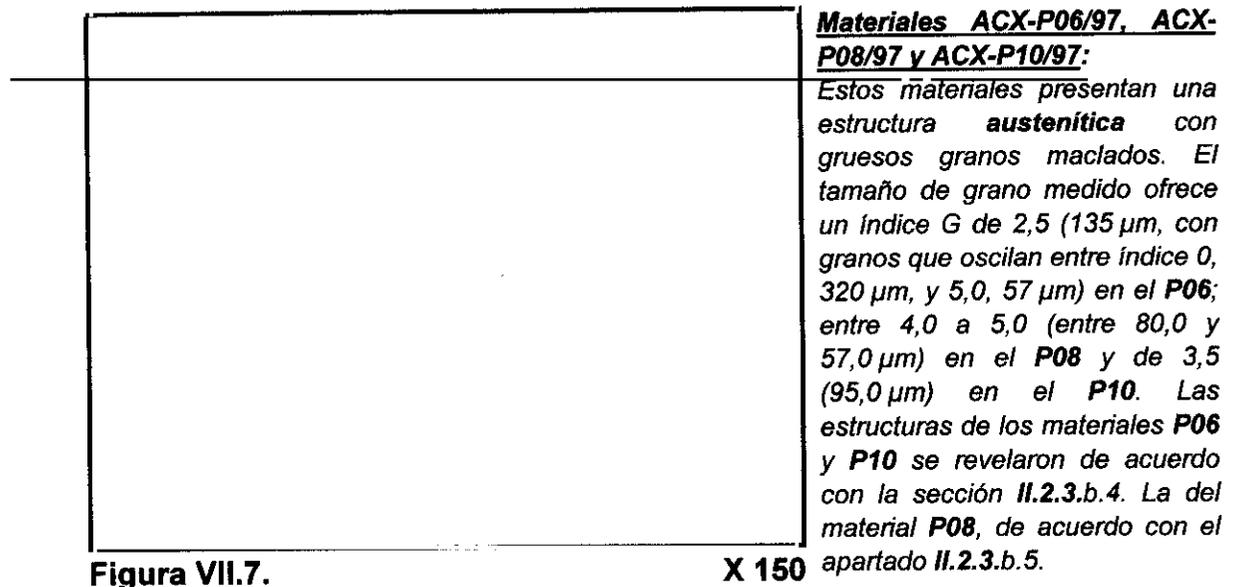


Figura VII.7.

X 150

estructura, esto es la junta de grano. El aspecto típico de esta estructura es el de la Figura VII.8. No se encuentran otras fases y el nivel de inclusiones presente es muy bajo.

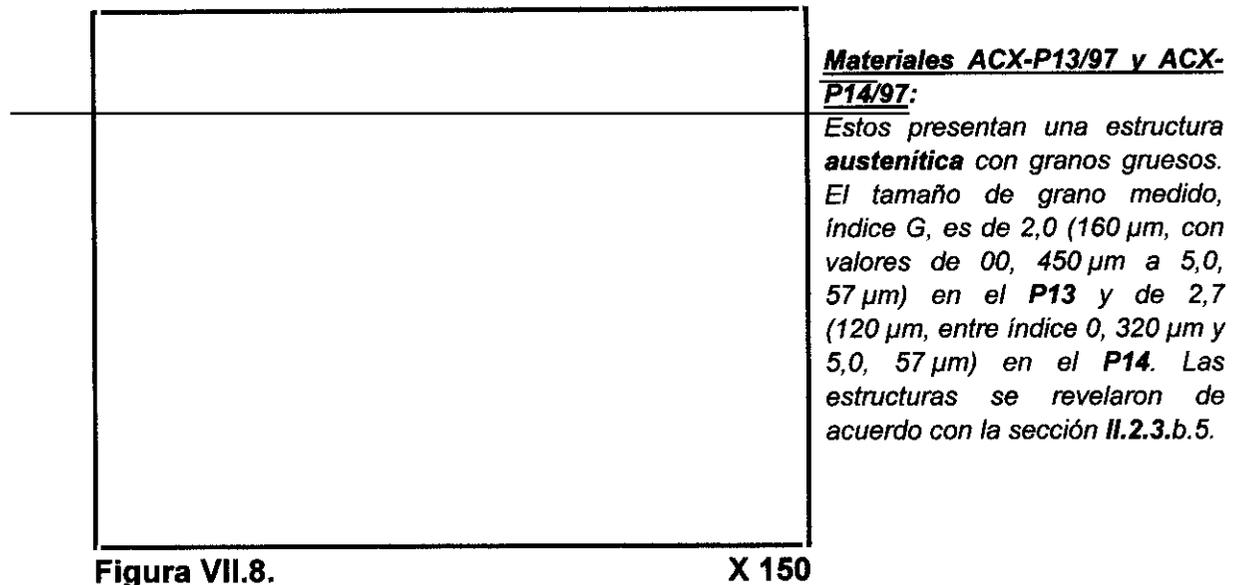


Figura VII.8.

X 150

El material **ACX-P15/97** como recocido final recibió un tratamiento a 1.200 °C durante 90 minutos, enfriándose a continuación por inmersión en agua. Su estructura es equivalente a la **austenítica** que presentan los aceros, con granos gruesos. El aspecto representativo se muestra en la Figura VII.9. No se han encontrado otras fases secundarias. Por otra parte, la cantidad de inclusiones presentes en este material es comparativamente importante (más abundante que en los casos anteriores, aún así, es del 0,1 % en volumen). Estas inclusiones son mayoritariamente de tipo cromita,  $MnCr_2O_4$ .

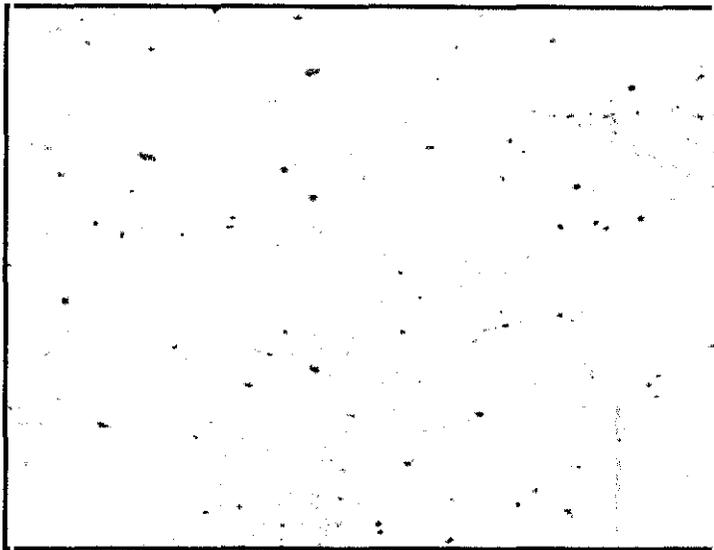


Figura VII.9.

X 120

**Material ACX-P15/97:**

Éste presenta una estructura del tipo de las **austenitas** con granos gruesos y de tamaño heterogéneo. El tamaño de grano medido, índice G, oscila entre 2,0 (160  $\mu\text{m}$ ) y 4,0 (80  $\mu\text{m}$ ). Las estructuras se revelaron de acuerdo con la sección II.2.3.b.4.

**VII.1.4.- PREPARACIÓN FINAL DEL DISCO DE PATRONES CON EL NUEVO CONJUNTO DE MATERIALES.**

En el apartado anterior se ha comprobado que todos los materiales tienen una estructura homogénea y que están libres de inclusiones no metálicas, aunque en el caso del material **P15** aparezca un contenido algo mayor.

En cualquier caso, como se comenta en el capítulo **IV**, en el caso de que se encuentre una inclusión durante el análisis del material, simplemente se cambia el punto en el que se está realizando el análisis por otro punto adyacente.

Para finalizar el proceso de preparación se procede al montaje de los materiales en el disco de titanio que hace de soporte (cuyo diseño se detalla en el apartado **IV.4**). Se siguieron las instrucciones del apartado **II.2.4.2**. Este conjunto de patrones, como el anterior, ha sido recubierto de una película de grafito de 5,0 nm mediante un evaporador, siguiendo las instrucciones del apartado **II.2.4.3**, para homogeneizar la conductividad eléctrica superficial y proteger de la corrosión a aquellas aleaciones más susceptibles de deteriorarse con el tiempo. El aspecto final del **Disco de Patrones** es igual al mostrado en la Figura IV.12.

Como última comprobación, el *Disco de Patrones* ya finalizado se observó con el SEM para comprobar el estado que presentaba la conjunto antes de su empleo para construir la regresión.

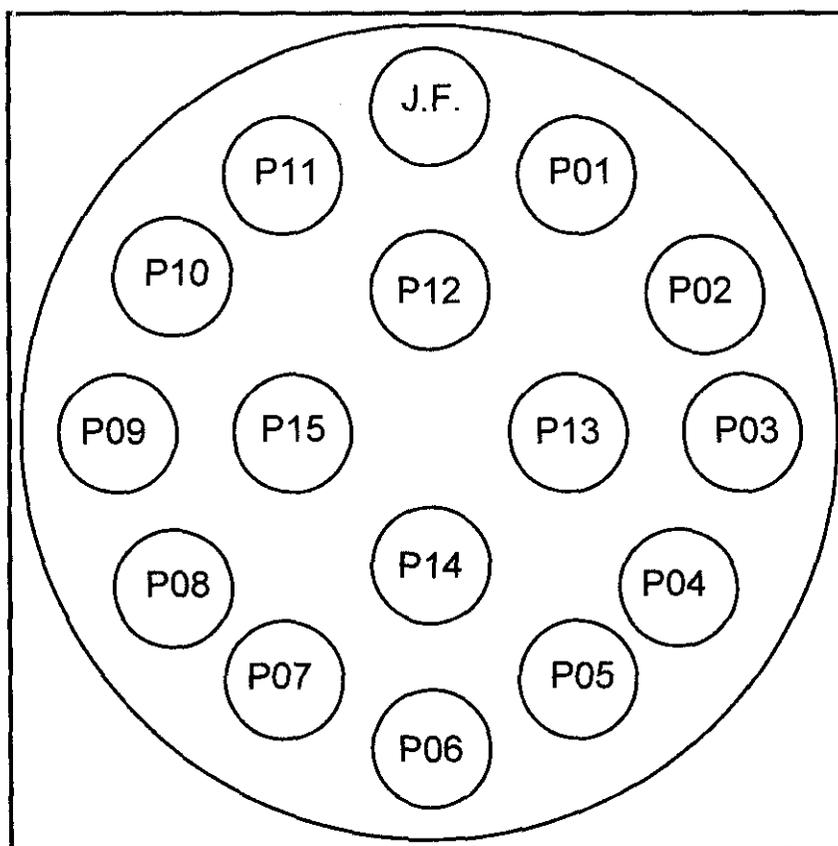
El procedimiento seguido se emplea para comprobar que el recubrimiento de grafito es realmente homogéneo, así como que no hay ninguna inclusión de gran tamaño en los trozos metálicos que forman los patrones y que pudiera ser considerado un problema durante el empleo de los mismos. Esta observación no manifestó anomalía alguna, por tanto, el *Disco de Patrones* puede considerarse como apto para su uso.

Esta observación debe hacerse siempre que se fabrique un conjunto de patrones como el descrito en esta Memoria. Aunque las técnicas y los procedimientos empleados son de una gran seguridad, este último chequeo es necesario para asegurar el estado final del **Disco de Patrones**, que es la base de la compatibilidad de los resultados analíticos entre diferentes instrumentos o técnicas. Cualquier problema en la preparación final del **Disco de Patrones** (por ejemplo, la presencia de una macrosegregación de inclusiones en la superficie de una de las muestras patrón incluidas) repercute directamente en el uso de ese producto como material de referencia.

La Figura VII.10 y la Tabla VII.12 muestran un esquema con la localización de cada uno de los materiales en el Disco así como un resumen de la composición química, extraído de la Tabla VII.11, en la que sólo se incluyen los elementos que están en concentración suficiente para ser detectados mediante SEM-EDS.

**TABLA VII.12. Composición química de los materiales del segundo conjunto de patrones (sólo se consideran los elementos aptos para microanálisis). Concentraciones como porcentaje en masa.**

Material	N	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
ACX-P01/97	0,01	0,26	1,16	0,47	96,44	0,00	0,10	0,06	1,42
ACX-P02/97	0,03	0,30	4,94	0,21	93,65	0,00	0,11	0,02	0,64
ACX-P03/97	0,01	0,49	11,41	0,63	86,15	0,00	0,80	0,11	0,30
ACX-P04/97	0,16	0,39	16,13	13,79	65,74	0,00	1,52	2,01	0,02
ACX-P05/97	0,17	0,19	17,03	10,42	67,30	0,01	2,61	1,95	0,02
ACX-P06/97	0,18	0,21	17,33	6,39	69,72	0,00	4,51	1,18	0,30
ACX-P07/97	0,06	0,32	18,35	1,38	70,61	0,12	8,13	0,43	0,29
ACX-P08/97	0,10	1,01	17,96	1,16	67,56	0,09	8,61	2,84	0,51
ACX-P09/97	0,04	0,38	17,41	1,04	70,81	0,12	9,30	0,26	0,28
ACX-P10/97	0,04	0,51	13,72	3,13	72,10	0,01	9,92	0,29	0,21
ACX-P11/97	0,05	0,48	17,18	1,48	66,51	0,34	11,24	0,31	2,16
ACX-P12/97	0,04	0,36	12,43	1,03	70,73	0,08	14,79	0,17	0,21
ACX-P13/97	0,03	1,34	24,98	1,61	50,57	0,05	20,02	0,75	0,40
ACX-P14/97	0,02	1,99	23,53	0,70	51,49	0,05	21,69	0,05	0,07
ACX-P15/97	0,02	0,58	28,34	0,74	25,72	0,03	39,75	1,54	3,11



**Figura VII.10. Distribución de los materiales de referencia y de la Jaula de Faraday, J.F., en el disco de soporte.**

## VII.2.- REGRESIÓN PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO DE ALEACIONES METÁLICAS EN UN FESEM-EDS (Ge).

El apartado anterior en este Capítulo describe la fabricación de un nuevo conjunto de patrones para el microanálisis de aleaciones de base hierro, en la que se han cumplido escrupulosamente los requerimientos expresados por Russ (1.974) y Marinenko (1.979). En este se describen los resultados que se obtienen cuando se emplea dicho conjunto de materiales para construir curvas de calibrado para los elementos principales de la industria de las aleaciones de base hierro en un microscopio electrónico de barrido con sistema de microanálisis de última generación.

El microscopio es un FESEM con cátodo de emisión de campo, que tiene una emisión casi tan estable como un cátodo termoiónico, pero mucho más brillo (densidad de electrones emitidos), especialmente a bajos potenciales de aceleración (las diferentes fuentes de electrones se describen en el apartado I.4.1.2, en la Tabla I.1). A este microscopio electrónico se conectó un detector de rayos X por dispersión de energías, EDS (descritos en el apartado I.4.2, en las Figuras I.4 y I.5) no convencional. En el detector empleado el cristal detector propiamente dicho es de Ge (el germanio tiene una resolución espectral mucho mayor que el de Si(Li)) y la ventana que separa el detector del interior de la cámara del microscopio es un polímero sintético que es transparente a las radiaciones de los elementos de número atómico 5 ó superior (se puede detectar, simultáneamente, a partir del boro).

Existen algunas de las ventajas inmediatas debidas al empleo del conjunto formado por el SEM con cátodo de efecto campo y el detector de rayos X de germanio. En primer lugar está el mayor brillo del cañón (que permite obtener altas densidades de electrones y, por tanto, gran calidad en el microanálisis, que se traduce en una mejor sensibilidad), con un diámetro de haz pequeño y, por tanto, alta resolución en la imagen. Adicionalmente, el empleo de un cañón de alto brillo permite, como ya se ha indicado, el uso de bajas tensiones de aceleración, con lo que la sensibilidad de las líneas de menor energía es mayor; además, en estas condiciones, la penetración de los electrones en la muestra disminuye y, por tanto, el espesor de la película (o la partícula) analizada es menor, es decir, se pueden analizar partículas más pequeñas. El rango de Kanaya-Okayama, que mide el volumen de interacción del haz de electrones con la muestra, como se indica en el apartado II.2.5.4 disminuye desde 1,61  $\mu\text{m}$  a 20 keV hasta 508 nm a 10 keV, para una muestra típica de acero.

El detector de germanio instalado tiene un "rango dinámico" comparativamente muy amplio; es decir, el intervalo de corriente de sonda que permite obtener una emisión de rayos X útil para el microanálisis es mucho mayor que cuando se usa un detector de Si(Li). Finalmente, la instalación de una ventana ultradelgada y

transparente a los rayos X de los elementos ligeros permite obtener, en el análisis de aleaciones metálicas de base hierro, una información adicional de la que se carece cuando se emplea un detector con ventana de berilio.

Las condiciones de trabajo en este sistema, cuyos resultados se describen a continuación, son totalmente diferentes a las condiciones de trabajo en un sistema convencional (en cuanto a manejo del haz de electrones, vacío, etc.). Por una parte la vida del cátodo, o filamento, se mide en miles de horas (tradicionalmente unas 4.000), por tanto, suele durar varios años de trabajo (salvo en equipos que funcionen 24 horas al día). Por otra parte, el sistema de vacío basado en bombas turbomoleculares, el nivel de vacío de trabajo superior (entre 2 y  $5 \times 10^{-7}$  en la cámara de muestras) y la ventana ultradelgada hacen la problemática muy diferente (los SEM convencionales se describen en el apartado VI.3).

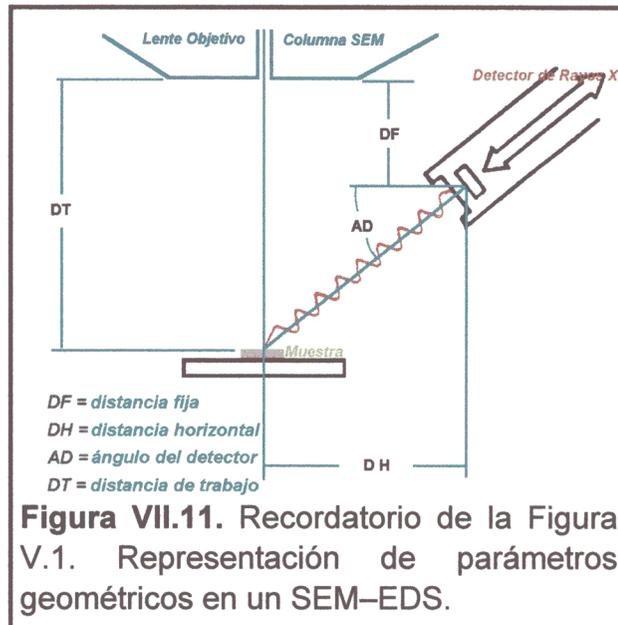
En este sistema FESEM-EDS, el nivel de contaminación sobre la ventana es muy pequeño, se considera que es residual, de unos 10 nm, y su eliminación sólo es posible en la factoría del fabricante (Oxford Instruments en este caso). Por otra parte, la permeabilidad de la ventana ultradelgada a algunos gases de la cámara es relativamente alta y, por tanto, se está formando continuamente una película de hielo sobre la superficie del cristal analizador, ya sea de Germanio como en este caso, o de Silicio-Litio. Para eliminar esta película de hielo, el fabricante recomienda la realización de un procedimiento de mantenimiento específico (calentamiento del entorno del cristal analizador, seguido de calibración total del detector) mensualmente, de esta forma, no llegan a manifestarse los problemas asociados a la formación de esta película.

### VII.2.1.- DESCRIPCIÓN DE LAS CONDICIONES GEOMÉTRICAS Y ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA FESEM-EDS (Ge).

Como se indica en el apartado V.1, las condiciones físicas y geométricas del sistema están determinadas fundamentalmente por el acoplamiento Microscopio-Espectrómetro, decididas por los fabricantes respectivos (Leo, 1.997; Oxford, 1.993). Por ejemplo, el ángulo de entrada del detector, es decir, el ángulo formado entre la normal a la superficie del detector y la normal al haz de electrones es de  $35^\circ$ . En la Figura VII.11, igual que la Figura V.1, se describe gráficamente el significado de los parámetros geométricos del sistema.

Igual que se hizo con el sistema convencional, se han seguido las recomendaciones de los fabricantes para fijar la geometría del sistema para el microanálisis (Leo, 1.997; Oxford, 1.993), aunque con notables mejoras en este caso. La distancia de trabajo óptima para el

microanálisis, que era de 35 mm para el Hitachi–Kevex, es de 10 mm en este sistema; una distancia de trabajo pequeña implica que la resolución lateral es mejor (y a partir de esta la calidad de imagen). En estas condiciones, la distancia entre el punto de incidencia del haz de electrones y la superficie del detector son 37,8 mm. La superficie del detector es de 10 mm<sup>2</sup>. A partir de estos parámetros, el sistema determina el ángulo



**Figura VII.11.** Recordatorio de la Figura V.1. Representación de parámetros geométricos en un SEM–EDS.

sólido visto por el detector. Con este valor, y considerando los elementos presentes en el volumen analítico (previamente introducidos por el usuario o identificados automáticamente por el sistema) se calcula y modela la forma de la onda que utiliza el programa de microanálisis en la eliminación del ruido de fondo (Oxford, 1.993).

Además, los aumentos para adquirir los espectros se han fijado en 10.000. Esta ampliación es suficiente para observar granos de fases minoritarias que puedan estar presentes y que sean necesarios analizar (el área barrida en estas condiciones por el haz de electrones es de 11,5×9,0 μm, aproximadamente). En resumen, los parámetros fijados han sido los de la Tabla VII.13.

**TABLA VII.13. Características del Detector y Parámetros Geométricos fijados en el sistema.**

<b>Superficie activa del Detector</b>	<b>10 mm<sup>2</sup></b>
<b>Tipo de ventana, espesor</b>	<b>MoxTex AP1, 0,4 μm</b>
<b>Resolución (FWHM a 5,898 keV)</b>	<b>112 eV (máxima)</b>
<b>Resolución (FWHM a 0,677 keV)</b>	<b>63 eV (máxima)</b>
<b>Ángulo del Detector</b>	<b>35°</b>
<b>Distancia de Trabajo</b>	<b>10 mm</b>
<b>Distancia Fija</b>	<b>-11,68 mm</b>
<b>Distancia Horizontal</b>	<b>30,96 mm</b>
<b>Inclinación de la muestra</b>	<b>0°</b>
<b>Aumentos</b>	<b>10.000</b>

### VII.2.1.1.- ESTABILIDAD DEL HAZ DE ELECTRONES.

Como se ha indicado anteriormente, la forma de trabajo, la vida media del cañón, etc. son muy diferentes de las empleadas con un sistema convencional. En un FESEM con cátodo tipo Schottky la estabilidad se logra, como en un cátodo convencional al cabo de, aproximadamente 90 minutos, sin embargo, no es necesario desconectar el sistema de calentamiento del haz cada vez que se va a cambiar la muestra o se interrumpe el trabajo por otra circunstancia, al revés, con este FESEM se logran mejores resultados si el cañón está habitualmente a su temperatura de trabajo, aunque no se aplique alta tensión y, por tanto, no haya emisión de electrones. Es posible cambiar la muestra, incluso desconectar la electrónica de control, sin desconectar el sistema de calentamiento del filamento emisor.

La estabilidad en la emisión de electrones se obtiene tras 90 minutos desde que se conecta el filamento (si se encuentra desconectado). También deben transcurrir como mínimo 10 minutos después de aplicar la tensión de aceleración seleccionada.

Una vez que ha pasado ese período para estabilizar los diferentes componentes, se mide la corriente de sonda (medida en la Jaula de Faraday instalada en el **Disco de Patrones**, tal como se indica en el apartado V.2) a lo largo de una sesión de trabajo. La corriente de sonda medida varía menos del 3 % después de 5 horas de trabajo (la estabilidad garantizada por el fabricante es *aproximadamente* del 1 %; LEO, 1.997). En cualquier caso, el sistema de microanálisis Oxford permite la adquisición periódica de un espectro de un elemento puro (con una línea  $K\alpha$  inferior a 10 keV) que se emplea como "patrón interno" y sirve para contrastar en cada momento tanto la resolución del detector como para corregir la falta de estabilidad en la emisión de electrones. Cuando se están adquiriendo intensidades de materiales de referencia, la adquisición de este "patrón interno" se suele hacer cada hora. Habitualmente se emplea cobalto para esta función.

### VII.2.1.2.- ANALIZADOR MULTICANAL.

El analizador multicanal instalado en el detector empleado tiene 5 constantes de tiempo (tiempo que está el sistema "abierto" para recibir rayos X, los valores de las distintas constantes se indican en la Tabla VII.14). Cuando la constante de tiempo es mayor, la energía del rayo X se mide con mayor precisión, lo que se transforma en una

mejor resolución espectral del detector, se pueden separar mejor elementos interferentes y la relación señal–ruido mejora. Por el contrario, cuando la constante de tiempo disminuye, la energía del rayo X se mide con menos precisión, es decir, la resolución espectral del detector empeora, las señales que solapan se separan peor y la relación señal–ruido empeora.

**TABLA VII.14. Constantes de tiempo, “Process Time”, en el analizador multicanal del sistema Oxford.**

Id.	1	2	3	4	5	6
Valor	2,5 $\mu$ s	5 $\mu$ s	10 $\mu$ s	20 $\mu$ s	40 $\mu$ s	80 $\mu$ s

Este detector cuenta, además, con la posibilidad de configurar los discriminadores de pulso en dos formas diferentes. La primera, llamada “Fast Counting” (recuento rápido), suele emplearse con constantes de tiempo pequeñas y con altos potenciales de aceleración; sirve para obtener una buena relación señal–ruido en poco tiempo en muestras formadas por elementos pesados donde no haya problemas de interferencias espectrales graves. La segunda, llamada “Light Elements” (elementos ligeros), se emplea habitualmente con constantes de tiempo grandes y con potenciales de aceleración no necesariamente altos; sirve para obtener una buena resolución espectral en muestras formadas donde los elementos ligeros son importantes o haya problemas de interferencias espectrales graves. Cuando se utiliza este último modo el tiempo total de análisis se alarga significativamente.

Los especialistas de “Oxford Instruments” (Oxford, 1.993) recomiendan el empleo de la constante de tiempo 5 (40  $\mu$ s) y modo de adquisición “Light Elements” cuando se emplean potenciales de aceleración inferiores a 15 keV y existen problemas de interferencias espectrales graves. Este es el caso del análisis de muestras con Cr, Mn, Fe, Ni y Cu, como son estos aceros (en el espectro de estas muestras, formadas por elementos metálicos cuyos números atómicos son consecutivos, la línea  $K\beta$  del inferior se superpone casi totalmente con la  $K\alpha$  del superior).

Siguiendo las recomendaciones del fabricante del detector y el sistema microanalítico, “Oxford Instruments”, se seleccionó el modo de adquisición “Light Elements” y la constante de tiempo 5 (40  $\mu$ s).

### VII.2.1.3.- CONDICIONES ELECTRÓNICAS DEL MICROSCOPIO FESEM.

Una de las principales ventajas que tiene el empleo de un FESEM sobre un SEM convencional es el brillo del cañón, comparativamente mucho más alto, especialmente a bajas tensiones de aceleración. Esto permite suponer que cuando se trabaje a potenciales de aceleración bajos (del orden de 1, 3 ó 5 keV), con los que se obtienen imágenes de la superficie del material, puedan obtenerse análisis de rayos X con una resolución en "profundidad" muy alta, comparable a la de las imágenes de electrones. Sin embargo, no es posible generar rayos X de interés analítico.

En la Tabla V.2 se indican las líneas de interés analítico que pueden emplearse en la determinación de estos elementos. Como se observa en dicha tabla, las líneas L de Cr, Mn, Fe y Ni aparecen agrupadas y en la práctica el error que se produce hace inviable un análisis cuantitativo, mediante EDS, basado en estas líneas. Es decir, la posibilidad de *observar* con bajos potenciales no es garantía de la realización de análisis en esas condiciones.

Por otra parte, las líneas L del níquel y cobre sí aparecen razonablemente separadas (teniendo en cuenta que se analiza con un detector de germanio, que tiene una resolución de 60 a 100 eV en esta región del espectro). Considerando el alto brillo del cañón, a 10 keV se obtienen señales intensas para las líneas K de cromo, manganeso, hierro y níquel. Por tanto es posible establecer un procedimiento de análisis a este potencial.

Considerando los rangos de Anderson–Hasler (Anderson, 1.966) y Kanaya–Okayama (Kanaya, 1.972), Tabla VII.15, puede calcularse que la profundidad máxima analizada a 10 keV es, como mínimo, 2 ó 3 veces inferior a la que se analiza a 15 keV (que fue el potencial seleccionado con el sistema convencional). Es decir, si se analiza a 10 keV un acero cuya composición química se encuentre dentro de los rangos establecidos en el disco desarrollado en el apartado VII.1 y se emplean en la cuantificación las líneas K de Si, Cr, Mn, Fe y Ni y las líneas L de Cu y Mo, de acuerdo con la Tabla VII.27 la profundidad máxima analizada será  $R_{A-H}(Cu, L) = 385 \text{ nm}$ . Por otra parte, cuando se analiza un acero con la misma composición pero empleando el método descrito en el capítulo VI, a 15 keV, la profundidad máxima analizada será  $R_{A-H}(Si, L) = 755 \text{ nm}$ . La profundidad máxima de material afectado,  $R_{K-O}$ , disminuiría de 1.000 a 508 nm.

En otras palabras, la selección de 10 keV permite el microanálisis cuantitativo de partículas de menor tamaño o películas de material más delgadas.

**TABLA VII.15. Rangos de Kanaya–Okayama y de Anderson–Hasler para el análisis en matriz de acero de algunos elementos.**

$E_0$	$R_{K-O}$	$R_{A-H}(Cu, L)$	$R_{A-H}(Si, K)$	$R_{A-H}(Ni, K)$
10	508	385		152
15	1.000	769	755	535
20	1.616	1.251	1.238	1.017

$E_0$ , Potencial de Aceleración del Haz de electrones.  $R_{K-O}$ , Rango de Kanaya–Okayama en nanómetros, nm.  $R_{A-H}(Cu, L)$ , Rango de Anderson–Hasler en nm para la línea  $L\alpha$  del cobre.  $R_{A-H}(Si, K)$ , Igual que el anterior para la línea  $K\alpha$  del silicio.  $R_{A-H}(Ni, K)$ , Igual que el anterior para el níquel.

La corriente de sonda en este FESEM no es un parámetro que pueda variarse fácilmente. El cañón se hace trabajar en unas condiciones prácticamente invariables, al menos a corto plazo, con objeto de garantizar la máxima estabilidad. Cuando se trabaja con el FESEM LEO 982 GEMINI la forma más sencilla de obtener unas condiciones del haz reproducibles (a partir de una muestra de acero pulida especularmente) es fijar la apertura en una de las seis posiciones predeterminadas (para análisis suele emplearse la 3, 20  $\mu\text{m}$  ó la 4, 40  $\mu\text{m}$ ).

Cuando se fija la apertura 4 (de 40  $\mu\text{m}$ ), se obtiene en el detector una densidad de entrada de rayos X de 2.000 c/s, aproximadamente. En estas condiciones, con una contante de tiempo 5 (40  $\mu\text{s}$ ) en modo "Light Elements", el tiempo muerto es del 30 % que, de acuerdo con los especialistas de Oxford Instruments (Bauer, 1.997), es un valor recomendable para el microanálisis cuantitativo con este detector (se consideraría un poco alto para el trabajo con un detector de Si(Li)).

De esta forma, ya están fijadas las condiciones más importantes de adquisición de los espectros, aquellas que definen la forma del espectro, la resolución, la sensibilidad y artefactos espectrales.

#### **VII.2.1.4.- PROCEDIMIENTO DE ADQUISICIÓN Y TIEMPO DE ANÁLISIS.**

Uno de los parámetros que aún no se ha fijado y que está especialmente relacionado con la sensibilidad y con el tiempo total del análisis es el tiempo de adquisición de los espectros individuales. También está relacionado con el procedimiento de adquisición.

Tras comentar la necesidad de obtener resultados precisos en un plazo de tiempo "razonable" (dentro de una jornada de trabajo) con los especialistas de Oxford Instruments, estos recomendaron el empleo de un tiempo de adquisición de 100 s para los espectros individuales (Bauer, 1.997).

Cuando se emplea un tiempo de adquisición de 100 s por patrón, y siguiendo el procedimiento de trabajo descrito en los apartados II.2.6.1 y VII.1.1, se obtienen resultados con un grado de fiabilidad alto. El hecho de que los materiales hayan sido especialmente diseñados con contenidos de inclusiones y precipitados bajos, como se pone de manifiesto en el apartado VII.1.3 favorece la obtención de resultados repetitivos y reproducibles (es decir, fiables) cuando se emplea este conjunto de patrones.

De acuerdo con el procedimiento citado, la adquisición de datos se realiza según un protocolo de trabajo semiautomático (las áreas que se van a analizar son seleccionadas manualmente y en una etapa posterior son analizadas automáticamente). El tratamiento de datos se realiza manualmente para obtener las intensidades netas de los elementos analizados, y estas son incorporadas a la base de datos general del procedimiento. Este procedimiento garantiza que dentro de una jornada de trabajo puede llevarse a cabo la adquisición y tratamiento de una muestra desconocida.

Antes de pasar a la descripción de los resultados obtenidos con este sistema de microanálisis y los nuevos patrones, se ha medido la resolución del detector en las condiciones del análisis.

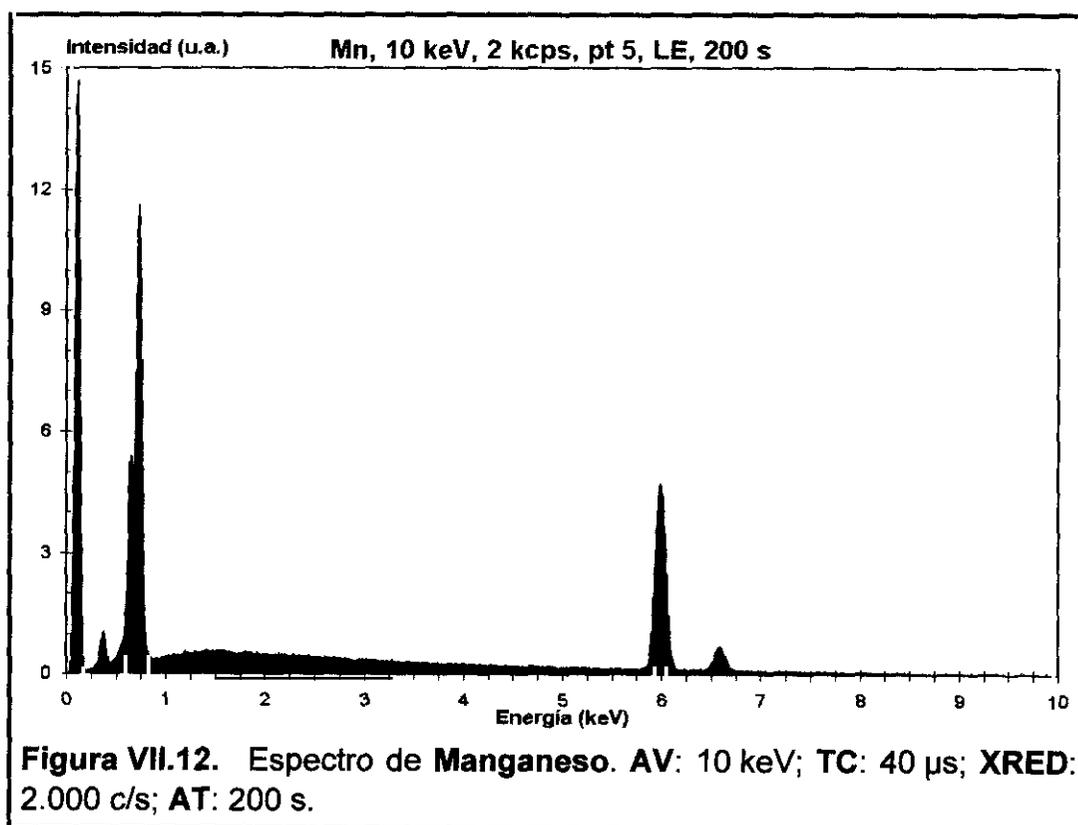
#### **VII.2.1.5.- RESOLUCIÓN DEL DETECTOR EDS (Ge) EN LAS CONDICIONES DE TRABAJO.**

Una vez optimizadas las variables electrónicas es necesario conocer la resolución real del espectrómetro en esas condiciones de trabajo, para ello se sigue el mismo procedimiento descrito en el apartado V.4.

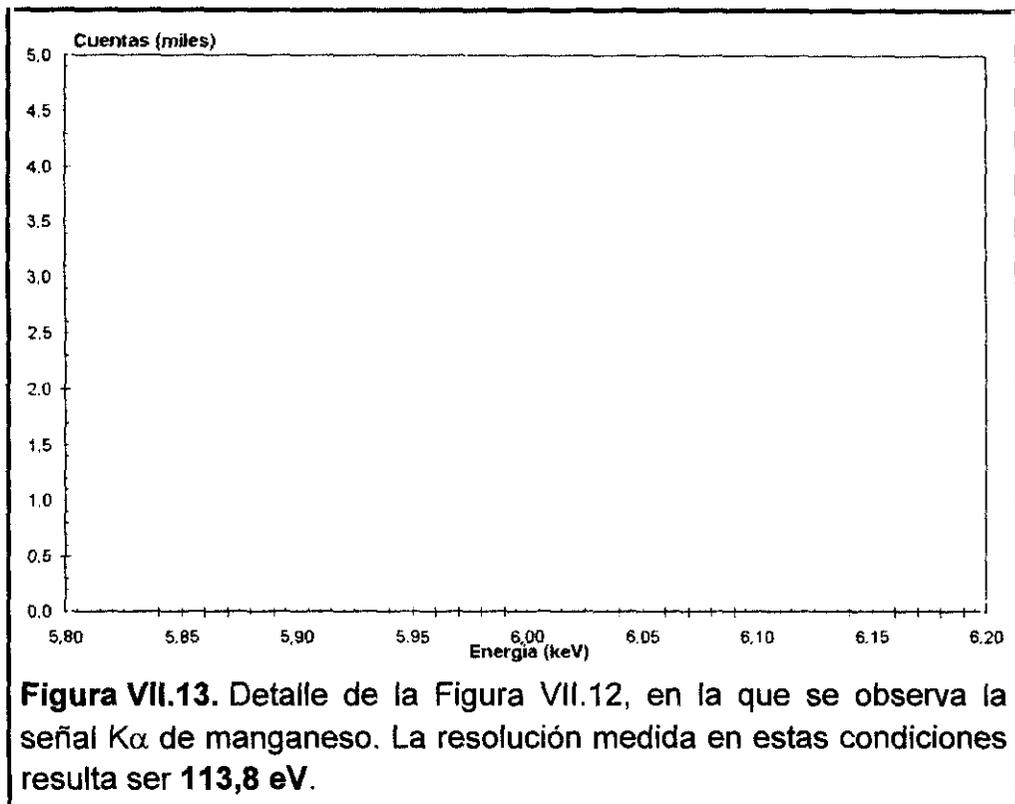
La resolución se expresa como la anchura a la mitad de la altura del pico de **Mn, K $\alpha$** , "**FWHM**", según el fabricante de este detector, *Oxford Instruments*, la resolución máxima es de 112 eV (Oxford, 1.996).

El cálculo de dicha resolución se realiza, midiendo la anchura del pico, a la mitad de la altura máxima de la señal de emisión de la línea **K $\alpha$**  de **Manganeso**, obtenida a partir de un patrón de ese elemento metálico en las condiciones de trabajo en las que se desee conocer.

En la Figura VII.12, se muestra el aspecto del espectro de emisión de manganeso, en el rango completo de análisis. El espectro fue recogido en las condiciones seleccionadas y que se utilizan en la adquisición de las intensidades que se emplean para realizar la regresión con este equipo de microanálisis (potencial de aceleración 10 keV, constante de tiempo 40  $\mu$ s, densidad de entrada de rayos X 2.000 c/s y tiempo de adquisición 200 s).



Para una medición más exacta de la resolución, es necesario realizar una ampliación del espectro, con objeto de poder definir con precisión el intervalo de "**FWHM**", en la Figura VII.13, se muestra una ampliación de la anterior en el rango en el que aparece la señal **K $\alpha$**  de manganeso.



Midiendo sobre la gráfica de la Figura VII.13, la resolución resulta ser de **113,8 eV**. Dicho valor es ligeramente mayor que el dado por el fabricante pero, como ya se ha explicado, es lógico puesto que depende de las condiciones experimentales (fundamentalmente del tiempo de proceso y de la densidad de entrada de rayos X).

De esta forma, quedan definidas las condiciones de trabajo del sistema empleado para el microanálisis cuantitativo de materiales de base hierro, en un sistema compuesto por un microscopio electrónico de barrido con cátodo de efecto campo que tiene instalado un detector de rayos X por dispersión de energías de germanio.

#### VII.2.2.- CREACIÓN DE LA BASE DE DATOS DE INTENSIDADES EN EL SISTEMA FESEM-EDS (Ge).

Una vez seleccionados los valores óptimos que van a tomar las variables geométricas y electrónicas, es necesario construir una nueva base de datos para este sistema donde se incluyan los valores de intensidades netas de cada uno de los elementos de la aleación que se obtienen en

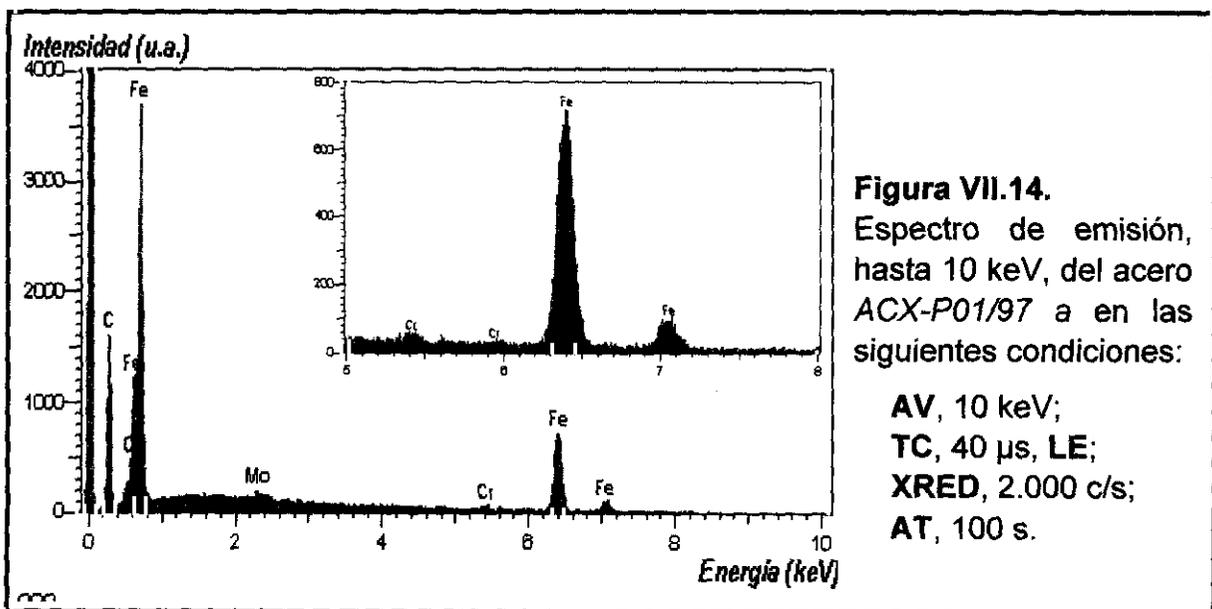
cada uno de los materiales de referencia para las condiciones de adquisición seleccionadas.

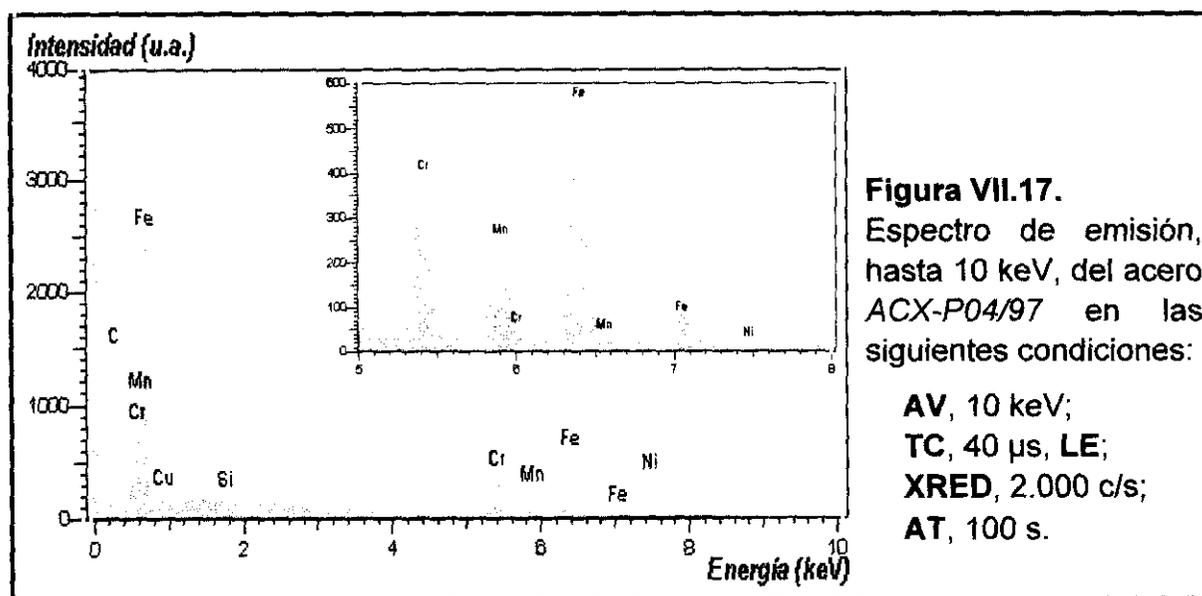
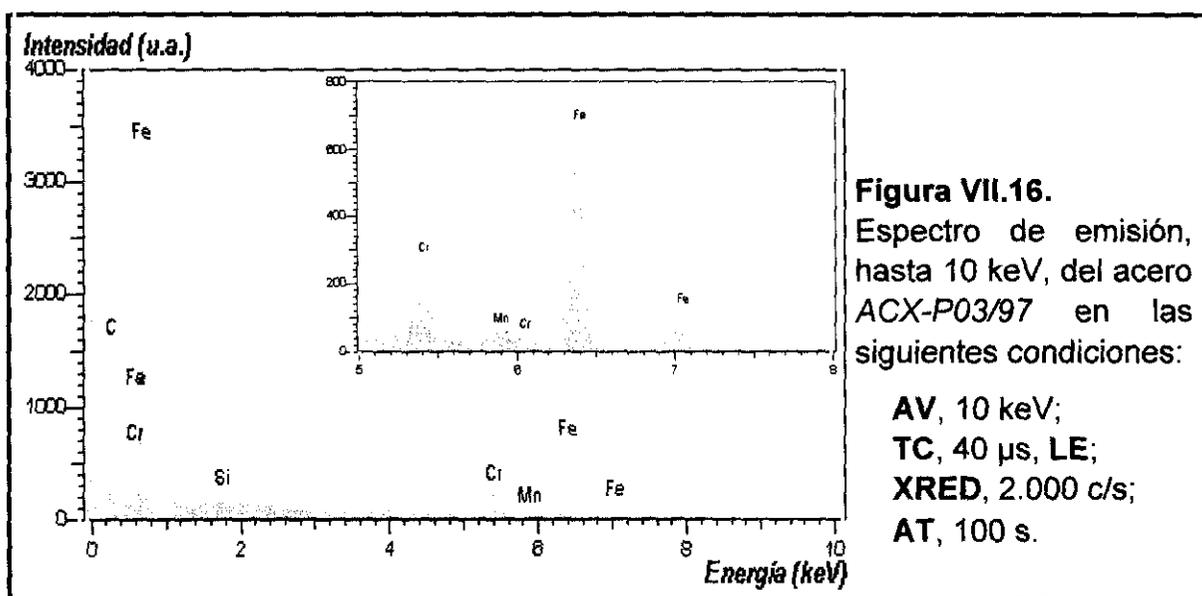
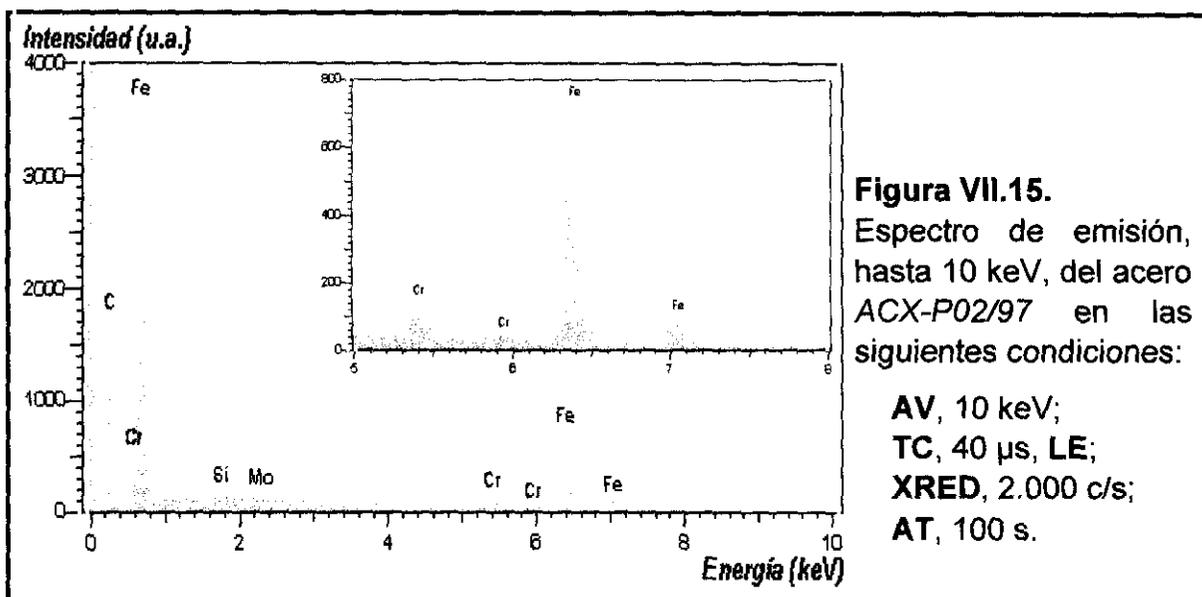
### VII.2.2.1.- OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN DE LOS PATRONES.

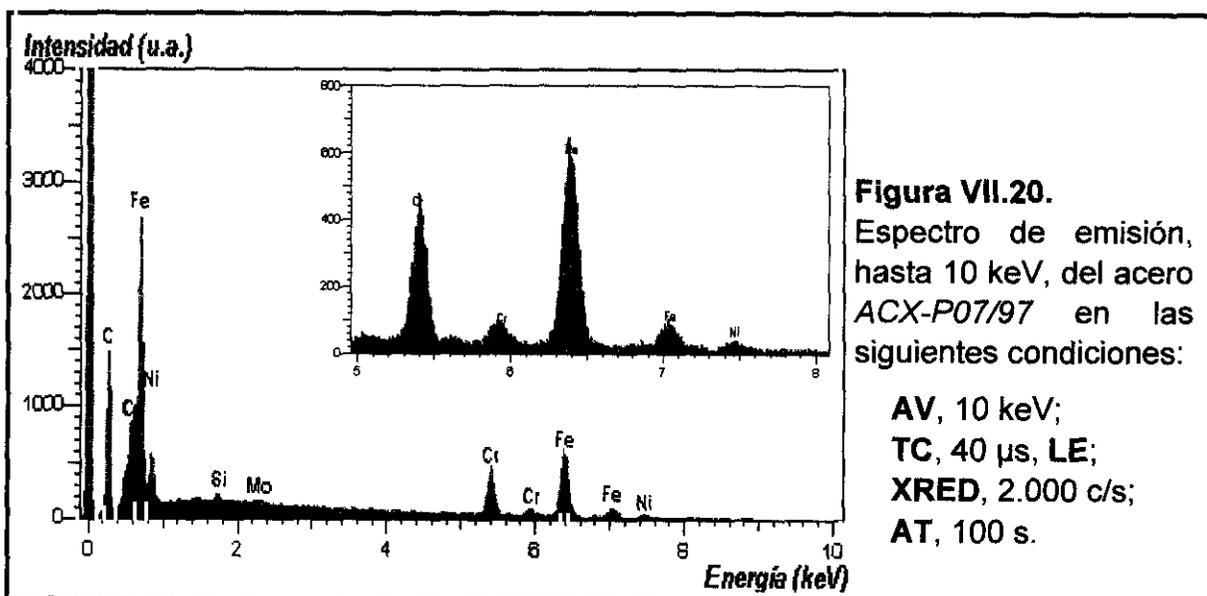
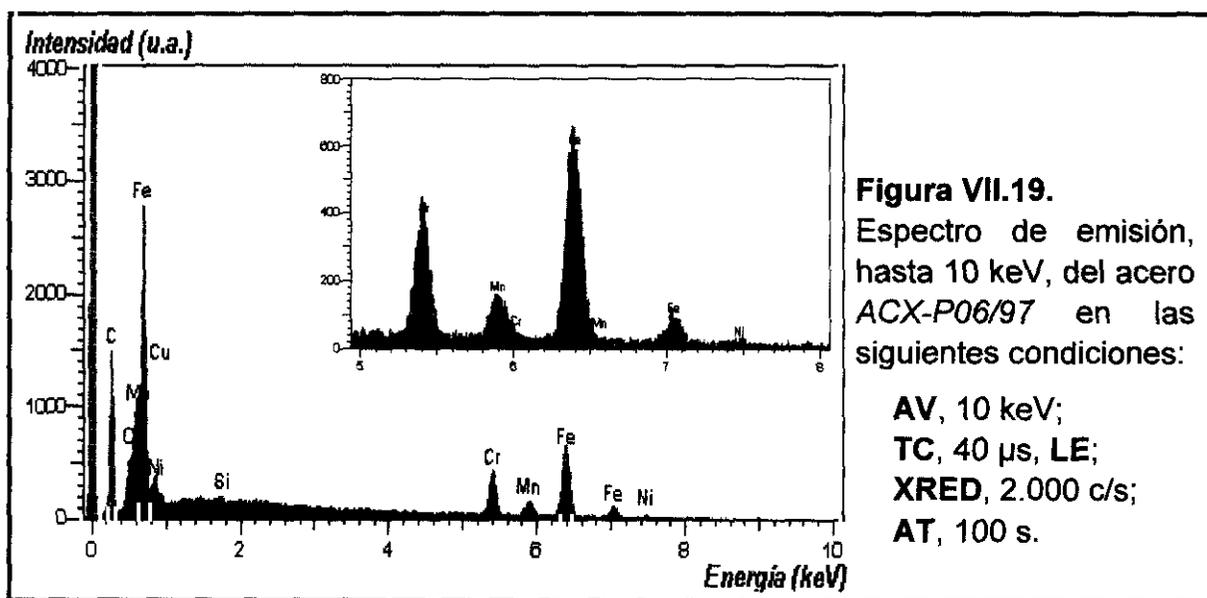
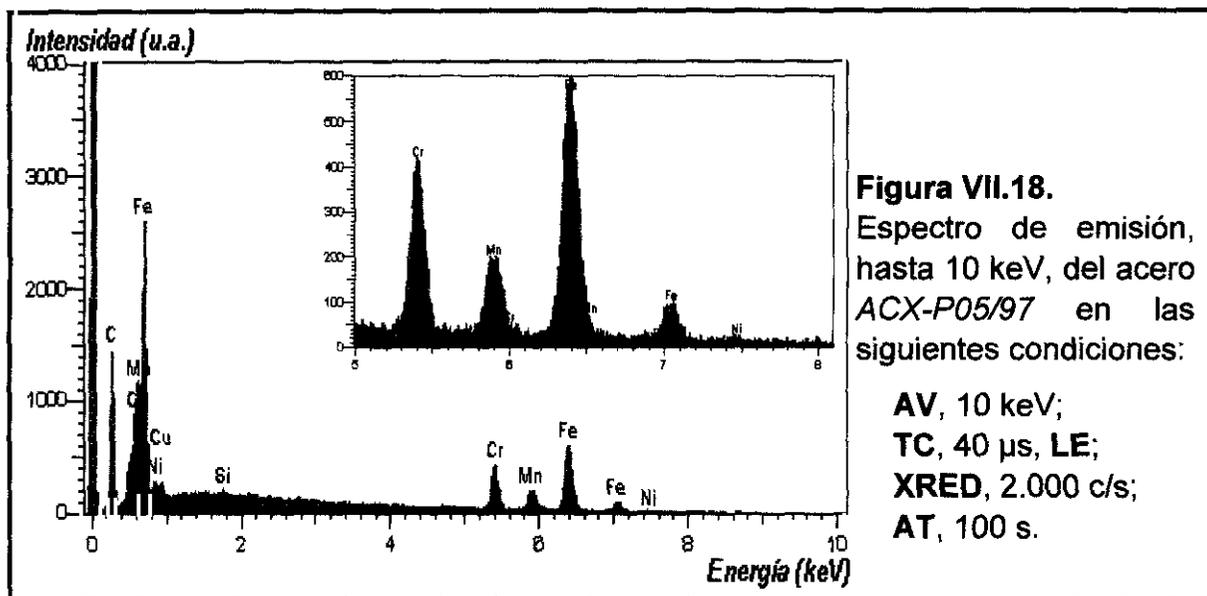
Para construir esta base de datos, se han adquirido series de 20 espectros de cada uno de los materiales incluidos en el **Disco de Patrones**, según el procedimiento descrito en los apartados **II.2.6.1** y **VI.1.1**.

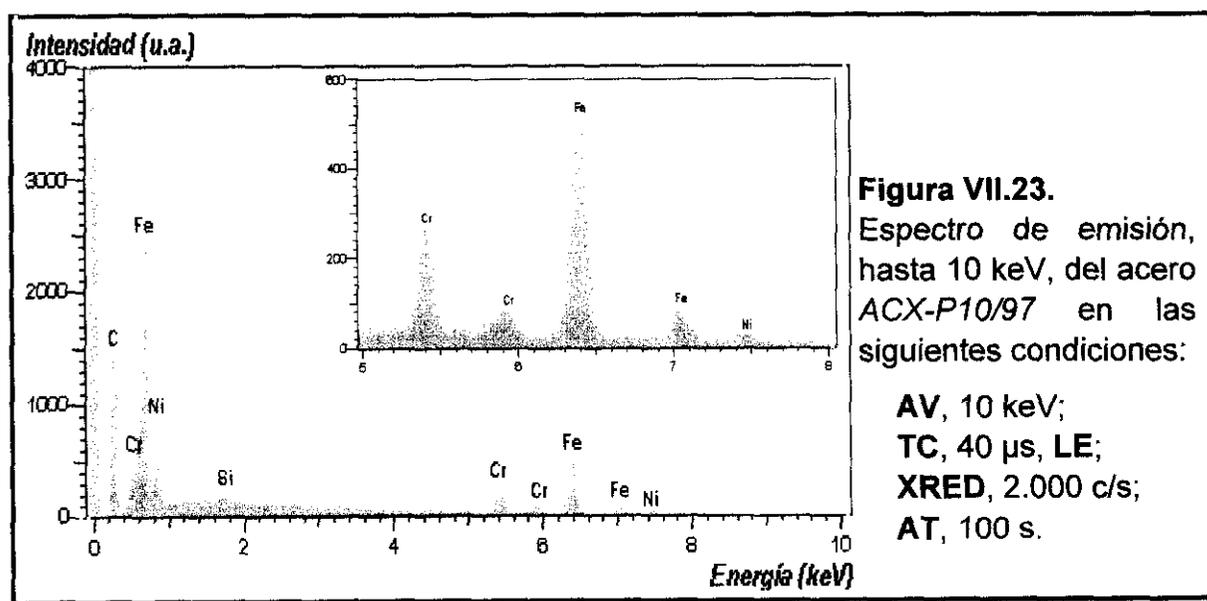
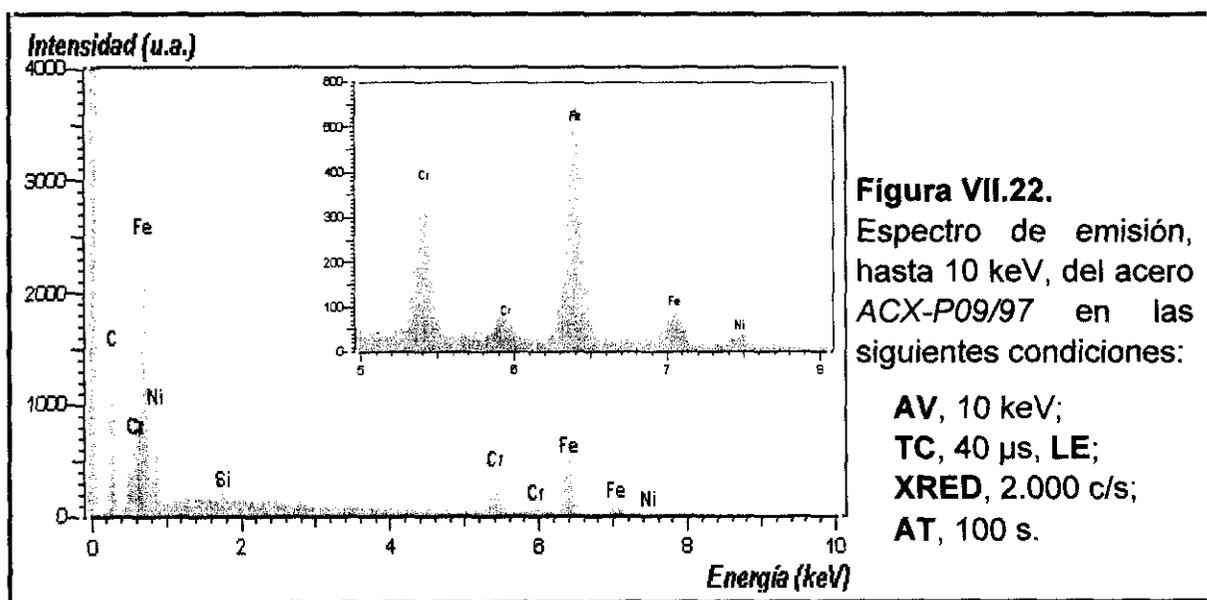
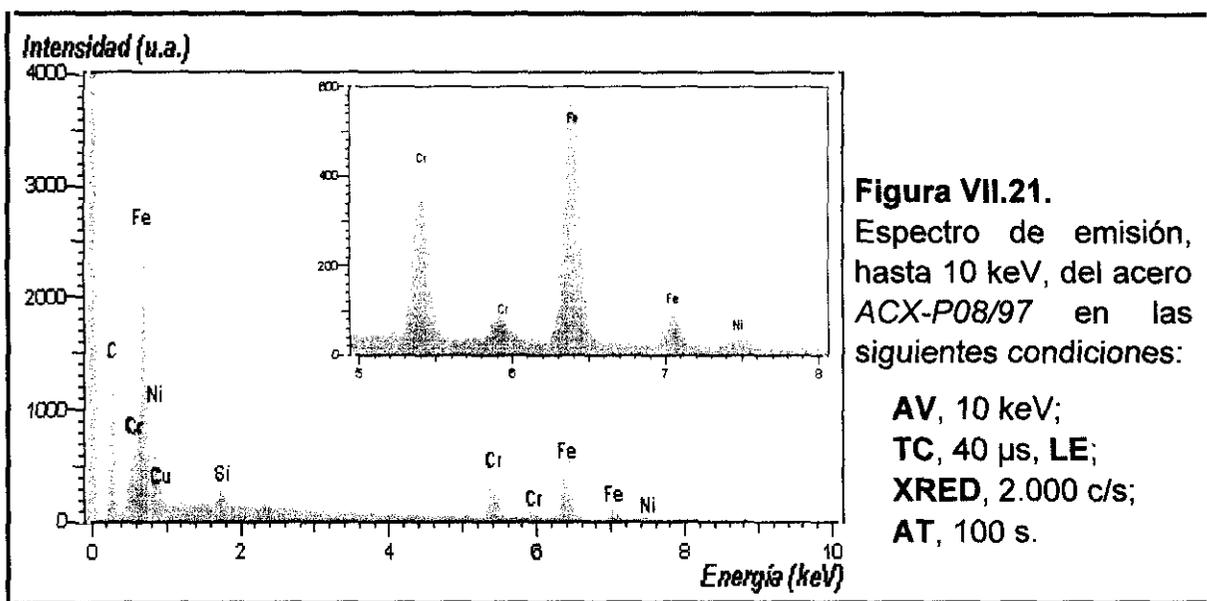
Las variables electrónicas toman los valores que se han encontrado como óptimos y que se han descrito en el apartado anterior, es decir, constante de procesamiento del analizador multicanal, **TC, 40  $\mu$ s**; modo de adquisición **LE (Light Elements)**; potencial de aceleración del haz de electrones, **AV, 10 keV**; densidad de entrada de Rayos X al detector, **XRED, 2.000 c/s**; y tiempo de adquisición de cada uno de los espectros, **AT, 100 s**. Según el protocolo de análisis, apartado **II.2.5.4**, se han adquirido series de 20 espectros en cada uno de los materiales incluidos en el "Disco de Patrones".

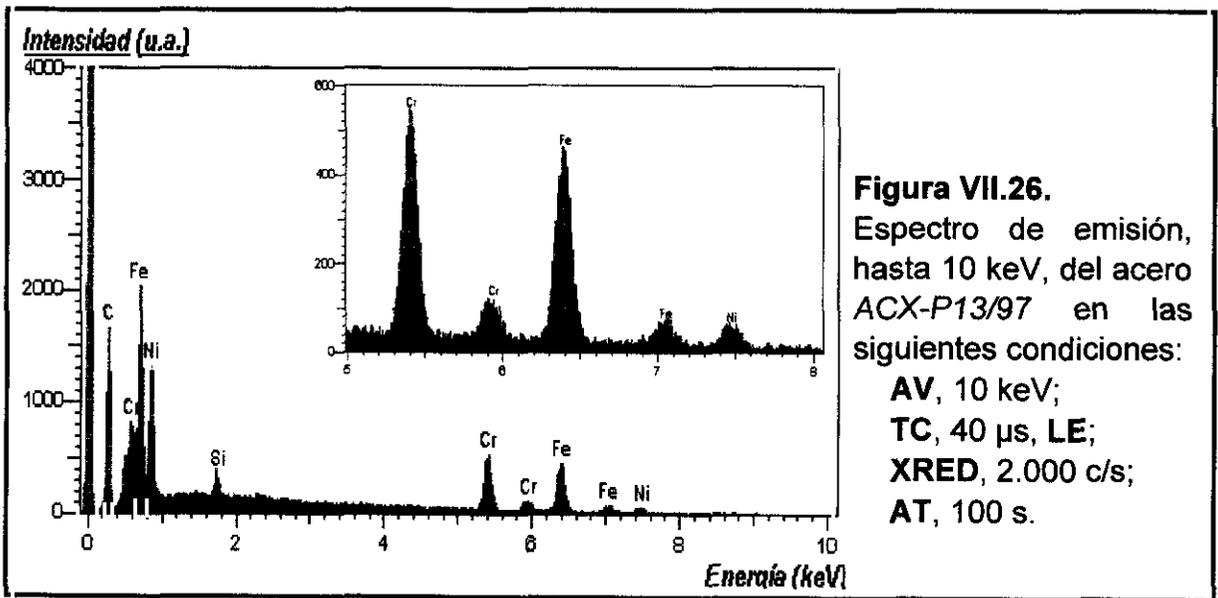
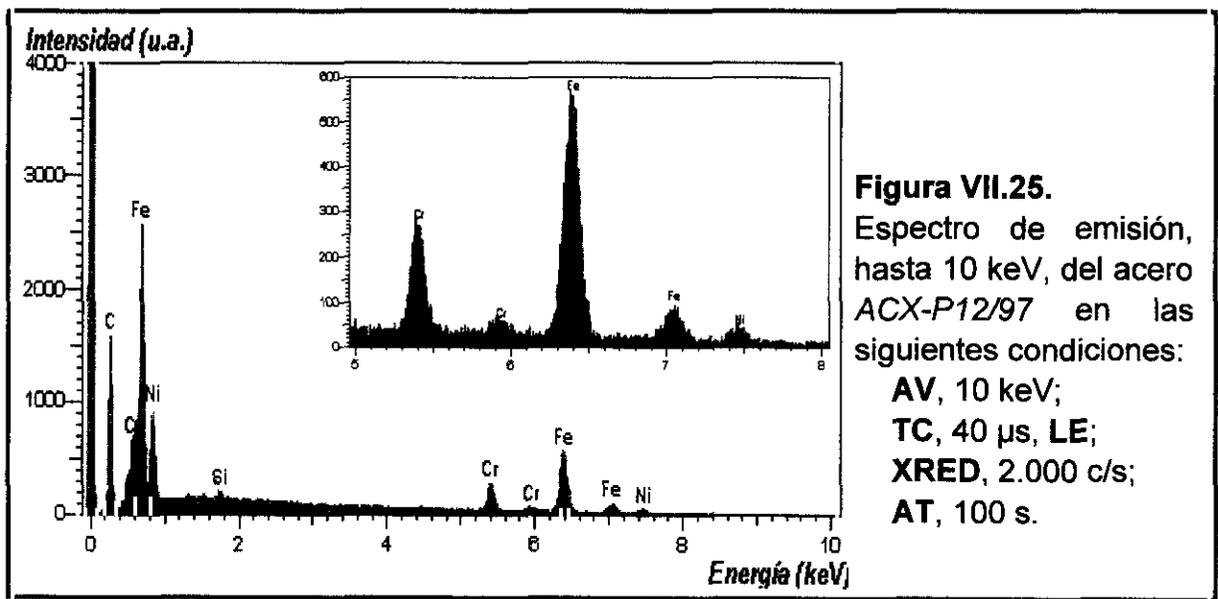
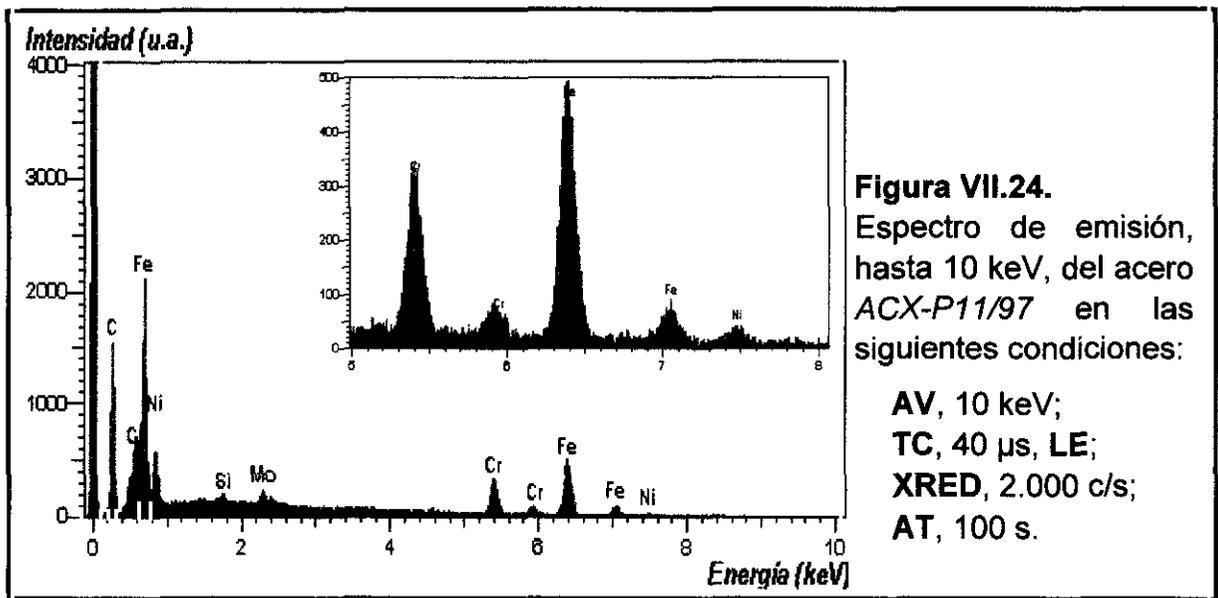
En las Figuras VII.14 a VII.28 se muestran ejemplos de los espectros de emisión de rayos X que se han obtenido en todos los materiales incluidos en la regresión.

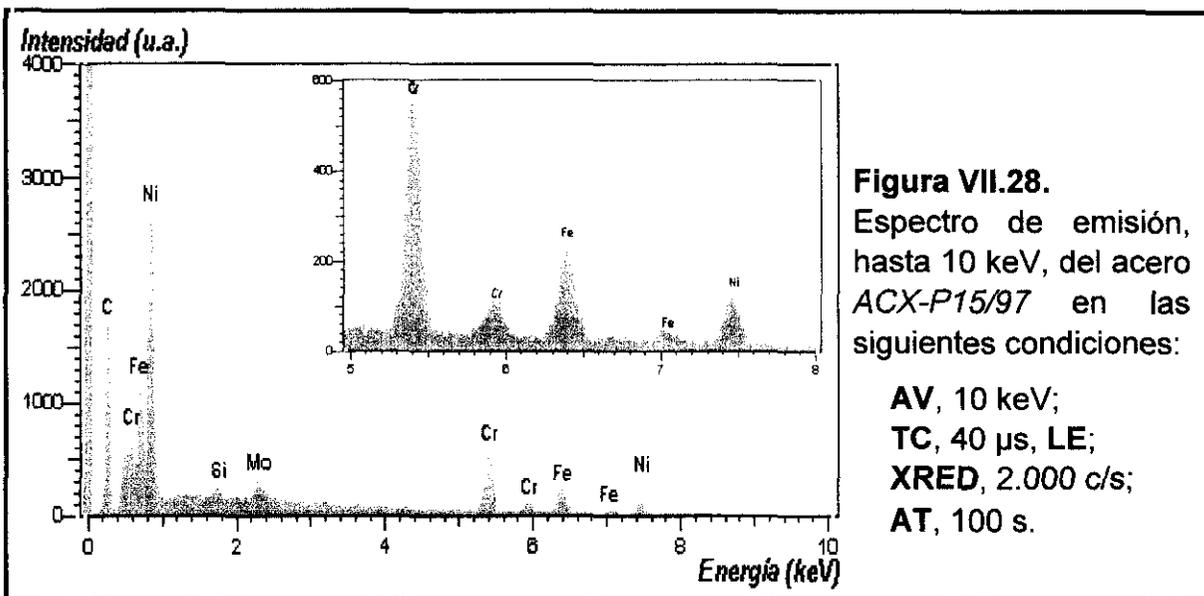
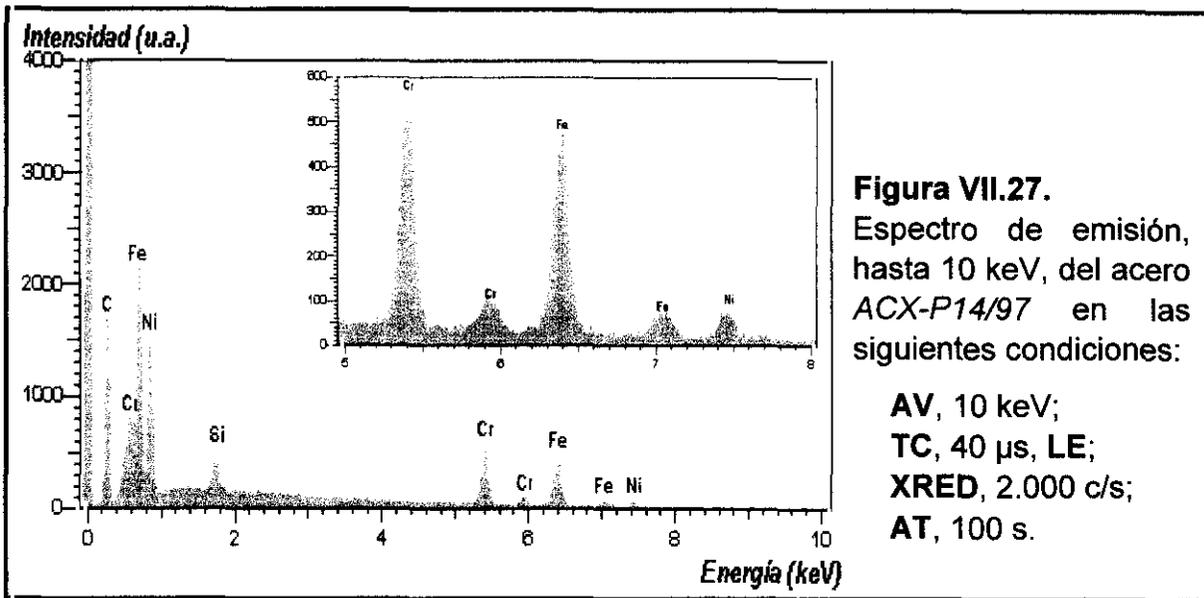












Hay un par de observaciones que pueden extraerse tras un primer análisis de los espectros de emisión. Comparando estos espectros con los adquiridos en el sistema convencional, Figuras VI.2 a VI.18, en estos se observan las señales correspondientes a las líneas L de los elementos mayoritarios de la aleación, es decir, cromo, manganeso, hierro, níquel y cobre.

La escala vertical de los espectros tiende a disminuir al aumentar el grado de aleación. Ello se debe a que al aumentar la concentración de los elementos que acompañan al hierro, disminuye proporcionalmente la cantidad de este elemento en la aleación, y por tanto, la intensidad de la línea  $L\alpha$  del hierro (generalmente la señal más intensa del espectro) decrece.

También se observa la señal de carbono correspondiente al recubrimiento. Una indicación de que el recubrimiento de carbono es razonablemente homogéneo es el hecho de que la altura de la señal se mantiene aproximadamente constante en todos los casos (en torno a 1.700 u.a.). Esta señal no se ve afectada por las variaciones del efecto matriz debidas a las modificaciones de la composición química, porque el grafito que genera la señal se encuentra *sobre* el acero.

#### **VII.2.2.2.- EXTRACCIÓN DE LAS INTENSIDADES NETAS PARA LA BASE DE DATOS.**

Los espectros adquiridos fueron tratados para extraer las intensidades netas de los elementos de interés. En este caso no aparecen picos de escape porque la línea  $K\alpha$  del germanio aparece a 9,88 keV y no se excita, no existe documentación acerca de picos de escape debidos a líneas L (las líneas L del germanio aparecen a 1,88 keV). Seguidamente se modeló y se sustrajo el ruido de fondo debido al frenado de los electrones en los materiales. A continuación los espectros fueron deconvolucionados para obtener las intensidades netas, y estas fueron promediadas. Todo este procedimiento se realizó tal como se describe en los apartados II.2.5.5 y II.2.6.1.1.

Al tratarse de materiales esencialmente muy parecidos el efecto matriz es prácticamente igual y no hay diferencias significativas en la cantidad de Rayos X producidos por electrón para todas las aleaciones, por tanto, la densidad de corriente de sonda que es necesaria para obtener 2.000 c/s es la misma en todas las aleaciones. Es decir, para analizar un material desconocido no es necesario emplear una jaula de Faraday, sino que al aplicar las variables electrónicas en sus valores óptimos, la densidad de rayos X que se obtiene es la adecuada.

En la Tabla VII.16 se presentan todos los valores de intensidades netas de cada uno de los espectros tomados en los 15 materiales, previamente se han eliminado aquellos datos que de acuerdo con los criterios expresados en los apartados II.2.5.6 y II.2.6.1.2 no deben ser considerados para el cálculo estadístico. También se han incluido las concentraciones certificadas para cada elemento en cada línea, es decir, en esta tabla se presenta la base de datos con la que debe trabajar el programa de regresión.

**TABLA VII.16.- Base de datos de intensidades para la regresión en el sistema FESEM-EDS (Ge).**

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	Cr	Mn	Fel	Ni	Cu	Mol
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	385,51	304,96	145,12	9771,90	41,38	-278,42	1140,76
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	489,10	269,52	-20,28	10002,33	.	-152,13	1012,17
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	464,76	278,15	103,27	9829,78	36,00	-320,21	939,36
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	513,07	210,91	109,72	9838,78	-3,82	-122,57	821,29
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	192,70	378,66	2,83	9929,14	-9,80	-61,81	934,04
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	381,42	368,22	189,62	9911,01	22,85	-292,43	773,16
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	393,03	359,88	20,61	9979,94	0,02	-299,15	1049,31
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	307,44	230,51	180,79	9902,78	8,10	-328,43	1054,90
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	308,62	287,20	109,52	10142,03	-21,10	-77,30	832,02
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	244,84	301,86	113,58	10078,52	-24,63	-114,10	887,99
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	500,38	292,22	-29,20	9983,24	26,06	-115,06	883,72
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	191,20	279,44	153,05	9807,51	-11,45	-323,57	1075,80
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	322,07	281,22	107,72	9938,74	-3,31	-85,99	1138,18
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	355,59	258,51	76,30	10250,64	-3,84	-411,06	802,08
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	547,20	352,98	48,75	10116,00	-20,68	-306,53	985,96
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	297,53	277,53	173,35	10203,35	.	-389,86	1079,69
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	195,05	302,73	63,47	.	53,63	-258,68	868,77
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	432,98	348,55	86,25	10162,30	-16,74	-350,38	812,47
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	452,31	296,05	84,98	10347,33	23,51	-224,73	868,37
ACX-P01	0,26	1,16	0,47	96,43	0,10	0,06	1,42	301,52	275,10	49,06	10516,29	-30,52	-125,58	1015,36
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	511,82	1394,26	13,98	10415,31	10,68	-105,52	474,08
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	320,04	1270,83	-6,54	10073,54	12,44	-175,98	448,86
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	489,52	1382,38	23,90	10188,25	-1,24	-51,42	319,19
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	418,00	1427,85	23,35	10458,43	-27,13	-382,61	418,12
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	308,52	1400,18	53,26	10310,75	-14,52	-197,97	527,70
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	484,84	1374,05	101,93	10424,00	39,01	-214,50	443,99
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	439,38	1303,30	.	10055,48	26,44	-338,52	308,18
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	450,32	1380,67	-40,51	10388,09	20,28	-136,53	414,87
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	441,89	1468,58	12,73	10121,84	5,66	-340,43	605,44
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	417,95	1388,69	-7,09	10439,34	25,49	-82,16	519,72
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	467,52	.	-68,99	10128,74	57,04	-135,08	483,32
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	452,21	1392,85	50,06	10068,57	1,08	-230,73	491,81
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	412,89	1444,52	92,69	10307,18	.	-305,46	416,39
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	322,21	1466,74	-45,10	10311,43	-35,68	-183,69	469,47
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	372,44	1339,40	107,84	10215,64	19,29	-105,26	529,91
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	394,72	1383,28	63,50	10085,44	-13,64	-173,86	543,88
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	.	.	.	.	.	.	.
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	497,90	1255,76	50,44	.	13,00	.	.
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	474,00	1454,27	-25,07	10326,21	-4,51	-220,06	345,18
ACX-P02	0,30	4,94	0,21	93,65	0,11	0,02	0,64	483,27	1332,60	-15,71	10638,28	19,20	-460,65	593,57
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	725,53	3090,29	141,13	10022,49	37,18	-191,15	238,61
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	752,92	3236,96	83,95	9956,56	39,58	-382,31	294,27
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	714,57	3187,10	151,06	9894,60	-11,00	-119,01	296,51
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	707,91	3063,73	181,68	9638,84	38,85	-156,92	175,81
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	593,60	3340,33	125,58	9764,77	51,00	.	331,98

*PATRÓN*, Identificación de la muestra patrón. *SiCR*, *CrCR*, *MnCR*, *FeCR*, *NiCR*, *CuCR* y *MoCR* son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. *Sil*, *Cr*, *Mn*, *Fel*, *Ni*, *Cu* y *Mol* son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	CrI	MnI	Fel	NiI	CuI	Mol
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	778,24	3319,85	89,12	9629,17	44,31	4,52	336,91
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	800,19	3088,91	195,89	10097,63	34,98	-402,17	241,12
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	626,53	3279,66	154,59	9661,04	2,65	-177,54	155,48
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	665,78	3221,99	157,71	9896,76	54,68	-382,79	296,39
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	733,87	3231,40	148,09	9804,55	39,06	-151,37	413,08
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	681,68	3144,71	108,08	9779,85	41,26	-60,52	257,69
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	769,29	3233,87	46,70	10078,82	2,98	-153,58	426,35
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	728,99	3258,05	140,39	9910,03	28,57	-162,51	231,80
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	724,29	3254,51	126,85	9865,48	62,24	-268,88	211,14
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	815,26	3271,65	79,30	9780,97	11,39	-164,80	292,01
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	713,61	3348,66	82,28	10067,70	62,57	-184,23	
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	660,21	3148,29	91,01	9891,59	84,17	-209,70	220,18
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	578,77	3213,71	148,15	9719,85		-50,92	250,14
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	695,72	3360,12	60,88	10049,45	12,27	-144,38	241,15
ACX-P03	0,49	11,41	0,63	86,15	0,80	0,11	0,30	600,80	3104,55	158,69	10061,67	63,08	-155,07	313,37
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	512,42	4712,97	2489,84	7999,13	83,81	1011,53	-33,11
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	587,18	4343,69	2674,49	7978,48	48,29	914,66	-7,94
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	571,22		2306,93	8200,90	67,93	717,75	-51,19
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	536,44	4744,62	2706,97	7739,21	45,50	1100,84	-45,20
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	577,30	4545,78	2727,29	7752,57	60,89	935,60	35,61
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	524,46	4510,15			76,67		130,36
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	555,58	4550,42	2591,19	7887,83	64,88	914,29	-27,23
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02		4535,96	2639,80	8208,84	74,29	828,65	149,00
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	503,59	4597,19	2392,65	8169,68	75,61	796,42	11,19
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	571,46	4797,84	2484,21	8260,33		871,93	54,25
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	422,10	4707,31	2450,43	8038,80		770,30	154,04
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	533,19	4753,06	2268,35	8156,18	66,63	789,83	25,43
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	568,53	4803,36	2599,91	8017,20	52,33	756,01	11,64
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	484,25	4599,13	2419,78	7953,85	82,23	918,00	-94,57
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	584,36	4761,60	2508,44	8205,14	26,73	821,24	49,95
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	461,22	4569,41	2378,73	8268,41	58,13	598,90	102,44
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	564,21	4530,25	2533,24	7900,84	22,64	1027,81	119,28
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	510,63	4735,73	2301,58	8030,09	64,73	825,20	-35,90
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	544,39	4618,79	2471,85	8247,28	54,38	755,64	36,99
ACX-P04	0,39	16,13	13,79	65,74	1,52	2,01	0,02	626,33	4555,99	2680,22	8340,67	59,05	814,88	37,38
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	232,75	4950,73	1949,42	8254,36	101,48	859,34	296,83
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	333,37	4824,70	2078,06	8214,88	68,08	758,41	-91,89
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	336,01	4975,48	1972,59	8252,43	81,05	832,99	-26,86
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	333,44	4780,56	1938,01	8449,12	95,36	919,87	7,95
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	273,31	4862,41	1856,79	8415,82	58,04	815,65	152,14
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	407,63	4776,39	2008,92	8426,18	106,45	885,85	81,06
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	344,22	4811,32	2082,42	8160,59	117,55	876,46	48,09
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	332,57	4927,85	1868,86		94,55	933,21	-102,58
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	358,83	4878,92	1983,76	8369,10	106,36	895,50	179,74
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	343,07	4949,37	1946,05	8213,77	101,24	995,74	-83,14
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	271,94	4941,21	1978,09	8287,01	80,62	866,11	-39,09
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	273,30	4944,62	2023,49	8318,77	126,19	848,19	-68,81
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	292,49	5048,23	1867,98	8465,90		895,26	-12,21
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02		4782,10	1991,76	8546,89	142,75	878,25	228,82
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	321,33		1986,84	8347,49	61,41	765,03	-87,47
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	327,82	4785,43	1990,12	8385,74	107,93	965,96	161,57
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	337,39	4879,53		8567,01	102,96	799,74	-65,35

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SiCR, CrCR, MnCR, FeCR, NiCR, CuCR y MoCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **Sil, CrI, MnI, Fel, NiI, CuI y Mol** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	CrI	MnI	Fel	Nil	CuI	Mol
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	259,73	4871,91	2024,30		68,70	869,27	23,61
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	329,60	5023,13	1928,76	8386,83	117,02	927,82	243,05
ACX-P05	0,19	17,03	10,42	67,30	2,61	1,95	0,02	335,91	4916,65	2018,39	8403,96	104,81		200,64
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	293,52	4717,49	1169,55	8624,47	136,86	427,78	304,66
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	245,97	4981,52	1223,96	8774,84	97,88	474,88	145,09
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	237,01	5073,07	1311,65	8652,61	145,31	623,20	410,31
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	377,65	5081,50	1122,39	8382,66	138,96	512,21	409,94
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	356,07	4958,54	1130,48	8737,85	116,79	462,25	339,30
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	310,52	4942,94	1078,22	8975,01	203,96		192,96
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	424,76	4812,23	1256,51	8807,86	205,60	595,09	134,49
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	382,95	5099,64	1222,27	8594,20	140,63	587,10	202,21
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	261,67	4725,07	1249,16	9071,27	213,89	471,01	292,54
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	362,16	4897,42	1340,27	8700,01	145,58	536,60	131,88
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	398,45	5013,68	1212,92	8700,36	195,53	669,38	292,95
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	376,59	5118,50	1182,76	8715,82	169,24	510,02	320,93
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	413,72	5021,95	1430,04	8410,59	186,33	704,53	127,71
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	337,98	4911,40	1185,32	8612,51	164,86	630,72	264,33
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	357,19	5104,27	1275,58	8913,90	208,11	616,07	370,52
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30		4755,39	1335,27	8673,23	153,82	629,63	302,60
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	271,33	5250,25	1304,04	8448,45	194,27	680,36	
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	214,26	4974,88	1165,54	8776,30	163,72	570,13	275,74
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	292,12	5305,81		8503,71	229,21	763,94	340,34
ACX-P06	0,21	17,33	6,39	69,73	4,51	1,18	0,30	342,29	5151,51	1160,05	8973,96	129,82	374,75	268,26
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	436,59		222,59	8390,78	261,34	225,60	137,14
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	433,59	5233,11	236,40	8401,95	263,11	107,79	194,90
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	483,88	5149,43	224,55	8575,11	243,07	197,32	303,60
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	541,96	5271,86	343,91	8466,30	294,54	237,11	317,32
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	472,32	5224,09	196,43	8546,40	328,86		508,94
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	544,79	5062,84	199,63	8656,98	227,25	290,98	182,88
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	538,86	5062,75	278,73	8617,66	265,38	233,55	230,04
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	432,27	5189,69	309,37	8661,16	207,94	131,79	389,65
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	445,44	5229,53	254,02	8589,84	297,68	249,77	267,40
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	587,04	5219,86	261,19	8332,77	277,54	218,93	531,60
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	521,90	5285,85	312,50		313,61	160,32	415,06
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	458,98	5186,23	335,19	8512,70	349,07	282,48	224,92
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	408,09	5234,84	326,58	8583,38	276,26	179,00	445,71
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	483,91	5223,56	352,67	8628,66	239,45	315,05	272,02
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	420,22	5182,24	264,20	8536,73	316,85	224,91	304,43
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	515,32	5218,88	201,43	8608,59	275,46	345,12	317,05
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	398,85	5299,60	228,66	8451,84	270,87	194,99	165,65
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	570,22	5152,95	235,23	8420,50	261,21	279,96	480,33
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	554,27	5252,10	271,61	8738,98	306,33	186,21	323,22
ACX-P07	0,32	18,35	1,38	70,61	8,13	0,43	0,29	545,47	5168,45	312,78	8808,17	350,65	244,61	342,88
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1359,35	4800,89	245,48	7469,71	274,68	1263,61	353,81
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1228,67	4478,03	193,74	7833,94	309,28	1328,80	316,44
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51		4804,42	213,65	7607,33	267,21	1298,58	389,13
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1314,03	4797,59	284,47	7628,46	182,67	1222,78	405,75
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1236,97	4669,64	211,79	7655,76	299,59	1436,64	310,04
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1305,69	4755,73	222,72	7658,39	290,80	1387,21	
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1254,46	4932,12	169,62	7775,30	261,90	1264,94	378,87
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1209,29	4693,36	158,68	7817,30	296,32	1237,49	360,21
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1253,15	4956,32	168,52	7918,45	241,88	1157,53	314,08

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SiCR, CrCR, MnCR, FeCR, NiCR, CuCR y MoCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **Sil, CrI, MnI, Fel, Nil, CuI y Mol** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	CrI	MnI	Fel	NiI	CuI	Mol
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1348,53	4707,17	161,56	7789,25	233,23	1331,38	328,68
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1429,56	4596,07	273,79	7691,90	250,17	1424,57	439,45
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1235,30	5009,95	255,94	7914,92	190,31	1163,93	305,15
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1218,43	4670,63	293,32	7738,45	287,00	1481,30	505,27
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1182,06	4552,19	176,52	7834,31	238,90	1593,04	256,06
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1263,76	4698,87	142,18	7753,15	269,77	1452,34	447,20
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1304,26	4684,44	286,36	7610,11	287,23	1598,88	375,20
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51		4940,89	206,62		334,17		472,37
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1271,08	4749,28	264,81	7768,67		1493,66	404,43
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1266,35	4653,37	290,72	7828,69	265,68	1518,52	344,80
ACX-P08	1,01	17,96	1,16	67,56	8,61	2,84	0,51	1231,50	4922,77	293,75	7985,44	261,07	1248,74	274,40
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	544,47	4453,23	81,75	7637,63	279,95	154,60	308,91
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	485,80	4406,91	101,55	7517,06	316,25	191,90	470,40
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28		4284,93	210,86	7350,73	330,18	26,53	
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	501,62	4360,79	162,95	7364,24	285,73	204,06	267,41
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	567,99	4292,97	160,00	7408,09	327,80	113,29	66,32
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	474,03	4408,88	182,94	7504,57	281,14	136,79	129,55
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	543,92		244,73	7491,30	289,37	113,92	334,22
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	514,81	4409,80	162,41	7568,87	319,61	161,17	65,49
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	564,75	4263,86	154,76	7545,14	254,55	233,16	353,08
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	604,34	4269,07	233,42	7498,86		253,47	164,13
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	594,13	4409,68	127,13	7544,63	280,44	87,41	265,29
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	519,73	4447,29	136,09	7432,09	325,89	-61,83	245,30
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	576,55		119,28	7610,18	288,04	109,05	231,17
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	469,88	4419,66	154,16	7674,32	286,93	264,23	100,33
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	611,82	4400,94	214,02	7682,92	246,56	73,43	85,47
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	527,81	4458,89	150,67	7651,40	276,66	99,97	203,87
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	575,59	4462,70	98,95	7747,07	318,53	136,48	214,01
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	549,52	4539,71	118,14		290,76	102,78	277,21
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	647,69	4410,03	95,59	7694,33	268,45	242,88	306,58
ACX-P09	0,38	17,41	1,04	70,81	9,30	0,26	0,28	500,52	4560,99	194,80	7638,11	262,33	135,43	294,43
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	526,90	3214,64	459,04	7032,04	231,86	169,36	218,29
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	503,86	3132,80	327,28	7480,49	284,60	128,43	110,82
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	629,97	3030,53	467,38	7274,72	286,24	-45,69	7,75
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	718,68	3332,28	629,17	6914,82	244,16	216,23	228,75
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	487,26	3167,31	421,98	7580,18	306,41	67,67	130,70
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	550,46	3119,51	549,56	7260,69	329,69	249,90	145,63
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	536,70	3123,79	356,76	7498,53	270,83	35,11	151,89
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	699,78	3355,30	395,62	7191,46	335,25	87,44	267,57
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	601,79	3367,22	536,89	7316,50	256,49	14,99	216,41
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	714,20	3212,32	527,28	7345,78	304,36	181,40	103,34
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	489,66	2913,51	459,73	7422,74	206,53	35,44	164,60
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	667,16	2960,46	489,32	7416,88	354,21	162,77	226,12
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	531,01	3136,86	389,46	7521,01	254,20	132,95	206,86
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	559,84	3156,17	491,07	7389,86	277,39	-62,19	208,50
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	568,27	3482,78	575,57	7227,00	330,60	250,64	174,04
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	705,64	3381,88	572,54	6966,75	323,36	279,31	143,22
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	522,04	3222,56	454,96	7140,93	295,80	58,64	71,09
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	590,70	3362,83	509,18	7153,42	214,81	149,89	
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21		3211,79	402,15	7694,36	231,74	143,48	50,73
ACX-P10	0,51	13,72	3,13	72,10	9,92	0,29	0,21	650,77	3490,26	659,82	7335,30	315,97	-1,27	88,27
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	545,58	3774,36	143,07	6212,64	297,61	216,45	1445,15

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SiCR, CrCR, MnCR, FeCR, NiCR, CuCR y MoCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **Sil, CrI, MnI, FeI, NiI, CuI y Mol** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	Cr	Mn	Fel	Ni	Cu	Mol
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	593,59	3906,64	200,65	6248,47	308,60	96,71	1339,64
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	591,35	3893,48	261,59	6335,53	312,36	93,68	1364,06
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	635,55	4000,93	231,07	6343,27	306,03	158,17	1641,83
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	578,24	3979,56	178,44	6584,41	343,36	120,09	1443,79
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	543,48	3714,10	198,89	6298,78	226,68	54,29	1431,71
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	517,06	3878,22	230,96	6572,29	277,40	138,33	1534,08
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	534,39	3994,72	216,85	6452,96	207,87	61,30	1440,69
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	594,31	3931,57	246,59	6373,33	300,92	161,23	1294,21
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	613,78	3860,99	240,27	6645,63	320,66	103,19	1625,22
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	575,27	3915,09	220,48	6289,60	349,29	124,51	1316,80
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	596,88	3778,19	193,59	6478,41	285,17	215,33	1268,45
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	553,72	3727,78	164,80	6695,83	358,63	31,27	1611,53
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	631,80	3992,45	227,38	6318,43	281,70	231,72	1489,69
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16		4048,75	132,78	6563,09	256,11		1495,49
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	563,95	3842,68	240,20	6278,98	335,80	211,59	
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	587,31	3934,87	218,89	6543,68	300,30	90,30	1379,93
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	567,86	3908,39	290,00	6326,98	299,00	104,86	1655,16
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	613,64	4032,80	281,88	6519,04	306,45	22,65	1354,90
ACX-P11	0,48	17,18	1,48	66,51	11,24	0,31	2,16	616,72	3997,34	178,14	6714,05	289,93	117,33	1350,37
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	335,81	3047,96	234,45	7356,78	443,97	172,95	110,37
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	582,74	3198,46	167,59	7448,34	486,17	293,45	221,15
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	297,13	3088,86	153,22	7469,37	379,83	279,52	80,30
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	323,10	3061,36	163,71	7705,05	441,61	382,88	158,40
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	493,23	3046,58	75,58	7677,03	432,00	130,67	110,03
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	429,35	2951,85	108,93	7492,29	372,14	247,53	106,09
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	468,45		107,14	7262,41	365,58		216,73
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	476,75	3180,59	161,64	7374,09	437,18	248,33	116,73
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	578,26	3251,52	171,02	7508,95	439,26	203,05	186,20
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	619,53	3339,01	287,69	7521,28	482,86	380,20	128,94
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	557,78	3530,77	95,58	7719,94		326,91	167,73
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	485,57	3277,19	63,96	8139,69	482,27	202,31	173,88
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	390,91	3268,00	185,86	8188,07	446,82	336,37	143,93
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	366,33	3314,15	136,04	8236,69	542,24	360,67	
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	509,94	3551,31	147,36	7995,23	504,35	203,00	
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	518,49	3395,81	176,97	8104,84	459,32	293,31	222,01
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	530,55	3393,84	183,81	8499,64	466,67	183,96	121,38
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	593,90	3320,03	340,72	8050,54	487,55	276,21	77,46
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	471,08	3431,14	201,27	7970,87	476,85	338,99	113,97
ACX-P12	0,36	12,43	1,03	70,73	14,79	0,17	0,21	557,37	3439,14	172,25	8302,62	432,09	212,85	240,53
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1733,69	6730,20	331,14	6050,63	714,03	757,97	252,50
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	2052,51	6854,29	321,25	6074,39	622,90	830,92	426,00
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1851,64	6494,45	195,52	6215,53	675,78	752,56	395,40
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1829,33	6744,82	300,69	6314,61	692,86	746,16	375,58
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1663,71	7106,14	222,27	6286,64	700,12	779,98	561,51
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1719,45	6633,54	284,57	6014,51	707,27	732,75	361,06
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1834,02	6986,42	300,98	6179,60	661,78	717,97	342,50
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1989,38	6921,68	405,61	6152,49	727,77	888,31	394,89
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	2047,38	6951,75	321,43	6084,75	720,95	738,08	346,50
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1791,39	6723,44	244,69	6392,44	668,86	694,47	195,92
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1905,81	6670,72	312,12	6282,78	692,50	732,22	312,89
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1926,73	6794,85	210,21	6220,26	716,90	689,54	354,78
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1777,00	6788,95	318,01	6081,80	636,97	676,50	257,66

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SiCR, CrCR, MnCR, FeCR, NiCR, CuCR y MoCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **Sil, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu** y **Mol** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SiCR	CrCR	MnCR	FeCR	NiCR	CuCR	MoCR	Sil	Cr	Mn	Fel	Nil	Cul	Mol
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1713,28	7084,40	343,36	6189,99	649,92	755,87	70,88
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	2035,56	6852,12	417,28	6042,25	718,88	826,58	
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	2013,16	6970,99	185,42	6356,01	641,93	793,89	273,48
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1903,78	6837,50	316,20	6368,44	652,08	861,30	293,41
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1974,21		257,73	6218,98	685,61		482,19
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1824,57	6969,98	349,41	6371,55	646,24	859,39	375,52
ACX-P13	1,34	24,98	1,61	50,57	20,02	0,75	0,40	1911,62	6863,33	215,59		698,68	616,36	270,59
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2621,01	6538,94	141,11	6468,89	775,36	504,96	-26,20
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3099,00	6676,87	169,47	6427,98	732,93	351,42	79,06
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2610,41	6331,28	128,08	6606,41	686,78	499,03	138,69
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3010,96	6552,92	146,21	6479,89	778,37	433,77	143,73
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3339,95	6880,76	140,32	6245,44	808,72	558,24	169,28
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2825,02	6407,65	149,73	6434,67	826,88	291,15	73,48
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2697,97	6498,67	117,26	6761,34	781,62	327,33	
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2746,99	6648,96	139,48		766,26	548,51	206,44
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3130,22		67,99	6447,35	871,45	337,59	-137,43
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2458,44	6481,10		6717,96	700,48	464,73	111,14
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3003,84	6674,37	130,40	6370,17	830,85	583,71	-37,87
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2960,47	6736,20	152,65	6536,60	762,95	362,18	59,97
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2963,96	6650,64	197,87	6240,25	712,85	441,71	
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3093,79	6587,46	235,01	6514,95	804,56	375,61	100,50
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3097,83	6784,87	170,90	6497,88	808,40	334,86	-11,11
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2791,48	6538,02	115,78	6600,84	744,09	269,84	56,03
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2920,98	6610,19	169,38	6579,97	795,12	314,19	43,72
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3093,57	6592,97	115,43	6656,28	796,17	371,74	34,82
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	3247,15	6952,77	236,74	6383,20	881,42	621,04	42,90
ACX-P14	1,99	23,53	0,70	51,49	21,69	0,05	0,07	2800,41	6620,85	148,25	6703,95	796,66	420,53	29,82
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	718,36	7411,92	63,59	2902,87	1408,28	1881,69	2585,37
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	688,16	7388,57	177,87	2979,41	1259,07	1640,08	2282,13
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	750,54	7531,18	25,27	3040,98	1307,96	1764,43	2294,55
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	715,59	7402,90	30,19	2719,95	1269,91	1633,69	2507,59
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	723,80	7647,37	22,87	2948,52	1390,80	1810,75	
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	755,78	7465,76	165,20	2768,62	1298,32	1572,10	2300,17
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	669,86	7589,73	79,33	2904,44	1379,93	1705,65	2379,09
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	668,74	7413,10	148,98	2819,20	1373,65	1728,89	2377,26
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	724,27		61,90	2968,14	1402,19	1623,38	2586,07
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	748,81	7624,65	97,55	2864,08	1325,31	1728,91	2676,35
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	666,76		155,41	3066,71	1335,52	1703,60	2245,64
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	790,68	7234,09	153,91	2776,09	1355,63	1629,87	2795,29
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	814,33	7399,38		2932,91	1385,92	1583,68	2451,41
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	667,19	7438,83	136,37	2871,07	1282,57	1548,56	2147,53
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	804,12	7439,69	137,02	2969,09	1405,64	1691,92	2592,29
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	813,64	7430,69	46,22	2808,25	1341,55	1454,56	2257,93
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	682,45	7502,30	140,52	3007,04	1377,10	1626,12	2465,64
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	633,31	7377,29	119,52	3060,38			2210,81
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	778,91	7498,41	146,52	2893,81	1357,59	1670,08	2367,31
ACX-P15	0,58	28,34	0,74	25,72	39,75	1,54	3,11	684,19	7388,30	84,25	3015,29	1310,44	1656,78	2416,26

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SiCR, CrCR, MnCR, FeCR, NiCR, CuCR y MoCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **Sil, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Mol** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

### VII.2.2.3.- ANÁLISIS DE LA BASE DE DATOS.

Al comparar la Tabla VII.16 con la Tabla VI.1, donde se incluyen las intensidades netas con las que se construyó la regresión en el sistema convencional, se observa, en primer lugar, la presencia de valores negativos (menores de cero) de intensidades netas en las columnas que corresponden a manganeso, níquel, cobre y molibdeno.

Estos resultados deben considerarse válidos porque ya se han eliminado los que se apartan más de dos veces la desviación estándar. Además, cuando estas intensidades negativas surgen como consecuencia de interferencias fuertes, sólo indica que la variación en el ruido de fondo en la zona de la señal no puede corregirse simplemente comparando con un patrón de elemento puro (por eso la corrección ZAF provoca datos erróneos). Es precisamente en estos casos en los que este nuevo procedimiento de cuantificación puede demostrar su eficacia.

Atendiendo a las causas más probables que originan estas señales negativas estos elementos pueden separarse en dos grupos. Níquel y molibdeno estarían en el primero mientras que manganeso y cobre formarían el segundo.

Estos valores negativos aparecen cuando los elementos presentes están en concentraciones muy bajas o en los casos en que los que aunque no estén en concentraciones tan bajas, soporten fuertes interferencias. En el molibdeno sólo aparecen valores negativos en los patrones con contenidos inferiores a 0,1 %, que es aproximadamente el límite inferior de sensibilidad para la determinación en estas matrices. También se obtuvieron resultados negativos en el níquel, para concentraciones del orden de 0,1 %, la señal analítica de níquel es muy baja en las condiciones de adquisición, por tanto, es razonable que para concentraciones en el entorno del límite de detección se obtengan estos resultados.

El caso del cobre es diferente, éste se mide en una zona relativamente sensible en las condiciones de adquisición, pero con fuertes interferencias de las líneas secundarias de los elementos mayoritarios de la matriz hierro y níquel. En el manganeso se obtienen algunos valores negativos cuando coinciden bajas concentraciones de este elemento con bajas concentraciones de cromo, lo que indica una mala corrección en los procedimientos previos. En estos casos la cuantificación ZAF produce malos resultados que deben superarse con este método.

Se pueden comparar las intensidades medidas con ambos sistemas para materiales cuya composición química es muy parecida, por ejemplo el acero AISI 304 L del primer conjunto (intensidades en la Tabla VI.1) con el acero ACX-P07/97 o el ACX-P08/97 del segundo conjunto (intensidades en la Tabla VII.16). Se comprueba que, aunque el potencial de aceleración es menor, las intensidades netas medidas son mucho mayores en el nuevo sistema, consecuencia fundamentalmente del empleo de un detector mucho más sensible (germanio), de una ventana delgada que absorbe una cantidad mucho menor de rayos X y de una constante de tiempo mayor. Estos parámetros repercuten en la calidad de los resultados obtenidos. Además, el tiempo total de adquisición de datos en el FESEM-EDS (Ge) es menor, con lo que el sistema queda disponible antes para otras aplicaciones.

Haciendo un recuento del número de puntos excluidos de la base de datos, identificados por elementos, es posible evaluar la homogeneidad en la emisión de rayos X. Este análisis muestra, ver Tabla VII.17, que el molibdeno es el elemento donde más puntos hay fuera del intervalo de confianza (14 en total). El molibdeno va seguido de cromo, níquel y cobre (con 12 puntos).

**TABLA VII.17.- Puntos fuera del intervalo de confianza para cada elemento.**

El.	N	%
Si	9	3,00
Cr	12	4,00
Mn	7	2,33
Fe	11	3,67
Ni	12	4,00
Cu	12	4,00
Mo	14	4,67

**N:** Número de puntos. **%:** porcentaje que representa N sobre los 300 puntos analizados.

Cuando se compara la fracción de puntos rechazados en esta base de datos con los rechazados en el primer estudio, Tabla VI.2, se comprueba que en aquel caso se eliminaba, en promedio, el 4,92 % de los puntos analizados mientras que en esta base de datos sólo se eliminan en promedio el 3,66 %. Esta mejora corresponde a la menor pérdida de datos por falta de fiabilidad estadística (en la repetición de los análisis individuales), que puede estimarse en un 25 %, y se debe asociar a la mejora que representa la fabricación de

un conjunto de materiales especialmente diseñados para el microanálisis. Se han evitado especialmente de este modo la presencia de precipitados ricos en cromo y de inclusiones que fueron señalados en los apartados VI.1.3.1 a VI.1.3.7 como los más directos responsables de la pérdida de datos por falta de fiabilidad.

En este caso se pierden entre el 2,33 y el 4,67 % de los datos, lo que está en franca concordancia con el criterio de fiabilidad de dispersión de datos empleado (intervalo de confianza del 95 %).

### VII.2.3.- CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE REGRESIÓN EN EL FESEM-EDS (Ge).

Como se hizo en el estudio detallado en el Capítulo VI, a partir de la base de datos de intensidades, se obtienen los coeficientes de ajuste que relacionan las intensidades medidas con las concentraciones reales certificadas. Estos coeficientes de ajuste son los que se emplearán en la determinación de la composición química de materiales desconocidos.

A partir de estos coeficientes también se calculan la recta de regresión y los parámetros de aplicabilidad de este modelo para el sistema y las condiciones seleccionadas.

#### VII.2.3.1.- COEFICIENTES DE REGRESIÓN Y DE AJUSTE.

En este caso no se probarán todos los modelos de regresión ensayados en el estudio previo, detallado en el apartado VI.2, sólo se obtendrán los coeficientes correspondientes al modelo K (Ecuación VII.1, extraída de la Figura VI.19).

La selección de variables se realizó igual que en el capítulo anterior, empleando el programa estadístico descrito en el Capítulo III. La selección de variables se realiza mediante el método *stepwise* (descrito en los apartados III.4.4 y III.5.2).

$$C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j \quad \text{VII.1}$$

En la ecuaciones  $C_i$  es la concentración que se pretende medir;  $I$  es la intensidad medida;  $K$ ,  $K'$ ,  $K''$  son las constantes de ajuste (determinadas por el programa estadístico); los subíndices  $i$  y  $j$  se refieren al elemento que se está tratando en ese momento ( $i$ ) y a cualquier otro que pueda interferir ( $j$ );  $j = sel.$  significa que la selección de elementos interferentes se realiza siguiendo el apartado III.4.4.

A continuación, en la Tabla VII.18 se incluyen los valores de los coeficientes de ajuste para las variables seleccionadas por el programa y el coeficiente de regresión  $R^2$  ajustado que, como se indica en el apartado III.3.1, es el mejor estimador disponible.

**TABLA VII.18.- Coeficientes de ajuste y de regresión para el modelo K en el sistema FESEM-EDS (Ge) con el nuevo conjunto de patrones.**

Coef.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
$K_{Si}$	0,002121	--	--	--	--	--	--
$K_{Cr}$	-3,35E-05	0,009115	5,10E-05	--	1,24E-04	4,60E-05	--
$K_{Mn}$	--	--	0,010644	--	--	4,41E-04	--
$K_{Fe}$	2,17E-05	--	--	0,018272	--	--	--
$K_{Ni}$	--	-0,001900	--	--	0,065068	-6,52E-04	--
$K_{Cu}$	--	-7,45E-04	--	-0,001947	--	0,003297	--
$K_{Mo}$	--	--	--	--	--	7,49E-05	0,004965
$K'_{Si}$	-8,60E-07	--	-5,77E-07	--	--	-1,34E-07	--
$K'_{Cr}$	3,95E-08	-6,43E-07	--	-7,49E-07	--	--	-2,45E-07
$K'_{Mn}$	--	-1,41E-07	--	--	-5,69E-06	--	-2,40E-07
$K'_{Fe}$	-1,98E-07	-5,35E-07	-5,19E-07	-8,52E-07	-3,83E-06	-2,51E-07	-2,99E-07
$K'_{Ni}$	-1,61E-07	--	-2,99E-06	--	--	-1,38E-06	--
$K'_{Cu}$	--	--	-7,65E-07	--	--	--	--
$K'_{Mo}$	-7,99E-08	--	--	--	--	--	-3,98E-07
$K''_{Si}$	--	--	--	-7,86E-12	--	--	--
$K''_{Cr}$	--	--	--	4,56E-11	-2,44E-09	--	--
$K''_{Mn}$	-7,91E-11	--	--	-5,20E-11	--	-5,08E-10	--
$K''_{Fe}$	1,20E-10	5,61E-11	--	--	--	1,15E-10	--
$K''_{Ni}$	--	--	--	-2,87E-10	--	--	--
$K''_{Cu}$	--	2,74E-11	--	--	--	--	--
$K''_{Mo}$	--	--	--	--	--	--	--
$R^2$	0,99546	0,99945	0,99416	0,99981	0,99652	0,98473	0,98920

En la tabla algunas posiciones están vacías, éstas se corresponden con las variables no incluidas en el modelo (según la ecuación VII.1, la variable  $K''_j$  no existe). Las posiciones ocupadas por el signo "--" corresponden a las variables que aunque estén incluidas en el modelo, de acuerdo con el apartado III.4.4 resultan excluidas. En

negrilla se han representado las variables que corresponden al elemento que se está tratando, es decir,  $K_i$  y  $K'_i$ .

Analizando los resultados de la tabla anterior, se puede observar lo siguiente:

1. Para todos los elementos la variable  $K_i$  existe y es positiva, además, es la mayor de todas las variables seleccionadas. Es decir, que la concentración de un elemento es directamente proporcional a su intensidad. Como es lógico, el valor de esa constante depende de su número atómico y de las condiciones de adquisición de los espectros.

En líneas generales, crece con el número atómico del elemento, para una serie determinada (no pueden compararse los valores correspondientes a los elementos silicio, cromo, manganeso, hierro y níquel, en los que se miden líneas K, con los elementos cobre y manganeso, en los que se miden líneas L).

La importancia de las condiciones de adquisición viene dada por el número de veces que es superior el potencial de aceleración respecto a la energía de la línea que se está midiendo, Trabajando a 10 keV, como es el caso, este valor es 5,4 veces superior a la energía mínima necesaria para excitar rayos X de silicio ( $K_{ab}(\text{Si}) = 1,84 \text{ keV}$ ); sin embargo, sólo es 1,7 veces superior para los rayos X de cromo ( $K_{ab}(\text{Cr}) = 5,99 \text{ keV}$ ), 1,2 veces en el caso del níquel ( $K_{ab}(\text{Ni}) = 8,33 \text{ keV}$ ) y 3,5 veces superior para los rayos X de molibdeno ( $L_{-lab}(\text{Mo}) = 2,87 \text{ keV}$ ).

Tradicionalmente se considera que este valor debe ser de 2 ó 3 para obtener resultados óptimos, como se indica en el Capítulo I. Esto sólo se cumple, aproximadamente para cromo y molibdeno, sin embargo, las condiciones experimentales vienen dictadas por una conjunción de factores que es necesario considerar. En este caso, la determinación de níquel parece salir desfavorecida (se produce una señal muy débil), por tanto, el valor de la constante de ajuste es mayor.

2. También se observa que para todos los elementos la variable  $K'_{Fe}$  existe y es negativa. Es decir, que la concentración de cualquier elemento es inversamente proporcional a la concentración de hierro.

Esto, que parecería evidente a primera vista (a mayor concentración de cualquier elemento menor de hierro) no es totalmente cierto, como se desprende del análisis de la Tabla VII.11 ó VII.12, donde se recogen las composiciones químicas de los patrones.

En este caso, como el anterior, se cumple que, en líneas generales (en todos los casos excepto el manganeso),  $K'_{Fe}$  crece con el número atómico del elemento, para una serie determinada (no pueden compararse los valores correspondientes a los elementos silicio al níquel, en que se miden líneas K, con cobre y manganeso, en que se miden líneas L).

Otra interpretación es que la presencia de hierro hace sobrestimar la cantidad presente de cualquier otro elemento, por lo que hay que restarle una cantidad proporcional a la cantidad de hierro presente. Es evidente que los rayos X de hierro pueden generar rayos X de energías menores que la suya por fluorescencia. Esto puede justificar la presencia de este factor para silicio, cromo, manganeso, cobre y molibdeno (en el caso del manganeso es más difícil porque las energías están muy próximas, lo que justifica que el valor de la constante sea menor que el que parecería corresponderle).

El caso del hierro es diferente, ya que es, como el resto de los casos en que aparece el coeficiente  $K'_i$  (silicio, cromo y molibdeno) una expresión de la autofluorescencia, que se ha observado en otros experimentos (análisis con técnicas de regresión de rayos X emitidos) pero no tiene una explicación clara. Este coeficiente  $K'_i$  es siempre negativo. El coeficiente  $K'_i$  debe aparecer para todos los elementos, faltan los de manganeso, níquel y cobre, pero para estos elementos el peso de este factor corrector en la ecuación es muy pequeño, y no cumple el criterio de inclusión especificado en el programa ( $PIN = 0,05$ , ver apartado III.4.2).

La presencia del coeficiente  $K'_{Fe}$  en la ecuación del níquel es curiosa, ya que, no sólo es negativo sino que, además, es el mayor de todos. Atendiendo a la explicación de que represente una corrección de fluorescencia, debería ser positiva, ya que los rayos X de níquel pueden provocar la emisión de rayos X de hierro (al revés que ocurre con el resto de elementos). Una posible explicación es la que se expone en el siguiente apartado.

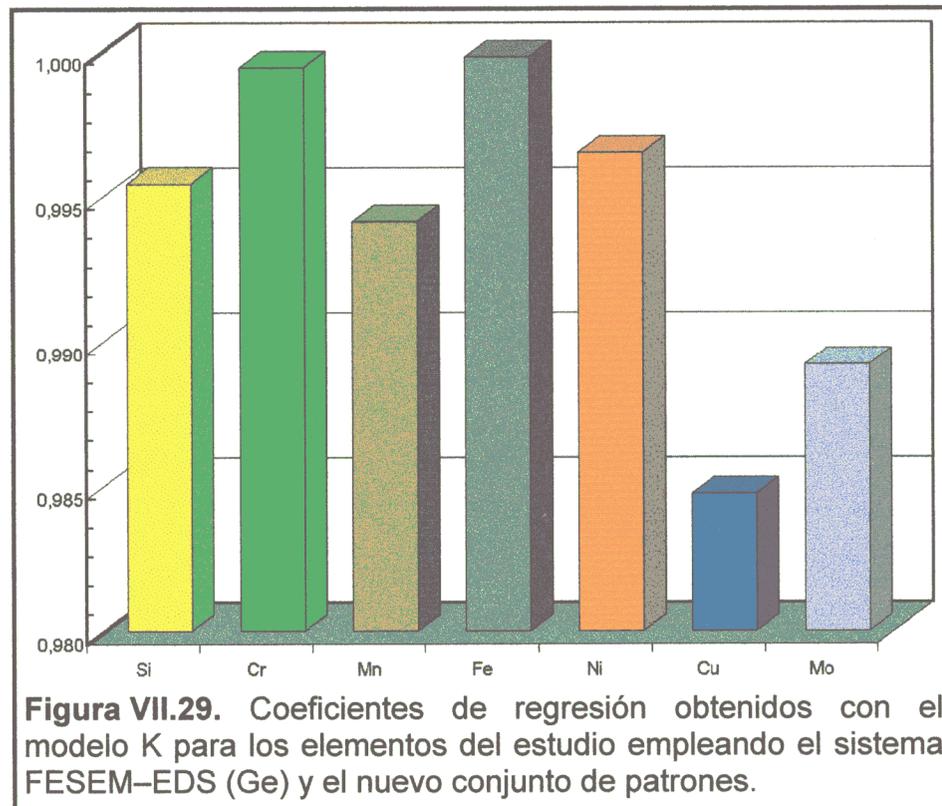
3. La presencia de una señal de rayos X intensa provoca una bajada significativa en el ruido de fondo a partir de la energía del borde de absorción (Goldstein, 1.992). Esta bajada es proporcional a la intensidad de la señal que la provoca.

Es decir, la presencia de la señal de hierro ( $K_{ab}(Fe) = 7,11 \text{ keV}$ ), provoca la bajada del ruido de fondo a partir de esa energía, y hace que la señal de níquel *parezca* más alta, es decir, que esté sobrestimada.

El mismo efecto se produce sobre el hierro por la presencia de cromo ( $K_{ab}(Cr) = 5,99 \text{ keV}$ ), lo que justifica la presencia del coeficiente  $K'_{Cr}$ , también negativo, en la ecuación de hierro.

4. Los coeficientes  $K_j$  representan la influencia de los elementos interferentes sobre el ruido de fondo en la zona del elemento que se trata, sin que haya relación de proporcionalidad entre estos.
5. Los coeficientes  $K''_j$  representan la influencia de elementos interferentes sobre la autofluorescencia. En general estos efectos no son estadísticamente significativos (aparecen pocos coeficientes  $K''_j$ ), lo que indica que son de relativamente baja amplitud.

En la Figura VII.29 se han representado los coeficientes de regresión  $R^2$  obtenidos para todos los elementos del estudio. En esta representación parece evidente que, en líneas generales, se obtienen mejores resultados cuando el análisis se realiza empleando las líneas K (silicio, cromo, manganeso, hierro y níquel presentan coeficientes  $R^2$  superior a 0,994) que cuando se emplean líneas L (para cobre y molibdeno el coeficiente  $R^2$  no llega a 0,99).



Una posible interpretación de ese hecho es que mientras sólo existen dos líneas K ( $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente), la multiplicidad de las

líneas L llega a 5, por lo que, en conjunto, la relación señal ruido de las líneas L es peor. Además, el intervalo estudiado para estos elementos es comparativamente pequeño (sólo comparable al silicio). Por otra parte, las líneas L de cobre (que presenta el peor coeficiente de regresión), soportan fuertes interferencias debidas a las líneas L de níquel, fundamentalmente.

### VII.2.3.2. PARÁMETROS DE APLICACIÓN DE LA REGRESIÓN.

Con objeto de evaluar la diferencia entre la concentración calculada y la real, se ha calculado la concentración para cada una de las 20 intensidades obtenidas de los 20 espectros, y luego se han promediado para cada patrón y elemento.

Este trabajo lo hace el programa estadístico tras calcular los valores de los coeficientes de ajuste, como se muestra en el apartado III.5.3, a partir del punto encabezado como "**Casewise Table of Residual**". Como se indicó en el apartado VI.2.1, esto es necesario para evaluar el error que se comete al aplicar la regresión y, junto con el coeficiente de correlación, será fundamental para evaluar la calidad del ajuste. El promedio de estos errores (o residuales, en valor absoluto), es el parámetro tomado para medir el error del método analítico, y su desviación estándar define la dispersión que se debe asumir para los resultados de la regresión.

En la Tabla VII.19 se exponen los coeficientes de correlación obtenidos para cada elemento. También se incluyen los valores de los promedios de los errores obtenidos al aplicar la fórmula de la regresión a los patrones del disco (respecto a los valores certificados).

En esta tabla se incluye la desviación para un intervalo de confianza del 95 % (igual a  $2\sigma$ ) asociada al modelo. Tal como se especifica en el apartado III.5.3, el intervalo de confianza se calcula a partir de la desviación estándar "*Std Dev*" de los residuales "**\*RESID**", calculados durante el programa automático de cálculo, que se presentan en la tabla encabezada "**Residuals Statistics**".

Finalmente, se incluyen en la Tabla VII.19 los límites en los cuales esta regresión es aplicable, es decir, los rangos de trabajo que se han seleccionado al principio del estudio.

**TABLA VII.19. Parámetros de Aplicabilidad de la Regresión de Microanálisis, a partir del segundo conjunto de patrones empleando el sistema FESEM-EDS (Ge).**

EL.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
R <sup>2</sup>	0,99546	0,99945	0,99416	0,99981	0,99652	0,98473	0,9892
Er.	0,017	0,139	0,093	0,372	0,227	0,039	0,032
2 $\sigma$	0,102	0,841	0,709	1,992	1,745	0,284	0,223
L(i)	0,00	0,00	0,00	25,00	0,00	0,00	0,00
L(s)	2,00	30,00	15,00	100,00	40,00	3,00	3,50

*R*, Coeficiente de Regresión. *Er.*, Media de errores absolutos entre las concentraciones certificadas y calculadas para construir las curvas de regresión.  $2 \sigma$ , Desviación para 95 % de confianza. *L(i)*, Límite inferior de la curva de regresión. *L(s)*, Límite superior.

El error, calculado de esta manera, no permite comparar los resultados de diferentes elementos ya que los rangos analíticos son muy diferentes. Si se divide este error promedio entre el valor superior del rango de análisis, puede obtenerse un parámetro comparable dentro de este estudio.

El error parece una combinación de concentración, línea analítica seleccionada y condiciones de análisis. Este error es mayor en los elementos minoritarios, más aún en los que se miden a partir de líneas L. El mayor error promedio es para el cobre (1,30 %), seguido del molibdeno (0,91 %) y silicio (0,85 %). A continuación aparece el manganeso (0,62 %), que está presente en concentraciones intermedias (generalmente bajas), seguido de níquel (0,57 %) que, como se indicó anteriormente, se mide en condiciones extremas. En último lugar, aparecen los elementos mayoritarios con el menor error, cromo (0,46 %) y finalmente hierro (0,37 %). Ésta es una medida comparativa, estadísticamente no muy correcta, del error que cabe esperar de las determinaciones a realizar con este modelo de regresión.

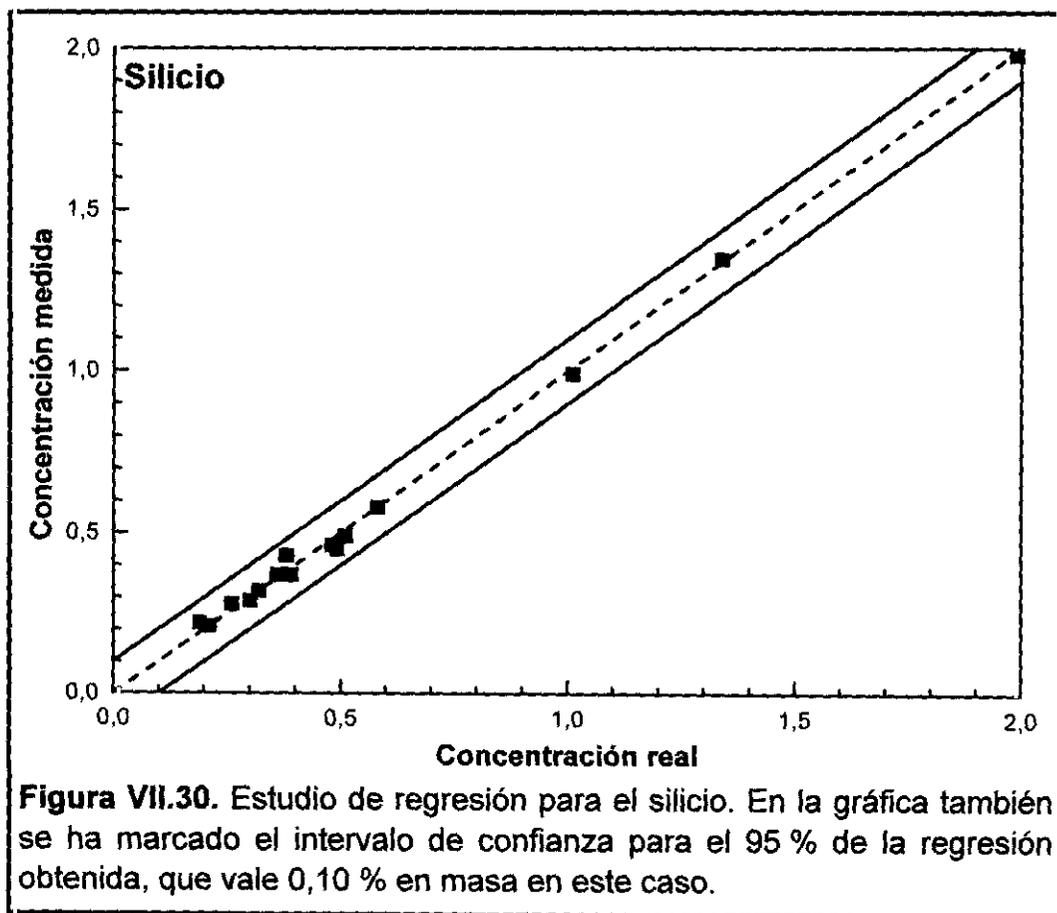
Estos datos de error promedio no pueden ser comparados con los del primer estudio ya que se han obtenido a partir de patrones diferentes que, además, cubren rangos de concentraciones más amplios.

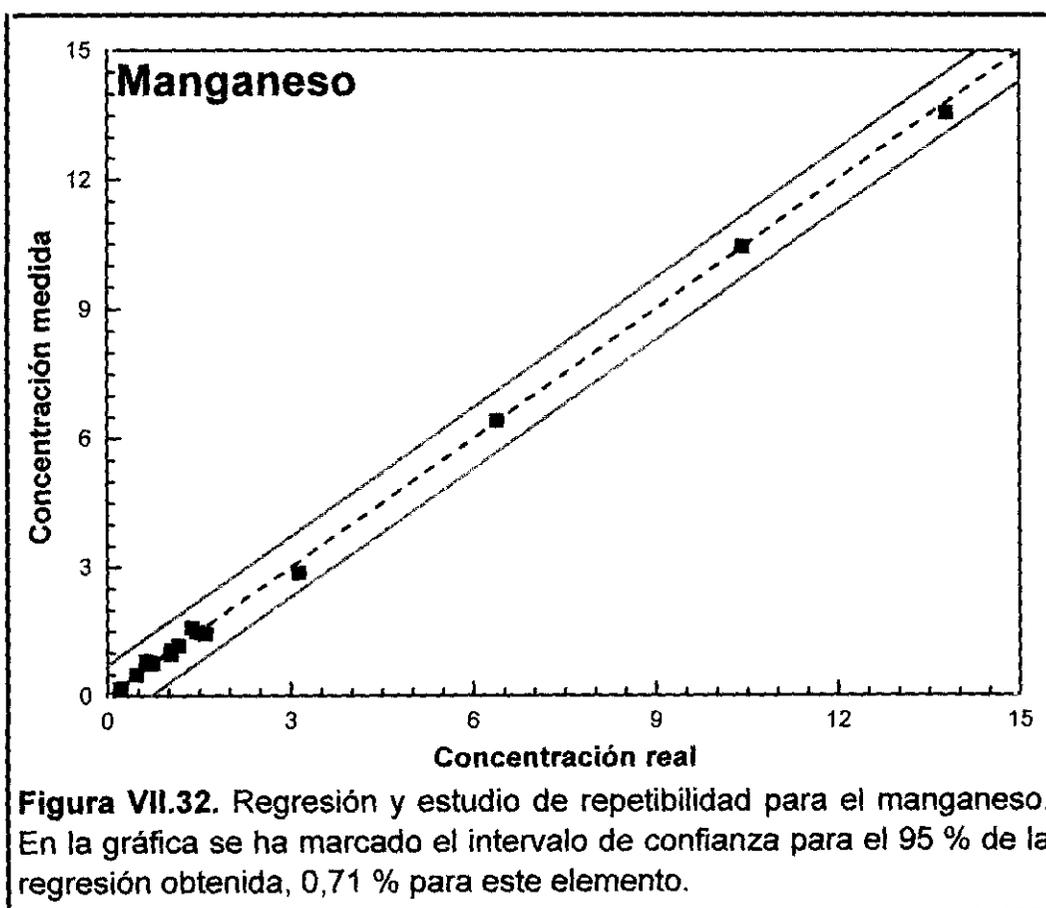
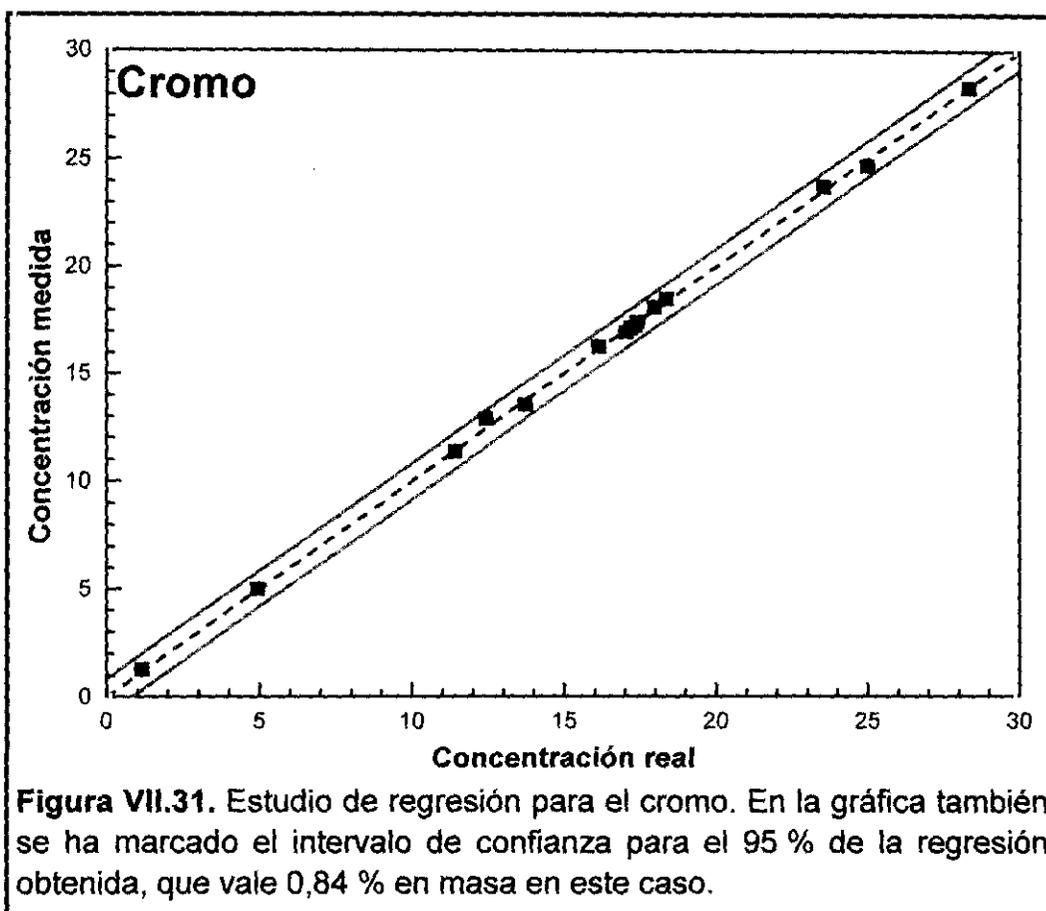
Los resultados que predice este modelo de ajuste para cada uno de los materiales del conjunto de patrones pueden obtenerse bien a partir del procedimiento descrito en el apartado III.5.3, o bien empleando un programa en lenguaje BASIC como el descrito en el Capítulo VI, en el apartado VI.3.2.

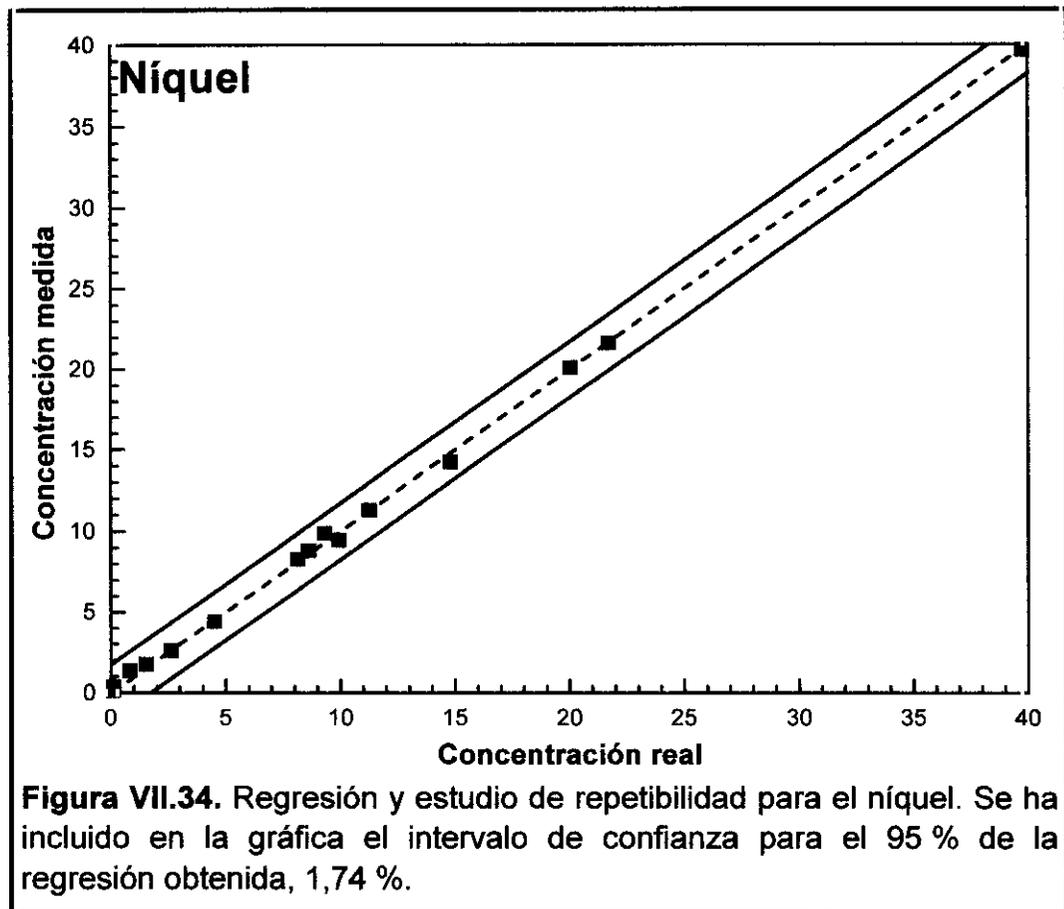
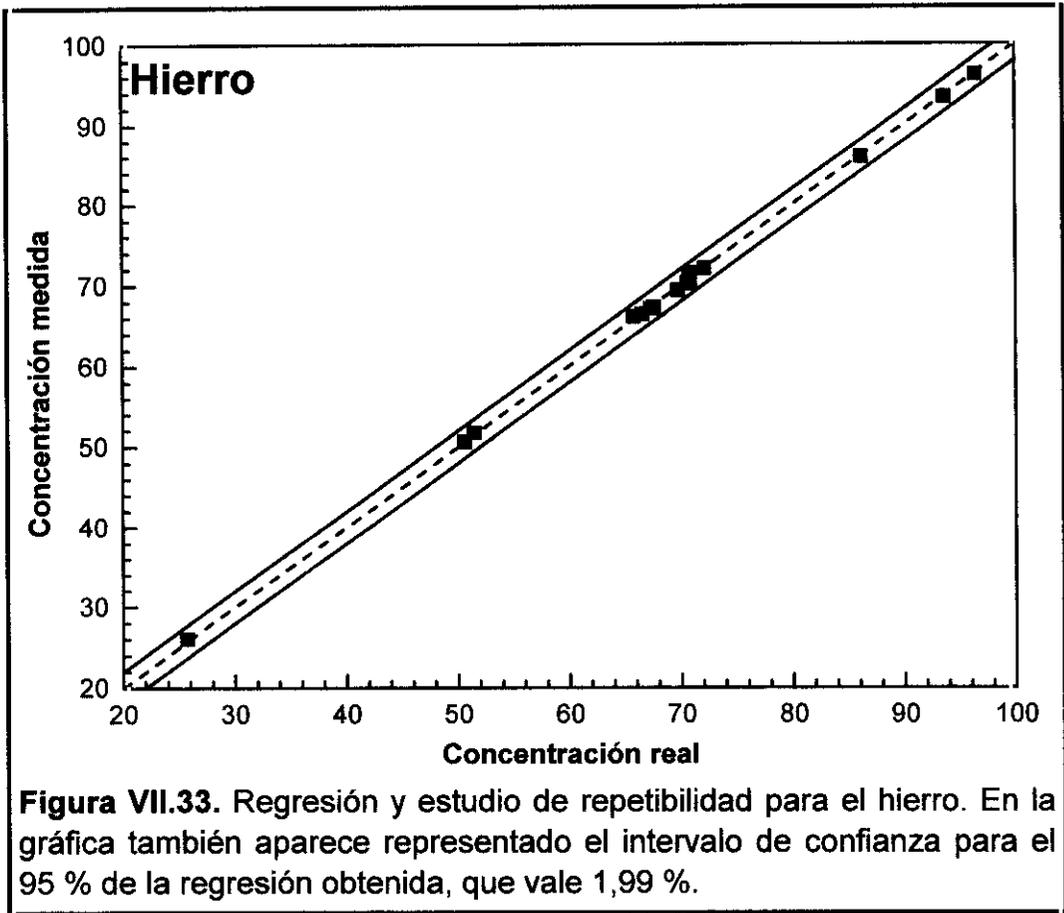
En este último caso, se podría utilizar el mismo programa, en el que sólo sería necesario cambiar los valores de las constantes indicadas al principio (desde KSi hasta QCu) especificando ahora los valores indicados en la Tabla VII. 18. También es necesario cambiar los valores de la desviación estándar indicados al final del programa por los actuales (en la Tabla VII.19).

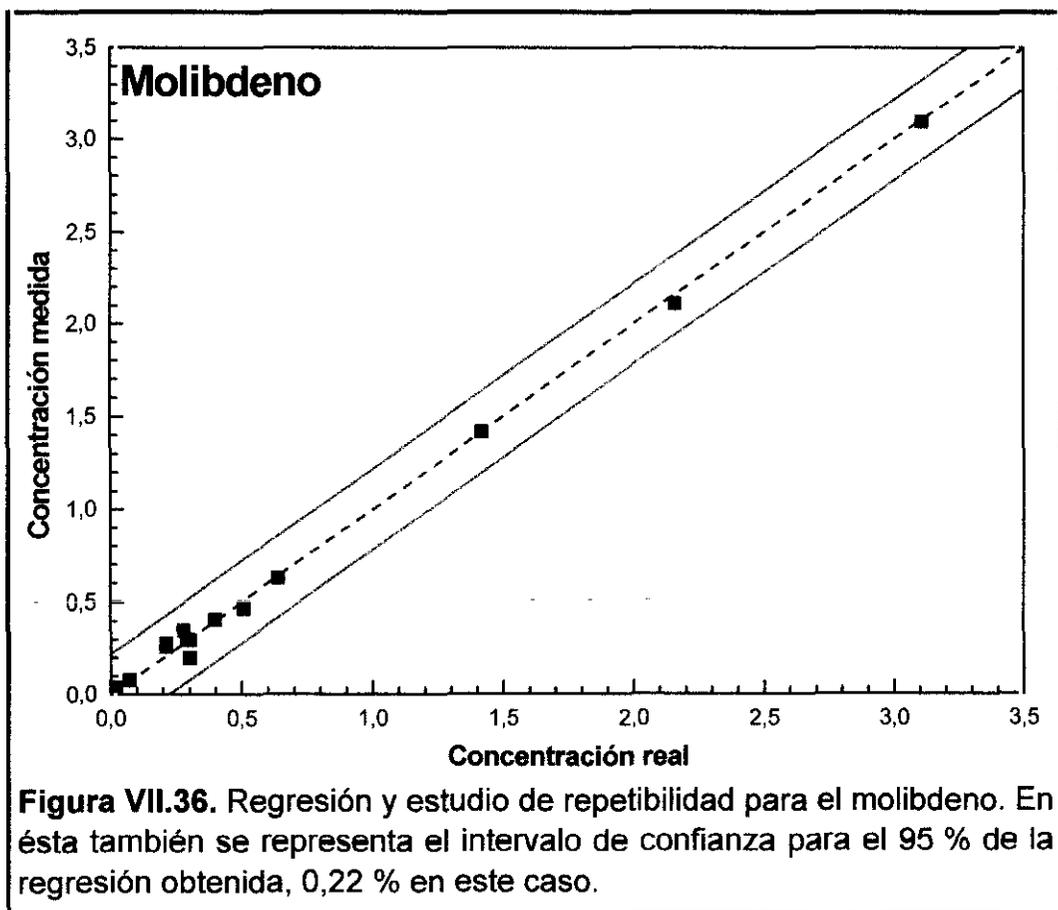
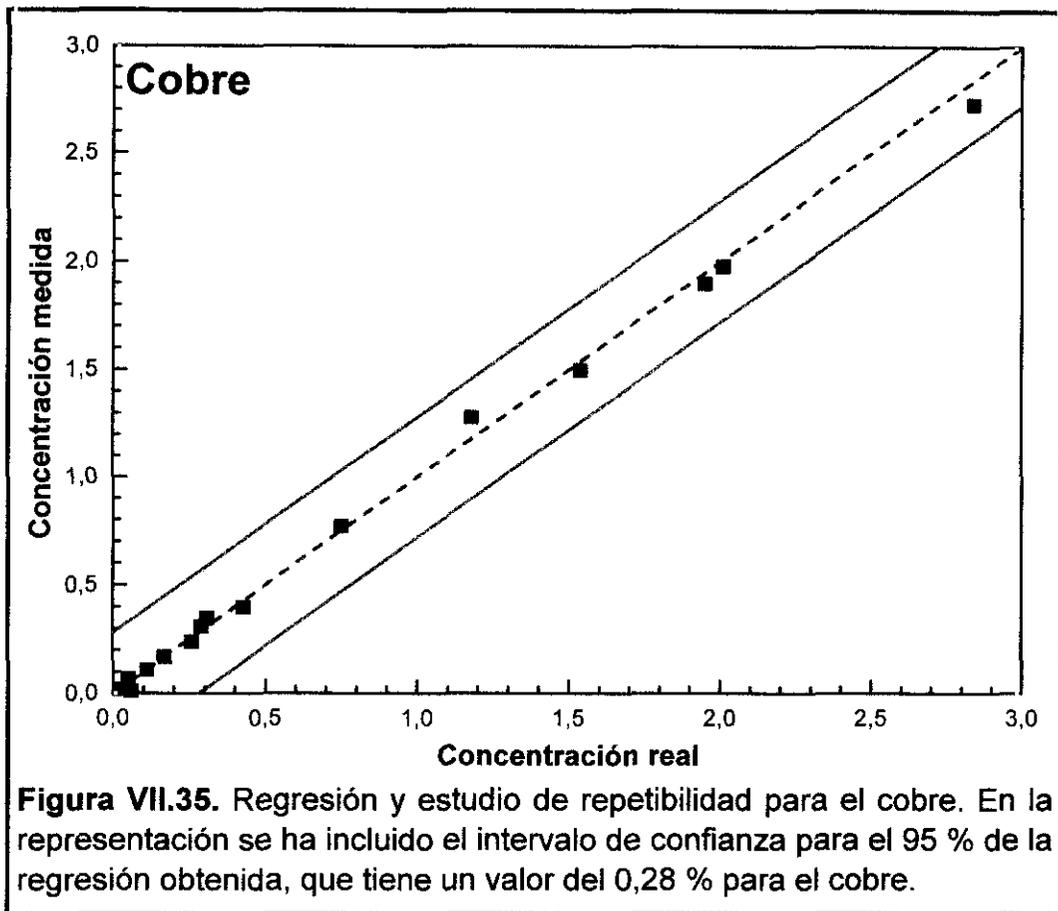
El programa BASIC desarrollado de esta manera puede emplearse para la aplicación diaria del microanálisis cuantitativo, tal como se indica en el apartado VI.4.4.

Seguidamente, en las Figuras VII.30 a VII.36 se incluyen las rectas de calibrado obtenidas en este estudio. También se incluyen los intervalos de confianza expresados como porcentaje en masa (las rectas paralelas en color rojo a ambos lados de la principal, de trazo intermitente, en color azul claro). Para simplificar la representación, en las gráficas sólo se han marcado (los puntos de color azul en las figuras) los promedios de la adquisición original (concentraciones calculadas empleando los datos de intensidades que han servido para construir la regresión).









En los gráficos anteriores se pone de manifiesto que los puntos que representan a las medidas reales se ajustan bastante bien a la recta de regresión. Desde este punto de vista, el intervalo de  $2\sigma$  se revela como un estimador pesimista de la fiabilidad del análisis, al menos como se ha tomado en este estudio.

### VII.2.3.3.- COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS SEM-EDS CON LA CUANTIFICACIÓN ZAF

Para finalizar este Capítulo es necesario comparar los resultados que se obtienen empleando este método con los que se pueden obtener con técnicas convencionales. En este caso se compararán los resultados con la técnica de cuantificación tradicional, ZAF. Para establecer esta comparación se han tomado las mismas intensidades netas con las que se han construido las rectas de calibrado, y se les ha aplicado la cuantificación ZAF del programa *SEMQUANT* de *Oxford Instruments*.

Igual que en el Capítulo VI, en los apartados VI.4.5 y VI.6.3, para calcular las concentraciones mediante el procedimiento ZAF, que forma parte del software del equipo de *Oxford Instruments* (descrito en el apartado II.1.2.2.2), se incluyeron en el programa de cuantificación las mismas intensidades netas que se han empleado en el estudio de correlación, con el que se han obtenido los coeficientes de ajuste del modelo propuesto. La composición "ZAF" que se obtiene de esta forma es el promedio de esos 20 análisis individuales.

En la Tabla VII.20 se presentan los resultados de error promedio cometido (diferencia entre la concentración certificada y la calculada mediante FESEM-EDS(Ge)-ZAF), en valor absoluto, al aplicarle los algoritmos de cálculo ZAF a las intensidades medidas. También se incluyen en la misma tabla los errores promedio, calculados de la misma forma, del nuevo método de microanálisis y el intervalo de trabajo para el que son aplicables tanto la regresión como los errores citados.

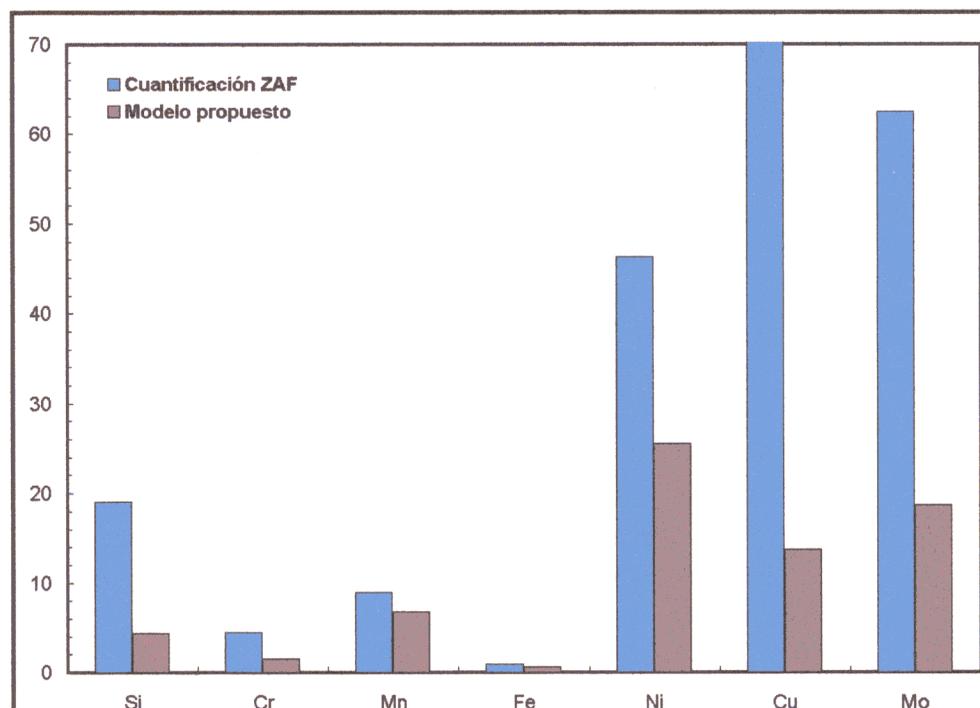
**TABLA VII.20.- Error promedio para FESEM–EDS(Ge)–ZAF y FESEM–EDS(Ge) (Mic.K) y su rango de aplicación.**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Er (Mic.K)</b>	0,017	0,139	0,093	0,372	0,227	0,039	0,032
<b>Er (ZAF)</b>	0,096	0,720	0,134	0,561	1,409	0,496	0,134
<b>L (i)</b>	0,00	0,00	0,00	25,00	0,00	0,00	0,00
<b>L(s)</b>	2,00	30,00	15,00	100,00	40,00	3,00	3,50

**Er (Mic.K)**, Media de los errores, en valor absoluto, entre las concentraciones certificadas y calculadas para el método de cuantificación propuesto. **Er (ZAF)**, error, calculado como el anterior, para los datos cuantificados por el método ZAF. **L (i)**, Límite inferior de la curva de regresión. **L (s)**, Límite superior.

Al contrastar los resultados de la cuantificación ZAF con los obtenidos empleando el nuevo método de cuantificación, realmente se está comparando sólo el efecto del algoritmo de cuantificación, ya que se emplean exactamente los mismos datos, los mismos espectros corregidos de la misma forma, por tanto, la confianza estadística de los datos es la misma, los resultados se corresponden en ambos casos con los mismos análisis individuales.

La mejora en los resultados se observa mejor en la Figura VII.37. En esta figura se han representado el error relativo promedio (promedio



**Figura VII.37.** Error relativo promedio, por elementos, para los métodos de microanálisis. El error del método ZAF para el cobre alcanza hasta 220 %, en la representación el eje de ordenadas se ha ajustado para apreciar correctamente el resultado global.

de la diferencia entre la cuantificación del microanálisis y la concentración real para todos los patrones), agrupados por elementos. Resulta evidente que el método de regresión propuesto mejora espectacularmente los resultados de los análisis de elementos minoritarios o que se analizan en condiciones difíciles (líneas débiles, las K del níquel, o líneas L, cobre o molibdeno).

Observando la gráfica es evidente que el que diseñó el programa que emplea el algoritmo ZAF no consideró importante la probabilidad de que la línea L de cobre tuviera importancia analítica, a pesar de ser razonablemente intensa. Sin embargo, debe sorprender la mejora observada en el molibdeno ya que esta es la línea más intensa de este elemento cuando se trabaja con potenciales de aceleración de hasta 30 keV, en rango habitual en SEM.

Aunque se ha comentado que los resultados de este estudio no son exhaustivamente comparables con los obtenidos en el Capítulo VI, si pueden evaluarse parcialmente al comparar los resultados de la mejora del microanálisis por regresión respecto al ZAF. La *mejora en el error promedio* para el nuevo método de microanálisis, **Mic.K**, respecto a la cuantificación ZAF puede estimarse, a partir de los datos citados en la Tabla VII.20. Resulta ser del 82,3 % para el silicio, 80,7 % para el cromo, 30,6 % para el manganeso, 33,7 % para el hierro, 83,9 % para el níquel, 92,1 % para el cobre y 76,1 % para el molibdeno. Los resultados del microanálisis **Mic.K**, respecto al ZAF para el primer conjunto de patrones y el sistema convencional se incluyen en el apartado VI.6.3.

Esta comparación pretende evaluar básicamente la ventaja que supone el empleo del nuevo conjunto de patrones en el que los materiales han sido fabricados especialmente para su empleo como materiales de referencia de microanálisis.

Para los elementos silicio, níquel se obtiene un nivel de mejora comparable (ligera superior cuando se emplea el segundo conjunto de patrones). En cuanto al molibdeno, los resultados son del mismo orden, aunque el índice de mejora fue levemente superior al emplear el conjunto de materiales comerciales.

Los elementos en los que el resultado de error ha mejorado de forma más ostensible al emplear el conjunto de materiales fabricados son cromo (probablemente porque en este caso no hay cantidades significativas de carburos e inclusiones en los materiales) y cobre (la causa puede ser que la señal empleada en el estudio de validación es mucho más intensa).

El contraste en la mejora del error es ligeramente desfavorable para el empleo del nuevo conjunto de patrones en el análisis de hierro (probablemente porque el rango de composiciones es mucho mayor en este conjunto).

Finalmente, cuando se compara el error cometido en la determinación de manganeso mediante el método de microanálisis por regresión y la cuantificación ZAF, con el conjunto de aceros comerciales o con el nuevo conjunto de materiales, resulta que los mejores resultados se obtuvieron con los materiales comerciales. Paradójicamente la razón principal puede ser que ahora, en el nuevo conjunto, hay más patrones homogéneamente distribuidos en el rango de análisis, mientras que lo que produce unos resultados "razonables" en el primer estudio estaba desvirtuado por el hecho de que sólo había un patrón con contenido alto de manganeso, además con bajo contenido en cromo.

Para todos los elementos, e independientemente del conjunto de patrones y el sistema SEM-EDS que se emplee, los resultados son mucho mejores con el nuevo método de microanálisis por regresión que con el microanálisis ZAF clásico.

***PARTE TERCERA***

***RESUMEN Y CONCLUSIONES***



**VIII. RESUMEN Y  
CONSIDERACIONES FINALES**



## VIII.- RESUMEN Y CONSIDERACIONES FINALES.

La aportación principal de este estudio es el desarrollo de un Nuevo Método de Microanálisis de Aleaciones Metálicas que emplea un sistema SEM-EDS. Ese nuevo método se ha diseñado tras la Revisión y Puesta a Punto de los Métodos de Microanálisis Actuales.

En este trabajo se han estudiado algunos factores que contribuyen a la fiabilidad del microanálisis cuantitativo de aleaciones metálicas complejas, especialmente en aquellos casos en los que existen problemas de interferencias espectrales graves en la emisión de Rayos X, cuando se trabaja con una técnica de manejo sencillo y amplia difusión como es el microanálisis EDS.

Empleando los instrumentos y los procedimientos básicos que se describen en la presente Memoria (El Disco de Patrones, un sistema SEM-EDS convencional y un PC compatible con un software estadístico convencional) pueden obtenerse microanálisis mucho más precisos y exactos. Además, lo que es más importante, diferentes Laboratorios que analicen el mismo material y empleen este procedimiento podrán obtener los mismos resultados, independientemente del sistema de microanálisis que se emplee.

Teniendo en cuenta que una de las aptitudes más valoradas de los sistemas SEM-EDS es la calidad de la imagen, se optimizaron las condiciones para el análisis de partículas de tamaño pequeño, con una gran resolución lateral.

La síntesis de los resultados más relevantes que se han obtenido se refleja en los siguientes apartados:

1. Se ha llevado a cabo el diseño y fabricación de un Conjunto de Materiales de Referencia para el Microanálisis Cuantitativo de Materiales Metálicos de Base Hierro.
  - 1.1. En el diseño se tuvieron en cuenta las condiciones específicas necesarias para el trabajo en la cámara de un SEM (tamaño y forma de los patrones y de su soporte, medida de corriente, etc.).
  - 1.2. Se consideraron aspectos como la ausencia de interferencias entre el soporte del conjunto de patrones y los elementos que se analizan, la resistencia mecánica del soporte y la estabilidad de la preparación en el tiempo y en las condiciones de trabajo.

- 1.3. En la selección de estos materiales se tuvo en cuenta la necesidad de
  - (a) cubrir rangos amplios de composiciones químicas y
  - (b) homogeneidad química y microestructural requerida en cada uno de los materiales.

Estos factores condicionaron la elección y la naturaleza de los materiales elegidos para su inclusión en el Disco de Patrones.

- 1.4. *El Disco de Patrones de Aceros para Microanálisis ha sido Patentado. Patente española nº P9500880 "Dispositivo que Contiene un Conjunto de Muestras Patrón de Aceros para el Microanálisis Cuantitativo de Aleaciones Metálicas de Base Hierro".*

En la memoria de la patente se describe de forma detallada la metodología seguida para la fabricación de un conjunto de muestras patrón de materiales metálicos para el microanálisis cuantitativo, su inclusión en un soporte adecuado y cómo puede emplearse para la calibración de un sistema de análisis SEM-EDS con objeto de obtener los mejores resultados de los equipos.

2. Una vez que se dispone de un conjunto de materiales de referencia aptos para el microanálisis cuantitativo, es necesario obtener de los equipamientos disponibles las mejores prestaciones en cuanto a repetibilidad, reproducibilidad y, en la medida de lo posible, sensibilidad analítica. Se ha realizado el Estudio y la Optimización de los parámetros que influyen en el Microanálisis mediante SEM-EDS.

- 2.1. En este sentido, en primer lugar, se llevó a cabo el estudio de la geometría de estos sistemas, que está limitada por los fabricantes.

- 2.2. Posteriormente, a partir del estudio de los fenómenos implicados en la generación y detección de los rayos X, se seleccionaron las variables electrónicas que es necesario considerar para la optimización de los fenómenos de Emisión y Detección de los rayos X de los elementos más importantes en estos materiales.

- 2.3. Tras una primera optimización de las variables individualmente, se realizó un estudio más exhaustivo en el entorno de los valores óptimos obtenidos, para establecer un rango de trabajo que permita una cierta flexibilidad en el análisis de muestras diferentes y una alta resolución lateral, superior a la que se obtiene tradicionalmente.

- 2.4. *Como conclusión de este apartado, se ha puesto a punto un procedimiento que permite la obtención de mejores resultados en el microanálisis de los metales en el sistema empleado, cualquiera que sea el método de análisis cuantitativo que se utilice.*

3. Se ha obtenido un método de regresión, para la correlación entre intensidades y concentraciones, que tiene en cuenta las interferencias típicas que se producen en este tipo de análisis.

En la regresión se incluyen siete de los elementos más importantes de la industria de estos materiales, silicio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobre y molibdeno.

- 3.1. A partir de un modelo general de Regresión Multivariante, se estudiaron diversos modelos de regresión lineales y no lineales para la correlación de intensidades y concentraciones.

- 3.2. Una vez seleccionado el modelo que ofrecía mejores características (mejor coeficiente de regresión y menor error durante la aplicación), se ha comprobado la bondad de la repetibilidad y de la reproducibilidad del método.

- 3.3. Del estudio de los datos se obtuvo una definición clara de la aplicabilidad y la necesidad de llevar a cabo un proceso de monitorización, para determinar el período durante el que los coeficientes de regresión son aplicables antes de ser necesaria su actualización.

- 3.4. De los resultados de este trabajo se ha obtenido *la patente española de un "Método para el Microanálisis Cuantitativo de Rayos X de Aleaciones Metálicas Basado en un Conjunto de Muestras Patrón de la Aleación y un Modelo Matemático de Ajuste", ref. n° P9601013.*

- 3.5. A partir de las dos patentes españolas citadas, se ha obtenido la Patente Europea "X-Ray Quantitative Microanalysis Method for Metal Alloys" (*método de microanálisis cuantitativo de Rayos X para aleaciones metálicas*), ref. n° **96500055.7**, publicada con la referencia n° **EP 0 742 434 A1**.

En el informe de esta patente europea se reivindican la prioridad correspondiente tanto al diseño y fabricación del conjunto de microanálisis para aleaciones metálicas, patente n° P9500880, como el modelo de utilidad del procedimiento matemático de ajuste, patente n° P9601013.

- 3.6. Se ha comprobado la eficacia de este método en la determinación de la composición química de muestras problema.

- 3.7. *Con este método, se mejoran significativamente los resultados que se obtienen con la técnica ZAF tradicional, que es la más extendida actualmente. La calidad de los resultados que se obtienen es del mismo orden que la que se consigue mediante el macroanálisis con la técnica de FRX-EDS.*

4. Como confirmación tanto de la aplicabilidad del método analítico como de la bondad de los resultados que se obtienen, se llevó a cabo la validación de los resultados en un sistema diferente.
  - 4.1. En primer lugar se *diseñó un nuevo conjunto de patrones*, incluyendo aceros de baja y alta aleación y aleaciones base níquel (en el que varían las concentraciones de los mismos 7 elementos). Se estudió la metalurgia de los materiales y se fabricaron totalmente monofásicos y libres de precipitados e inclusiones. *Estos materiales son perfectamente aptos para ser empleados como patrones de microanálisis.*
  - 4.2. Para optimizar y construir la regresión fue seleccionado un sistema de última generación formado por un FESEM y un analizador EDS(Ge). Este sistema ofrece resultados especialmente buenos cuando se trabaja a bajos potenciales de aceleración.

*El sistema analítico fue optimizado para realizar el análisis de estas aleaciones de base hierro a 10 keV.*
  - 4.3. La regresión obtenida siguiendo el procedimiento puesto a punto en el apartado anterior y empleando el nuevo conjunto de patrones en el FESEM-EDS(Ge) permite realizar microanálisis cuantitativos de partículas de acero (por ejemplo) o granos de fases minoritarias de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  con una alta fiabilidad.
  - 4.4. *Los resultados que se obtienen, cuando se comparan con los del método tradicional ZAF, son mejores para los elementos cuya determinación es más difícil en estas condiciones, níquel y cobre.*
5. *Se ha interpretado el significado físico de las constantes del ajuste de regresión.*
  - 5.1. El estudio de validación también ha servido para identificar el significado físico de las variables más importantes.
  - 5.2. *La comprensión del significado físico de las variables de ajuste permite afirmar que el método es aplicable a cualquier otra aleación metálica (por ejemplo, de base aluminio o de base cobre) y que cabe esperar una mejora en los resultados del microanálisis del mismo orden que la obtenida en este estudio.*

Para preparar la regresión de otro tipo de materiales es necesario:

    - (a) Preparar un conjunto de materiales de referencia de esa aleación, que debe cumplir los requisitos establecidos.
    - (b) Estudiar el sistema SEM-EDS y optimizarlo para el análisis de los elementos de interés en la matriz metálica que desee.
    - (c) Realizar el procedimiento de regresión.

## **IX. CONCLUSIONES**



## IX.- CONCLUSIONES.

Los estudios llevados a cabo para diseñar y poner en servicio un Nuevo Método de Microanálisis de Aleaciones Metálicas, en sistemas formados por un microscopio electrónico de barrido con un detector de rayos X por dispersión de energías, con precisión y exactitud mejoradas, que se describen en la presente Memoria, permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. Este método está basado en la construcción de curvas de calibrado para los elementos de interés de la aleación. Para aplicar el procedimiento de "curvas de calibrado", es necesario disponer de un conjunto de materiales que sean representativos de los que se pretende analizar, Además, las composiciones químicas de estos materiales deben contener los rangos de análisis previstos en la regresión.

Un requisito primordial que debe cumplir cada material seleccionado para ser empleado como patrón es que su estructura y composición química sean homogéneas a escala microscópica. De esta forma se garantiza que la emisión que se obtiene del microvolumen excitado es representativa de la composición certificada para ese material.

En la presente Memoria se describe la construcción de un conjunto de patrones para el microanálisis cuantitativo de Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en aleaciones de hierro.

Un primer prototipo de "Conjunto de patrones" se construyó seleccionando materiales de referencia convencionales, empleados como patrones para macroanálisis, y otras aleaciones comerciales bien caracterizadas. No obstante, el estudio metalográfico realizado puso de manifiesto que, en algunos casos, se encontraban inclusiones, precipitados y fases minoritarias.

Como se observó durante el estudio posterior, estos materiales heterogéneos tienen una aplicabilidad limitada como patrones de microanálisis, ya que, la dispersión de los resultados que se obtiene es grande, consecuencia de la heterogeneidad observada.

En el segundo conjunto de patrones construido, todos los materiales que se incluyeron fueron fabricados especialmente para esta aplicación siendo totalmente monofásicos y sus contenidos de inclusiones muy bajos. La aplicabilidad de estos materiales como patrones para el microanálisis cuantitativo es completa.

2. Los rangos de composiciones químicas que se pretenden analizar deben cubrirse, de forma razonablemente homogénea y amplia, con los materiales

seleccionados para el conjunto de patrones. Obviamente, hay que cubrir con mayor número de patrones los rangos de composiciones más frecuentes.

También es importante que en estos materiales se contemplen las interferencias más significativas que pueden aparecer en las muestras reales.

Así, por ejemplo, se ha comprobado que algunas de las interferencias más fuertes se deben a la presencia de los elementos (Z+1) y (Z-1). En el primer conjunto no se incluyó, en primera instancia, materiales con altos contenidos de cobre y níquel (Z-1) por lo que este efecto no se corregía bien y fue necesario incluir dos materiales adicionales en la regresión con cobre y níquel.

3. Para que el conjunto de patrones puedan manejarse como una pieza unitaria y, de esta forma, facilitar las operaciones de calibración, se diseñó un soporte en forma de Disco de tamaño apto para trabajar en un SEM (el diámetro del disco que contiene 15 materiales es de sólo 25 mm).

El disco soporte debe estar fabricado en un material que no produzca interferencias con los elementos que se van a analizar. Así, en esta Memoria, donde se describe el caso de aleaciones de hierro, el Disco se fabricó en titanio.

El empleo de titanio tiene la ventaja adicional de ser un metal con buenas propiedades mecánicas y relativamente fácil de encontrar y manejar. Se evita de esta forma, el empleo de materiales delicados como, por ejemplo, grafito o berilio que, aunque a priori puedan considerarse mejores que el titanio, son mucho más frágiles y caros, lo que puede dificultar la fabricación y manejo del conjunto, especialmente, cuando se pretende introducir en el Disco un número de materiales elevado, como es el caso.

La introducción y fijación de las piezas de cada uno de los materiales del conjunto en el disco de titanio se hizo de forma que se garantiza la conductividad eléctrica del sistema (fundamental, ya que la fuente de formación de imágenes y excitación de rayos X son electrones). El sistema Disco-Conjunto de patrones se ha pulido para facilitar que la emisión de rayos X de los materiales llegue de forma homogénea al detector.

Además, para prevenir el deterioro de las aleaciones más sensibles a la atmósfera y favorecer la conductividad superficial del conjunto, éste se recubrió con una película de unos 5,0 nm de carbono. Este recubrimiento que "puede verse" cuando se emplea un detector con ventana ultradelgada (o sin ventana) no interfiere en el análisis, siempre que sea homogéneo, ya que, no hay interferencia espectral entre la señal de carbono y las de los elementos analizados.

4. El Disco de Patrones de Aceros para Microanálisis ha sido Patentado. *Patente española nº P9500880 "Dispositivo que Contiene un Conjunto de Muestras Patrón de Aceros para el Microanálisis Cuantitativo de Aleaciones Metálicas de Base Hierro"*.

La obtención de la patente facilita la incorporación del conjunto de Patrones de Aleaciones Metálicas como estándar de trabajo en los Centros de Investigación y en la Industria, en lo que se refiere al microanálisis de metales.

5. La aplicabilidad del conjunto de patrones puede extenderse en otros instrumentos que utilicen técnicas analíticas enfocadas a la microcaracterización que permitan la realización de microanálisis cuantitativos precisos a partir de curvas de calibrado. Entre estas técnicas se pueden citar las siguientes.
  - a) Técnicas con fuente de emisión de electrones. La microsonda electrónica, EPMA, con detectores WDS y la espectrometría Auger (aunque en este caso podría ser recomendable la eliminación previa del recubrimiento de grafito).
  - b) Técnicas con fuente de emisión de rayos X. La microfluorescencia de rayos X (básicamente consiste en un sistema FRX–EDS en el que el haz incidente se concentra en un área de decenas de micras, esta técnica no requiere vacío y es de manejo sencillo). También puede aplicarse, a priori, en sistemas XPS, aunque parezca recomendable la eliminación de la capa de grafito.
  - c) Técnicas con fuente de emisión láser. Estas técnicas están en la actualidad en pleno desarrollo, permiten resoluciones laterales de hasta 10  $\mu\text{m}$  y se combinan con sistemas detectores OES ampliamente difundidos. Se trata de una técnica "destructiva" (vaporiza el material para excitar la emisión óptica), por lo que no es necesario el recubrimiento de grafito y, según el caso, el empleo del Disco Soporte puede no ser recomendable.

6. Una vez que se cuenta con un conjunto de patrones adecuado, es necesario encontrar las condiciones de trabajo que permiten optimizar los resultados analíticos.

Este conjunto de condiciones debe conciliar aspectos totalmente contrapuestos como son minimizar el error que se comete en la determinación de la señal emitida (la dispersión de los resultados analíticos), el tiempo total de análisis, el tamaño de las partículas analizadas y garantizar la representatividad de los resultados que se obtienen.

Para conseguirlo, es necesario conocer correctamente el equipo de que se dispone y evaluar los parámetros que pueden y deben optimizarse.

Uno de estos parámetros es el ángulo sólido que "ve" el detector de rayos X. Éste se define a partir del área del cristal analizador, del ángulo que forma dicho cristal con la superficie de la muestra y de la distancia existente desde el cristal al punto de incidencia del haz de electrones.

Generalmente, el ángulo sólido puede mejorarse ligeramente inclinando la muestra en dirección al detector, sin embargo, esto presenta algunos inconvenientes serios.

- a) Para que los resultados sean comparables, todos los patrones y las muestras deben ser analizados manteniendo exactamente la misma geometría. Es decir, hay que garantizar que el ángulo de inclinación es totalmente reproducible.
- b) Hay que asegurar que, cuando se trabaja con muestras grandes, no existen problemas de incompatibilidad física (la muestra inclinada no debe tropezar con otros detectores o partes del SEM-EDS).
- c) La resolución lateral de la imagen del SEM empeora cuando se inclina, puede ser que, de esta forma, se pierda el detalle que se desea analizar.

Considerando estos inconvenientes, es recomendable mantener la muestra perpendicular al haz de electrones y la posición relativa de la muestra respecto al detector en los valores previstos por los fabricantes.

Para evaluar correctamente las variables electrónicas del sistema SEM-EDS, hay que considerar que el microanálisis SEM-EDS se caracteriza porque se recoge el espectro de emisión completo del material excitado. En estas condiciones, la señal del espectro más intensa se corresponde habitualmente con el elemento más abundante en la matriz (es decir, en el caso de aceros, por ejemplo, la señal más intensa que se observa es de hierro). Este hecho marca una diferencia respecto a otras técnicas analíticas convencionales, como la FRX o el análisis químico por vía húmeda, donde el elemento mayoritario de la matriz no se analiza (sólo se analizan los aleantes, no la base).

Las diferentes variables electrónicas que es necesario optimizar son las siguientes:

- i) El potencial de aceleración de los electrones. La energía de los electrones debe alcanzar un valor mínimo para excitar la formación de rayos X de los elementos de interés.

Por otra parte, cuanto mayor sea el potencial de aceleración, mayor será la profundidad a la que se generan los rayos X y, por tanto, peor resolución lateral y en profundidad se consigue (es decir, el tamaño de la partícula más pequeña que se puede analizar crece con el potencial de aceleración). La penetración máxima (para el acero AISI 304) a 20 keV es de  $\cong 1,5 \mu\text{m}$ ; a 15 keV  $\cong 1,0 \mu\text{m}$ ; a 10 keV  $\cong 0,5 \mu\text{m}$ .

Dependiendo del detector de rayos X que se utilice, de su resolución y rango dinámico (rango de densidades de rayos X de entrada, en impulsos por segundo, que es capaz de tratar sin que haya distorsión en el espectro) será posible, o no, analizar a un potencial más bajo.

Tradicionalmente, se ha trabajado a 20 keV (donde la penetración de los electrones alcanza aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, en esta Memoria se describe el empleo de 15 y 10 keV como potenciales de aceleración del haz de electrones que permiten obtener resultados óptimos (incluyendo el tamaño de la partícula analizada como parámetro de trabajo).

- ii) La constante de tiempo del analizador multicanal (afecta a la resolución espectral y al tiempo total de análisis).
- iii) Densidad de entrada de rayos X, que depende fundamentalmente de la naturaleza de la muestra, el potencial de aceleración, la corriente de irradiación y la constante de tiempo. En este caso, como los demás parámetros ya están fijos, sólo se varía la corriente de irradiación, a mayor corriente, mejor relación señal/ruido (para la zona de respuesta lineal del detector) pero también mayor probabilidad de que aparezcan artefactos espectrales.

Aunque en teoría el valor óptimo sería el más alto que pueda obtenerse, dentro del rango de trabajo del procesador de impulsos, en la práctica, según la experiencia adquirida, este óptimo se obtiene para una densidad de corriente que genera, aproximadamente, el doble de la señal de rayos X que produce la señal de más resolución. Por ejemplo, si la máxima resolución en el sistema EDS (Ge) empleado en esta Memoria se obtiene para una densidad de rayos X de 1.000 c/s, el valor óptimo para la cuantificación (en cuanto a relación señal/ruido) se obtiene para, aproximadamente, 2.000 c/s. Lo mismo se verifica para el sistema KEVEX utilizado.

- iv) Tiempo total de cada análisis individual y número de análisis individuales del muestreo. El objetivo es obtener una buena representatividad tanto de la emisión como de la muestra. Todo esto en un tiempo razonable.

Al aumentar el tiempo de cada análisis se mejora la confianza estadística en la medida de la integral de las señales, que es la base de la medida analítica. Al aumentar el número de análisis del muestreo (se han tomado un mínimo de 20 análisis para caracterizar cada patrón o cada muestra) se obtienen resultados cuyo promedio, según el Teorema del Límite Central, se ajusta mejor al valor real que se desea medir.

El empleo de sistemas automatizados ha permitido que esta parte del trabajo, bastante tediosa, se realizara sin necesidad de la presencia permanente del operador, lo que significa una ventaja evidente de cara a la extensión de la aplicación a Laboratorios de Aplicaciones e Industriales.

El procedimiento de optimización de variables debe hacerse de forma segura para verificar que se obtienen los mejores parámetros.

Estos parámetros son específicos para un sistema SEM-EDS-Aleación determinado, aunque el procedimiento de optimización desarrollado, que se basa en el conocimiento de la física de generación de rayos X y el equipamiento que se está manejando, es de aplicación general.

7. El proceso de regresión parte de la adquisición de espectros (20) en cada uno de los materiales de referencia que se emplean para definir las ecuaciones de ajuste. A partir de estos espectros de emisión se calculan las intensidades netas con las que se crea la base de datos que se introduce en un programa de ajuste sencillo. Este programa permite la selección, de las variables que ofrecen resultados estadísticamente óptimos, de entre todas las variables posibles. De esta forma, la interpretación física de los resultados de la ecuación empírica es más correcta, concentrándose en los efectos más significativos.

Los mejores resultados se obtuvieron con la ecuación de ajuste siguiente:

$$C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$$

De esta ecuación se deduce que la concentración de un elemento, en unas condiciones de adquisición determinadas, depende de su intensidad y de las de otros elementos específicos.

El análisis de esas interferencias permite identificar la naturaleza de las mismas, y en cierta medida, se comienza a descubrir porqué el procedimiento de cuantificación generalista ZAF falla en el análisis de matrices complejas compuestas por elementos adyacentes en la tabla periódica.

En general, las ecuaciones de ajuste obtenidas, para los diferentes elementos, tienen coeficientes de regresión superiores a 0,98, cuando se emplea el modelo seleccionado, lo que indica el grado de fiabilidad que puede obtenerse de los resultados.

La única excepción ha sido la regresión de cobre en el sistema SEM-EDS convencional, probablemente por la baja intensidad de las señales medidas, lo que implica una dispersión de resultados necesariamente alta.

Como los parámetros de ajuste de la regresión dependen de piezas fundamentales que están sometidas a procesos de envejecimiento en plazos relativamente cortos (los filamentos de un SEM suelen durar unas semanas), se ha definido un procedimiento de "monitorización" que permite evaluar cuándo es necesario actualizar la regresión.

También se ha comprobado la repetibilidad y reproducibilidad de los resultados, lo que hace de este método analítico un procedimiento “seguro”, que permite obtener, utilizando el mismo conjunto de patrones, resultados comparables independientemente de la instalación en que se realice y sin que sea necesario, a priori, una gran experiencia en el operador que maneje el equipo, sólo un conjunto de normas de trabajo y un entrenamiento sencillo.

8. Para el sistema EDS (Ge), en el que la relación señal/ruido es muy buena y la resolución del detector es la mejor que existe en la actualidad (en el mercado), se observa que:
  - (a) En todos los casos  $K_i$  existe y es positiva. Es decir, la concentración calculada es directamente proporcional a la intensidad medida para ese elemento.
  - (b) En todos los casos  $K'_{Fe}$  es negativa. Esto significa que la presencia del hierro de la matriz, de una forma u otra, potencia la excitación de los demás elementos (probablemente por fluorescencia o efecto estructural).
  - (c) Los coeficientes  $K_j$  representan la interferencia de esos elementos “sobre el nivel de ruido” en la zona donde se mide el elemento de interés.
  - (d) Los coeficientes  $K'_j$  se corresponden al efecto de la fluorescencia, clara y específicamente recogidos en otros trabajos.
  - (e) Los coeficientes  $K''_j$  representan la interferencia de esos elementos sobre la excitación secundaria o autofluorescencia del elemento medido. En general, son estadísticamente poco significativos y de baja amplitud.
9. El empleo de la estadística se ha demostrado como una herramienta de gran utilidad, no sólo para evaluar la homogeneidad de las medidas tomadas (en los patrones o en las muestras problema) sino también como herramienta deductiva y predictiva para definir las ecuaciones de ajuste. La interpretación física de los coeficientes obtenidos valida la herramienta analítica–estadística empleada.
10. De los resultados de este trabajo se ha obtenido *la patente española de un “Método para el Microanálisis Cuantitativo de Rayos X de Aleaciones Metálicas Basado en un Conjunto de Muestras Patrón de la Aleación y un Modelo Matemático de Ajuste”, ref. nº P9601013.*

A partir de las dos patentes españolas citadas, se ha obtenido la Patente Europea “X–Ray Quantitative Microanalysis Method for Metal Alloys” (método de microanálisis cuantitativo de Rayos X para aleaciones metálicas), ref. nº 96500055.7, publicada con la referencia nº EP 0 742 434 A1. En el informe de esta patente europea se reivindican las prioridades correspondientes tanto al diseño y fabricación del conjunto de microanálisis para aleaciones metálicas,

patente nº P9500880, como el modelo de utilidad del procedimiento matemático de ajuste, patente nº P9601013.

Estas patentes del modelo de utilidad recogen, detalladamente, los procedimientos de trabajo que hay que seguir de acuerdo con el método de cuantificación y un índice de la calidad de los resultados que se obtienen.

11. Los resultados que se obtienen al aplicar este método de regresión son significativamente mejores (más precisos y exactos) con respecto a los obtenidos, para los mismos materiales, al realizar la cuantificación con el método generalista ZAF.

La mejora en el error cometido es en algún caso mayor del 90 %. Ello se debe a que, en este caso, el estudio se limita a unos rangos de composiciones bien definidos, en materiales determinados con una matriz básicamente invariante (densidades y número atómico promedio casi iguales). Además, las condiciones de trabajo se han optimizado para el análisis empleando unos materiales y equipos específicos.

La calidad de los resultados es comparable a la que se consigue con el macroanálisis FRX-EDS, lo que es razonable considerando que el tipo de detector empleado y el procesamiento de la señal obtenida es muy similar en todos los sistemas EDS (independientemente de su aplicación).

12. En cuanto a la aplicabilidad de este método para el análisis de una muestra de origen desconocido es necesario tener en cuenta que:
  - (a) La muestra debe ser homogénea. Es decir, que los análisis individuales respondan todos a la misma fase en todo el volumen de interacción.
  - (b) No pueden estar presentes, en concentración suficiente para generar una señal visible en el espectro de emisión, otros elementos distintos de los seleccionados para construir la regresión (en los estudios de la presente Memoria son Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno), ya que no se han calculado los coeficientes que definirían las interferencias correspondientes.

Cuando se pretende añadir un nuevo elemento a la regresión hay que proveerse de nuevos materiales de la misma aleación base que cubran el rango analítico del nuevo elemento y las posibles interferencias que se prevean. Además, hay que asegurarse de dar valores de referencia al nuevo elemento en los patrones antiguos y repetir el proceso de calibración completo, para calcular todos los coeficientes de ajuste.

- (c) Todos los valores de la composición química obtenida "*deben*" estar dentro de los rangos analíticos para los cuales se aplica la regresión (por ejemplo, para la regresión de cromo que se hace a partir del segundo conjunto de

patrones, se pueden analizar niveles de este elemento de hasta el 30 % en masa).

Si para algún elemento se obtiene un valor fuera del rango “no puede garantizarse” que los coeficientes de ajuste sean aplicables a ese material.

Para ampliar el rango de trabajo para un elemento, además de obtener nuevos patrones, hay que repetir el procedimiento de calibración para calcular de nuevo todos los coeficientes de ajuste.

13. Cuando se aplica esta cuantificación SEM–EDS por regresión a una muestra, cuya composición química se pretende averiguar, y asumiendo que se cumplen las premisas establecidas anteriormente, hay que asegurarse de que la preparación de la muestra se concluye con un pulido hasta acabado especular y que los análisis individuales se realizan en las condiciones óptimas determinadas para el SEM–EDS que se está empleando.

En estas condiciones, la precisión y la exactitud de los resultados que se obtienen son, tal como se ha demostrado, mejores que los obtenidos con otras técnicas clásicas.

Es necesario indicar que hay que tomar precauciones en el caso de análisis de fases en materiales dúplex y de fases minoritarias en materiales con tratamiento térmicos prolongados, ya que, frecuentemente, estas fases tienen composiciones químicas extremas y estructuras no habituales. En estos casos hay que comprobar por otros medios la garantía de los resultados que se ofrecen. Un caso típico sería el análisis de las fases ferrita y austenita en un acero inoxidable dúplex cuya composición química macroscópica específica, por ejemplo, 22 % de cromo, 5 % de níquel y 3 % de molibdeno; en este caso, existe una altísima probabilidad de que cromo y molibdeno se concentren en la fase ferrita y que, en esta fase, las concentraciones de estos elementos alcancen 27 % de cromo y 5 % de molibdeno. Esta fase **no se puede analizar** con los conjuntos de patrones descritos en la Memoria, ya que, en ninguno de ellos el rango de trabajo alcanza hasta el 5 % para el molibdeno.

14. De las experiencias realizadas se deduce que este método sería aplicable a cualquier otro material, siempre que pueda construirse un conjunto de materiales de referencia que cumplan los requisitos establecidos.

Esta extensión es evidente cuando se trata de otras aleaciones metálicas como bronce, latones o aluminios, donde, básicamente, se cumple que, entre los diferentes materiales de este hipotético disco, no habrá grandes diferencias en cuanto a densidad, número atómico promedio o estructura cristalina.

La extensión no es evidente para casos en que algunos de estos supuestos no se cumpla. Por ejemplo, en el caso de estudiar un conjunto de patrones de óxidos metálicos de silicio, cromo, manganeso, hierro, níquel, se encuentra

que, aunque es posible fabricar (o comprar) óxidos tipo  $M_2O_3$  (donde M sea Cr, Fe o una mezcla de ambos en cualquier proporción), estos óxidos no tienen mucho en común con el  $SiO_2$ ,  $MnCr_2O_4$  o  $NiO$ . Por tanto, no puede plantearse que los rangos de composiciones son continuos (ya que dependen de cuales son las estequiometrías posibles), ni tampoco que el efecto estructural es despreciable, sino que, por el contrario, es de gran importancia.

La extensión del método también es posible, como se ha demostrado, a otros sistemas SEM-EDS tanto convencionales como de efecto campo con detectores de  $Si(Li)$  o de Ge.

La ampliación a sistemas SEM-WDS o EPMA también parece evidente, aunque no se ha realizado. Parece interesante plantear la posibilidad de extensión del método a otras técnicas actualmente en desarrollo como la microfluorescencia de rayos X o las técnicas de análisis por láser de alta resolución lateral.

## **X. BIBLIOGRAFÍA**



**X.- BIBLIOGRAFÍA.**

- (1) Aballe, M.; Adeva, P.; Badía, J. M.; Barba, C.; Blánquez, M. J.; Cuevas, L.; Herrera, I.; Ibáñez, J.; Llopis, J.; Montero, E.; Pardo, C. Piqueras, F. J.; Rincón, J. M.; Romero, M.; Santamaría, I.; Soriano, J.; Villanueva, A. **1.996**. "Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X". Ed. M. Aballe, J. López Ruiz, J. M. Abadía y P. Adeva. CSIC. Editorial Rueda, Madrid. ISBN 84-7207-094-4.
- (2) Agarwal, B. K. **1.991**. "X-Ray Spectroscopy. An Introduction. Sec. Ed." Springer series in optical sciences; v. 15. Ed. Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, p. 304.
- (3) Almagro, J. F.; Botella, J.; Lobato, J. M. **1.996**. "Improved Quantitative Microanalysis of Steels by E.D.X.- S.E.M." Proc. of the fourth Intl. Conf. on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industry. ISBN 92-827-5708-0. Ed. R. Nauche. European Commission. Luxembourg, p. 508.
- (4) Almagro-Bello, J. F. **1.997**. "Microanálisis Cuantitativo Mejorado de Aceros por EDX-SEM" **Eur 16701-Medidas y análisis**. Serie: Investigación Técnica Acero. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. Luxemburgo. ISBN 92-828-0841-6.
- (5) Anderson, C. A.; Hasler, M. F. **1.966**. Proc of the 4th Intl. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis. Eds. R. Castaign, P. Deschamps, y J. Philibert. Hermann. Paris, p. 310
- (6) Ardenne, M. von. **1.938**. Z. Tech. Phys., 109, p. 553.
- (7) ASM Handbook. **1.992**. "Volume 3. Alloy Phase Diagrams". Handbook Committee. ASM International. Metals Park. Ohio 44073.
- (8) ASTM E 3-95. **1.995**. "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens". Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.01.
- (9) ASTM E 7-95. **1.995**. "Standard Terminology Relating to Metallography". Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.01.
- (10) ASTM E45-95. **1.995**. "Standard Test Method for Determining the Inclusion Content of Steel". Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.01.
- (11) ASTM E1508-93a. **1.995**. "Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy". Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.01.

- (12) Aviles García, F. **1.995**. "Lecciones de Estadística Descriptiva" Ed. Centro de Estudios Financieros. Madrid. ISBN 84-454-0584-5.
- (13) Balsler, J.; Meltzer, C. **1.985**. "Minimum Detection Limit in EDS: An Empirical Analysis". Kevex Monograph 2. Kevex Corporation, Foster City, California.
- (14) Barba, C.; Baldonado, J. L.; García-Alvarez, F. **1.991**. "Determinación de la resolución espacial y de los factores K de Cliff–Lorimer en un microscopio JEOL–2000 FX". Rev. Metal. Madrid, 27(6), p. 397.
- (15) Bauer, E. L. **1.971**. "A statistical manual for chemists". Academic Press. New York. ISBN 0-12-082756-8.
- (16) Bauer, F. **1.997**. (Comunicación privada). Oxford Instruments.
- (17) Berglund, B. **1.996**. "Traceability of Analysis". Proc. of the fourth Intl. Conf. on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industry. ISBN 92-827-5708-0. Ed. R. Nauche. European Commission. Luxembourg, p. 21.
- (18) Berger, M. J.; Seltzer, S. M.; **1.964**. "Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons". NASA Report N65-12506.
- (19) Birks, L. S.; Brooks, E. J. **1.957**. Rev. Sci. Instrum., 28, p. 709.
- (20) Bishop, H. E.; **1.966**. "Electron Penetration and X – Ray Production". X – Ray Optics and Microanalysis. Ed. Hermann, Paris, p. 112-119.
- (21) Borovskij, I.; Ilin, N. P. **1.953**. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, p. 655.
- (22) Botella, J.; Martos, J. L.; Sánchez, R. **1.996**. "Optimizing the Hot Deformability of 2205 Duplex Stainless Steel with by Thermal/Mechanical Simulation." Proc. of the 2<sup>nd</sup> European Congress "Stainless Steel '96". ISBN 3-514-00601-6. Ed. VDEh (German Iron and Steel Institute). Düsseldorf, Alemania, p. 116.
- (23) Boyde, A. **1.974**. SEM/1974, p. 101.
- (24) Boyde, A. **1.979**. SEM/1979/2, p. 67.
- (25) Boyde, A.; Howell, P. G. T. **1.977**. SEM/1977, 1, p. 571.
- (26) Boyde, A.; Stewart, A. D. G. **1.962**. J. Ultrastruc. Res., 7, p. 159.
- (27) Breton, B. C.; Chand, G.; Caldwell, N. H. M.; Holburn D. M. **1.997**. Eur. Mic. and Anal., 49, p. 17.
- (28) Broers, A. N. **1.969**. Rev. Sci. Instrum., 40, p. 1040.
- (29) Broers, A. N. **1.974**. SEM/1974, p. 9.

- (30) Brown, J. D. **1.988**. "An Introduction to Phi Rho Z Methods for Quantitation and Thin Film Analysis". Kevex Monograph 13. Kevex Corporation, Foster City, California.
- (31) Caldwell, N. H. M; Breton, B. C.; Holburn, D. M. **1.998**. Eur. Mic. and Anal., 58, p. 13.
- (32) Carl Zeiss Topics. **1.994**. Issue N° 5. Ed. Carl Zeiss, Electron Optics Division. 73446 Oberkochen. Germany.
- (33) Castaign, R. **1.951**. Tesis Doctoral, University of Paris.
- (34) Castaign, R. **1.960**. En "Advances in Electronics and Electron Physics", Ed. L. Marton, Academic, New York, Vol 13, p. 317.
- (35) Castaign, R.; Guinier, A. **1.950**. Proc. 1st Intl. Conf. Electron Microscopy, Delft 1949, p. 60.
- (36) Cliff, G.; Lorimer, G. W. **1.975**. J. Microsc., 103, p. 203.
- (37) Coates, D. G. **1.967**. Philos. Mag., 16, p. 1179.
- (38) Colby, J. W. **1.968**. Adv. X-Ray Anal., 11, p. 287.
- (39) Cosslett, V. E.; Duncumb, P. **1.956**. Nature, 177, p. 1172.
- (40) Crewe, A. V. **1.995**. "Limits in electron probe formation". J. of Mic., 178, p. 93.
- (41) Crewe, A. W. **1.969**. SEM/1969, p. 11.
- (42) Crewe, A. W.; Isaacson, M.; Johnson, D. **1.971**. Rev. Sci. Instrum., 42, p. 411.
- (43) Cuthill, J. R.; Wyman, L. L.; Yakowitz, H. **1.963**. J. Met., 15, p. 763.
- (44) Duncumb, P.; Jones, E. M. **1.969**. Tube Investments Company Report N° 260.
- (45) Duncumb, P.; Reed, S. J. B. **1.968**. "Quantitative Electron Microprobe Analysis". NBS Spec. Pub. 298, p. 133-154.
- (46) Duncumb, P.; Shield, P. K. **1.963**. "The Present State of Quantitative X-Ray Microanalysis, Part I: Physical Basis". Brit. J. Appl. Phys. 14, p. 617.
- (47) Duncumb, P.; Shield, P. K. **1.966**. En "The Electron Microprobe", Eds. T. D. Mc Kinley, K. F. J. Heinrich and D. B. Wittry, John Wiley, New York, p. 284.
- (48) Dyson, D. J. **1.988**. "Electron Optical and Associated Techniques for Chemical Analysis."

- (49) Everhart, T. E.; Thornley, R. F. M. **1.960**. J. Sci. Instr., 37, p. 246.
- (50) Fathers, D. J.; Jakubovics, J. P.; Joy, D. C.; Newbury, D. E.; Yakowitz, H. **1.973**. Phys. Status Solidi A, 20, p. 535.
- (51) Fathers, D. J.; Jakubovics, J. P.; Joy, D. C.; Newbury, D. E.; Yakowitz, H. **1.974**. Phys. Status Solidi A, 22, p. 609.
- (52) Feliú, S. **1.993**. "Técnicas de análisis de superficies por espectroscopía electrónica. Conceptos y aplicaciones Generales." Rev. Metal. Madrid, 29(5), p. 307.
- (53) Fernando, L. A.; Zaremski, D. A. **1.986**. "Electron spectroscopy in an industrial laboratory". Spectrochimica Acta., 41B(6), p. 611.
- (54) Fernández de Castillo, I.; Botella, J.; Almagro, J. F. **1.995**. "Dispositivo que contiene un conjunto de muestras patrón de aceros para el microanálisis cuantitativo de aleaciones metálicas de base hierro". Patente Española Ref. P9500880. Diario Oficial de la Oficina de patentes de España, 1 de Febrero de 1.999.
- (55) Fernández de Castillo, I.; Botella, J.; Almagro, J. F. **1.996a**. "Método para el microanálisis cuantitativo de rayos X de aleaciones metálicas basado en un conjunto de muestras patrón de la aleación y un modelo matemático de ajuste". Patente Española Ref. P9601013. Diario Oficial de la Oficina de patentes de España, 1 de Febrero de 1.999.
- (56) Fernández de Castillo, I.; Botella, J.; Almagro, J. F. **1.996b**. "X-ray quantitative microanalysis method for metal alloys ". Patente Europea Ref. 96500055.7 Public. EP 0 742 434 A1.
- (57) Fiori, C. E.; Yakowitz, H.; Newbury, D. E. **1.974**. SEM/1974, p. 167.
- (58) Fisher, R. M.; Schwarts, J. C. **1.957**. J. Appl. Phys., 28, p. 1377.
- (59) Fitzgerald, R.; Keil, K.; Heinrich, K. F. J. **1.968**. Science, 159, p. 528.
- (60) Friel, J. J.; Mott, R. B. **1.994**. Adv. Mat. & Proc., 2/94, p. 35.
- (61) Geiss, R. **1.988**. "Analytical Technique." Microanalysis Analytical Course. Kevex Corporation, Foster City, California.
- (62) Goldstein, J. I.; Hanneman, R. E.; Ogilvie, R. E. **1.965**. Trans. Met. Soc. AIME, 233, p. 812.
- (63) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E. **1.981**. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Ed. Plenum Press, New York, p. 451.

- (64) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. **1.992**. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Ed. Plenum Press, New York.
- (65) Gomer, R. **1.961**. "Field Emission and Field Ionization". Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts.
- (66) Greenhut, V. A.; Friel, J. J. **1.997**. Eur. Mic. and Anal., 46, p. 27.
- (67) Guerrero, M. A. **1.995**. Determinación de la composición química de aceros. Comunicación privada.
- (68) Guerrero, M. A. **1.997**. Algunas consideraciones sobre la determinación de la composición química de materiales para su empleo como patrones secundarios. Comunicación privada.
- (69) Guðmundsson, H.; Rúnarsson, T. P. **1.994**. "Traceable calibration and uncertainty of measurements in the Scanning Electron Microscopy". Nordtest Report NT TECHN REPORT 252. Approved 1994-09.
- (70) Haine, M. E; Cosslett, V. E. **1.961**. "The Electron Microscope", Spon, London.
- (71) Haine, M. E; Einstein, P. A. **1.952**. Br. J. Appl. Phys., 3, p. 40.
- (72) Haine, M. E; Mulvey, T. **1.959**. J. Phys. E., 26, p. 350.
- (73) Hawkes, P. **1.998**. Eur. Mic. and Anal., 51, p. 5.
- (74) Heinrich, K. F. J. **1.986**. "X-Ray Absorption Uncertainty". The Electron Microprobe, John Wiley, New York, p. 284-295.
- (75) Heinrich, K. F. J. **1.967**. "The Absorption Correction Model for Microprobe Analysis". Sec. Nat. Conf. on Electron Microprobe Analysis Extended Abstract, Boston, USA, Paper N° 7.
- (76) Heinrich, K. F. J. **1.981**. "Electron Probe Microanalysis", Van Nostrand, New York.
- (77) Heinrich, K. F. J.; Fiori, C. E.; Yakowitz, H. **1.970**. Science, 167, p. 1129.
- (78) Heinrich, K. F. J.; Newbury, D. E. **1.986**. "Electron Probe X-Ray Microanalysis". Metals Handbook. Ninth Edition. Volume 10. Material Characterization. ASM, p. 524.
- (79) Henke, B. L. **1.964**. En "Advances in X-Ray Analysis". Vol. 7, Plenum Press, New York, p. 460.

- (80) Henke, B. L. **1.965**. En "Advances in X-Ray Analysis". Vol. 8, Plenum Press, New York, p. 269.
- (81) Henoc, J.; Heinrich, K. F. J.; Myklebust, R. L. **1.973**. "A Rigorous Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis (COR 2)". NBS Technical Note 769, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD.
- (82) Hidalgo, M. A.; González, M. A.; Sánchez-Navas, A.; Martín-Algarra, A. **1.998**. "3<sup>rd</sup> Regional Workshop. Electron Probe Microanalysis Today. Practical Aspects. EMAS'98.", Barcelona, p. 346.
- (83) Hillier, J. **1.947**. U.S. Patent, 2,418,029.
- (84) Hitachi. **1.987**. "Instruction manual for MODEL S-570 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE". HITACHI Ltd.
- (85) ISO. **1.992**. "GUIDE TO THE EXPRESION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT". International Organization for Standardization. ISO/IEC/OIML/BIPM. Expression of Uncertainty: 1992.
- (86) Jaksch, H. **1.996**. Mater. World., Oct.
- (87) JIS G0555. **1.981**. "Microscopic Testing for the Non-Metallic Inclusions in Steels". JIS HANDBOOK, Ferrous Materials and Metallurgy.
- (88) Joy, D. C.; Jakubovics, J. P. **1.968**. Philos. Mag., 17, p. 61.
- (89) Joy, D. C.; Newbury, D. E.; Davidson, D. L. **1.982**. J. Appl. Phys., 53, p. R81.
- (90) Kanaya, K.; Okayama, S. **1.972**. J. Phys. D.: Appl. Phys., 5, p. 43.
- (91) Kárason, S.; Guðmundsson, H.; Rúnarsson, T. P. **1.993**. "Literature Study, Part I: Quantitative X-ray microanalysis in the SEM using Energy Dispersive Spectroscopy". Nordtest 90x494T.
- (92) KEVEX. **1.983**. "ENERGY DISPERSIVE X-RAY MICROANALYSIS. An Introduction". Kevex Corporation, Foster City, California.
- (93) KEVEX. **1.986**. "KEVEX QUANTEX SOFTWARE REFERENCE MANUAL". Kevex Corporation, Foster City, California.
- (94) KEVEX. **1.987**. "KEVEX MICROANALYSIS LAB MANUAL". Kevex Corporation, Foster City, California.
- (95) Kitazawa, T.; Schuman, H.; Somlyo, A. P. **1.983**. Ultramicroscopy, 11, p. 251–262.
- (96) Knoll, M. **1.935**. Z. Tech. Phys., 11, p. 467.

- (97) Kunz, F. W.; Cole, G. S. **1.988**. "Local Area Networking in the Analytical Laboratory". En "Computerization and Data Management in the Metals Analysis Laboratory, ASTM STP 973", M. A. Worthington and N. L. Bottone, eds., American Society for Testing and Materials, p. 36-45.
- (98) Kyserr, D. F.; Wittry, D. B. **1.966**. En "The Electron Microprobe", T. D. McKinley, K. F. J. Heinrich and D. B. Wittry, eds., Wiley, New York, p. 691.
- (99) Ládár, J. L. **1.998**. "Standarless EDS Analysis". Proceeding of the EMAS'98, 3<sup>rd</sup> Regional Workshop, Electron Probe Microanalysis Today Practical Aspects, Barcelona, España, p. 153.
- (100) Lafferty, J. M. **1.951**. J. Appl. Phys., 22, p. 299.
- (101) Lander, J. J.; Schreiber, H.; Buck, T. M.; Mathews, J. R. **1.963**. Appl. Phys. Lett., 3, p. 206.
- (102) Leo. **1.997**. "Operation manual for LEO 982 GEMINI". LEO Elektronenoptik GmbH, Oberkochen, Germany.
- (103) Long, J. V. P.; Agrell, S. O. **1.965**. Min. Mag., 13, p. 318.
- (104) Marinenko, R. B.; Heinrich, K. F. J.; Ruegg, F. C. **1.979**. "Micro-Homogeneity Studies of NBS Standards Reference Materials, NBS Research Materials, and Other Related Samples". NBS Special Publication 260-65. Nat. Bur. Standards, Gaithersburg, MD.
- (105) Marton, L. L. **1.941**. U.S. Patent, 2,233,286.
- (106) McMullan, D. **1.952**. Tesis Doctoral, Cambridge University.
- (107) McMullan, D. **1.995**. Scanning, 17, p. 175.
- (108) Merlet, C. **1.998**. "Quantification Procedure in EPMA". Proceeding of the EMAS'98, 3<sup>rd</sup> Regional Workshop, Electron Probe Microanalysis Today Practical Aspects, Barcelona, España, p. 176.
- (109) METALS Handbook. **1.985**. "Volume 9. Metallography and Microstructures. Ninth Edition". ASM Handbook Committee. American Society for Metals. Metals Park, Ohio. 44073. ISBN 0-87170-007-7.
- (110) Mizuno, F.; Nakaizumi, Y. **1.996**. "Specimen Analysis Techniques Using Electron and Ion Beams" Hitachi Rev., 45, p. 1.
- (111) Moseley, H G. J. **1.913**. Philos. Mag., 26, p. 1024.
- (112) Mosteller, F.; Tukey, J. W. **1.977**. "Data Analysis and Regression. A Second Course in Statistics". Addison-Wesley series in Behavioral Science.

Quantitative Methods. Addison-Wesley Publishing Company. Reading, Massachusetts.

- (113) Myklebust, R. L.; Yakowitz, H.; Heinrich, K. F. J. **1.973**. "Proc. 8<sup>th</sup> Nat. Conf. Elec. Probe Anal." New Orleans, Louisiana, Pap. 26.
- (114) Nagatani, T.; Saito, S.; Sato, M.; Yamada, M. **1.987**. Scanning Microscopy, 1, p. 901-909.
- (115) Nakagawa, S. **1.994**. Jeol News, 31E, p. 36.
- (116) NDT 1010. **1.994**. "Determinación del tamaño de grano". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (117) NDT 7003. **1.993**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en níquel.- Método mediante espectrometría de absorción atómica". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (118) NDT 7004. **1.996**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en manganeso.- Método mediante Espectrofotometría Visible". Rev. 2. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (119) NDT 7005. **1.994**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en fósforo.- Método mediante Espectrofotometría Visible". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (120) NDT 7006. **1.994**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en cobre.- Método mediante espectrometría de absorción atómica". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (121) NDT 7007. **1.994**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en cobalto.- Método mediante espectrometría de absorción atómica". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (122) NDT 7011. **1.994**. "Acero inoxidable. - Determinación de los contenidos de aluminio y molibdeno.- Método por espectrometría de plasma ICP". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (123) NDT 7012. **1.995**. "Acero inoxidable. - Determinación de arsénico.- Método por espectrometría de plasma ICP con generación de hidruros". Rev. 1. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (124) NDT 7013. **1.995**. "Acero inoxidable. - Determinación del contenido de boro total e insoluble.- Método por espectrometría de plasma ICP". Rev. 1. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.

- (125) NDT 7014. **1.995.** "Acero inoxidable. - Determinación del contenido en silicio.- Método mediante espectrofotometría Visible". Rev. 1. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (126) NDT 7016. **1.994.** "Acero inoxidable. - Determinación de los contenidos en tántalo, niobio, titanio y zirconio.- Método por espectrometría de plasma ICP". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (127) NDT 7017. **1.994.** "Acero inoxidable. - Determinación de los contenidos en plomo, estaño, antimonio y bismuto.- Método por espectrometría de emisión atómica ICP". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (128) NDT 7018. **1.995.** "Acero inoxidable. - Determinación de los contenidos en wolframio y vanadio.- Método por espectrometría de emisión atómica ICP". Rev. 1. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (129) NDT 7020. **1.994.** "Acero inoxidable. - Determinación de los contenidos de cromo, níquel, manganeso y molibdeno. Método por espectrometría de plasma ICP". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (130) NDT 8006. **1.995.** "Empleo del espectrómetro de FRX Philips modelo PW1600/10". Rev. 3. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (131) NDT 8007. **1.994.** "Empleo del espectrómetro de emisión en vacío ARL modelo 3460". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (132) NDT 8009. **1.994.** "Empleo del analizador automático de carbono y azufre LECO modelo CS-444". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (133) NDT 8011. **1.994.** "Empleo del analizador automático de oxígeno y nitrógeno LECO modelo TC-436". Rev. 0. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (134) NDT 8012. **1.995.** "Métodos de análisis de muestras en el Laboratorio de Acería". Rev. 3. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (135) NDT 8013. **1.994.** "Procedimiento para la verificación y exactitud en los equipos de análisis". Rev. 2. Norma de trabajo interna de ACERINOX S.A.
- (136) Newbury, D. E.; Fiori, C. E.; Marinenko, R. B.; Myklebust, R. L.; Swyt, C. R.; Bright, D. S. **1.990a.** Anal. Chem., 62, p. 1159A.
- (137) Newbury, D. E.; Fiori, C. E.; Marinenko, R. B.; Myklebust, R. L.; Swyt, C. R.; Bright, D. S. **1.990b.** Anal. Chem., 62, p. 1245A.
- (138) Newbury, D. E.; Myklebust, R. L. **1.991.** En "Microbeam Analysis-1991", D. G. Howitt, ed., San Francisco Press. San Francisco, p. 561.

- (139) Oatley, C. W.; Everhart, T. E. **1.957**. *J. Electron.*, 2, p. 568.
- (140) Oxford, **1.993**. "LINK ISIS Operation Manual". OXFORD Ltd.
- (141) Oxford, **1.996**. "Installation Protocol of the LINK ISIS Microanalysis System". OXFORD Ltd.
- (142) Pease, R. F. W. **1.963**. "Tesis Doctoral". Cambridge University.
- (143) Pease, R. F. W.; Nixon, W. C. **1.965**. *J. Phys. E.*, 42, p. 281.
- (144) Pawley, J. B. **1.988**. *Proc. Eur. Reg. Cong. on EM, Inst. Phys. Conf. Ser.* 93, 1, p. 233.
- (145) Pell, E. M. **1.960**. *J. Appl. Phys.*, 31, p. 291.
- (146) Philibert, J. **1.963**. "A Method for Calculating the Absorption Correction in Electron-Probe Microanalysis". *Proc. 3<sup>rd</sup> Intl. Symp. X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*. Stanford University, eds. H. H. Pattee, V. E. Cosslett and A. Engström, Academic. New York, p. 379-392.
- (147) Philibert, J.; Tixier, R. **1.968**. "Electron Penetration and the Atomic Number Correction in Electron Probe Microanalysis". *Brit. J. Appl. Phys.*, 1, p. 685.
- (148) Philibert, J.; Tixier, R. **1.969**. *Micron.*, 1, p. 174.
- (149) Poehn, Ch.; Wernisch, J.; Henke, W. **1.985**. *X-Ray Spectrometry*, 14, p. 120.
- (150) Pohl, D.; Jaksch, J. **1.996**. "Advances in Scanning Electron Microscopy". *Prakt. Metallogr.*, 33 (5), p. 235.
- (151) Pouchou, J. L.; Pichoir, F. **1.993**. "Electron Probe X-Ray Microanalysis Applied to Thin Surface and Stratified Specimens". *Physics of Generation and Detection of Signals used for Microcharacterization*. *Scan. Mic. Supp.* 7. ISBN 0892-953X. Ed. by G. Remond, R. H. H. Gibels, L. L. Levenson, R. Shimizu. Chicago, IL, USA, p. 167.
- (152) Pozsga, I. **1.995**. *Eur. Mic. and Anal.*, 35, p. 9.
- (153) Procop, M. **1.998**. *Eur. Mic. and Anal.*, 52, p. 9.
- (154) Ramsey, M. H.; Thompson, M.; Banerjee, E. K. **1.987**. *Anal. Proc.*, 24, p. 260.
- (155) Reed, S. J. B. **1.965**. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, p. 913.
- (156) Reed, S. J. B.; Ware, N. G. **1.973**. *X-Ray Spectrometry*, 2, p. 69.
- (157) Rickerby, D. G.; Thiot, J. F. **1.994**. *Mikrochim Acta*, 114/115, p. 421.

- (158) Ross, R. B. **1.980**. "Metallic Materials Specifications Handbook. Third Edition". ISBN 0-419-11360-6. Ed. by E.&F.N. Spon Ltd. New York, NY 10017.
- (159) Russ, J. C. **1.974**. "Proceeding of the 9th Annual Conference of the Electron Probe Society of America". Ottawa, Canadá, p. 22.
- (160) Russ, J. C. **1.974b**. Edax Editor, 3, p. 12.
- (161) Sánchez, R. **1.996**. Tratamientos termomecánicos en aceros y aleaciones resistentes a altas temperaturas. Comunicación privada.
- (162) Sánchez, R.; Botella, J.; Martos, J. L.; Fernández, F. **1.993**. "Properties of an Austenitic Stainless Steel with less than 2% Nickel." Proc. of the 1<sup>st</sup> European Steel Conference "Stainless Steel '93". ISBN 88-85298-15-X. Ed. Associazione Italiana de Metallurgia. Florencia, Italia, p. 2.231.
- (163) Sánchez-Rodríguez, R. **1.997**. "Optimización de la Deformabilidad en Caliente de un Acero Inoxidable Austeno-Ferrítico, mediante Simulación Termomecánica" **Eur 17838 – Propiedades y comportamiento en servicio**. Serie: Investigación Técnica Acero. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas. Luxemburgo. ISBN 92-828-1775-X.
- (164) Schwarzer, R. A. **1.997**. Eur. Mic. and Anal., 45, p. 13.
- (165) Smith, K. C. A. **1.956**. "Tesis Doctoral". Cambridge University.
- (166) Smith, K. C. A.; Oatley, C. W. **1.955**. Br. J. Appl. Phys., 6, p. 391.
- (167) Spiegel, M. R. **1.991**. Estadística. Seg. Edic. Ed. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A. Madrid. p. 133.
- (168) Swanson, L. W.; Gesley, M. A.; Davis, P. R. **1.981**. Surf. Sci., 107, p. 263.
- (169) Statham, P. J. **1.976**. J. Phys. E: Sci. Instr., p. 1023.
- (170) Statham, P. J. **1.977**. Anal. Chem., 49, p. 2149.
- (171) Statham, P. J. **1.983**. J. Mic., 130, p. 165-176.
- (172) Statham, P. J. **1.984**. J. Phys., 45, p. C2-175.
- (173) Takahashi, H.; Otsuki, M.; Okumura, T. **1.994**. Jeol News, 31E, p. 28.
- (174) Takashima, S. **1.994**. Jeol News, 31E, p. 33.
- (175) Thornley, R. F. M. **1.960**. "Tesis Doctoral". Cambridge University.
- (176) Troyon, M. **1.987**. J. Microsc. Spectrosc. Electron, 12, p. 431.

- (177) Tuggle, D. W.; Li, J. Z.; Swanson, L. W. **1.985**. *J. Micros.*, 140, p. 293.
- (178) Wells, O. C. **1.959**. *J. Electron. Control.*, 7, p. 373-376.
- (179) Wells, O. C. **1.960**. *Br. J. Appl. Phys.*, 11, p. 199.
- (180) Wernisch, J.; Poehn, Ch. **1.985**. *X-Ray Spectrometry*, 14, p. 43.
- (181) Wittry, D. B. **1.957**. "Tesis Doctoral". California Institute of Technology.
- (182) Wittry, D. B. **1.963**. ASTM STP 349, Philadelphia, Pennsylvania, p. 128.
- (183) Wong, W. **1.988**. "Geometry. Parameters of the Detector, Specimen & Column." *Microanalysis Analytical Course*. Kevex Corporation, Foster City, California.
- (184) Yakowitz, H. **1.968**. "The Electron Microanalyzer and Its Applications". Proc. of the Meeting Sponsored by the Nat. Sci. Foundation and the Jap. Soc. for the Promotion of Sci, Hawaii Conference.
- (185) Yakowitz, H.; Heinrich, K. F. J. **1.968**. "Quantitative Electron Probe Microanalysis: Absorption Correction Uncertainty". *Mikrochimica Acta*, 1, p. 182.
- (186) Yakowitz, H.; Myklebust, R. L.; Heinrich, K. F. J. **1.973**. "FRAME: An Online Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis". NBS Technical Note 796, Nat. Bour. Standards, Gaithersburg, MD.
- (187) Yacobi, B. G.; Holt, D. B. **1.990**. "Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids". Plenum Press, London.
- (188) Youden, W. J. **1.950**. "Misuse of average deviation". *Nat. Bour. Standards (U.S.)*. *Tech. News Bull.*, 34, p. 9.
- (189) Zapffe, C. A. **1.949**. "Stainless Steels". The American Society for Metals, Cleveland, Ohio.
- (190) Ziebold, T. O.; Ogilvie, R. E. **1.964**. *Anal. Chem.*, 36, p. 322.
- (191) Zworykin, V. K.; Hiller, J.; Snyder, R. L. **1.942**. *ASTM Bull.*, 117, p. 15.

