

Determinación de la distribución verdadera de radios de partículas esféricas en láminas metálicas observadas al microscopio electrónico de transmisión

J.R. Quiñones y M. Tanus, Departamento de Física de los Metales, Universidad de La Habana

N.J. Galeano, Departamento de Metales, Central Electronuclear de Juraguá, Cienfuegos

RESUMEN

Al estudiar la distribución de partículas según sus diámetros en una micrografía de microscopía electrónica de transmisión, la distribución obtenida en el plano de la placa no es real y se requiere realizar la corrección de los datos experimentales.

En este trabajo se justifica el hecho de que, con una fracción volumétrica baja, la corrección por intersección con los planos de las superficies de la muestra es la más importante, pudiéndose despreciar la debida al solapamiento de las partículas. Además se presenta un programa en lenguaje BASIC para una computadora personal que disminuye considerablemente la laboriosidad de los cálculos, así como la probabilidad de error.

ABSTRACT

When we study the distribution of particles according to their diameters, in a micrography of transmission electron microscopy, the obtained distribution on the plane of the photographic plate is not real, and it is necessary to carry out the correction of the experimental data.

In this paper, it is justified to say that with a low volume fraction of particles, correction due to the intersection of the particles with the planes of the surfaces of sample is most important, and it is possible to neglect the one due to the overlap of particles. Moreover, a program is presented in BASIC language for a personal computer, which considerably reduces the toilsomeness of calculations, as well as the probability of error.

INTRODUCCIÓN

La micrografía electrónica de transmisión obtenida de láminas delgadas de una muestra no es más que la proyección del volumen de la misma sobre el plano de la placa fotográfica. Este hecho conduce a que cuando se realice un conteo directo de partículas sobre la foto no se obtenga la distribución verdadera en la muestra y esto está determinado por dos causas fundamentales:

1. Que se cuenten como partículas pertenecientes a la muestra algunas que la intersectan pero cuyos centros no están dentro del volumen de la muestra. (Figura 1)
2. Que se dejen de contar como partículas de la muestra las más pequeñas que quedan solapadas por otras mayores. (Figura 2)

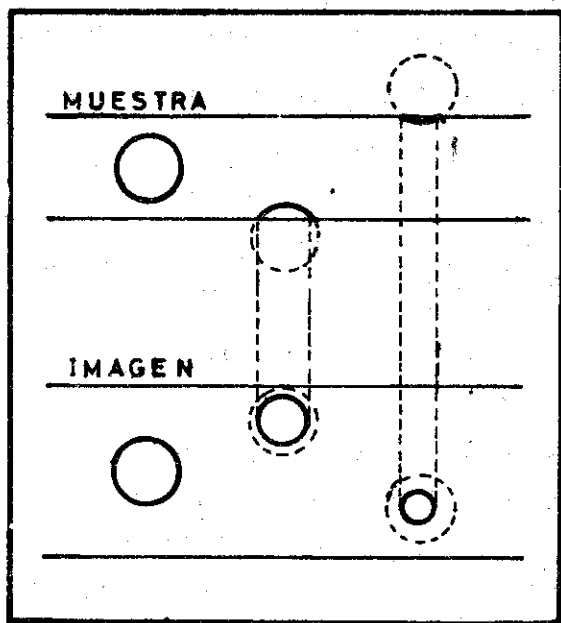


Figura 1. Partículas que intersectan la muestra pero cuyos centros están fuera de ella. Aparecen en la micrografía más partículas con radios pequeños que las que realmente hay en el volumen de la muestra.

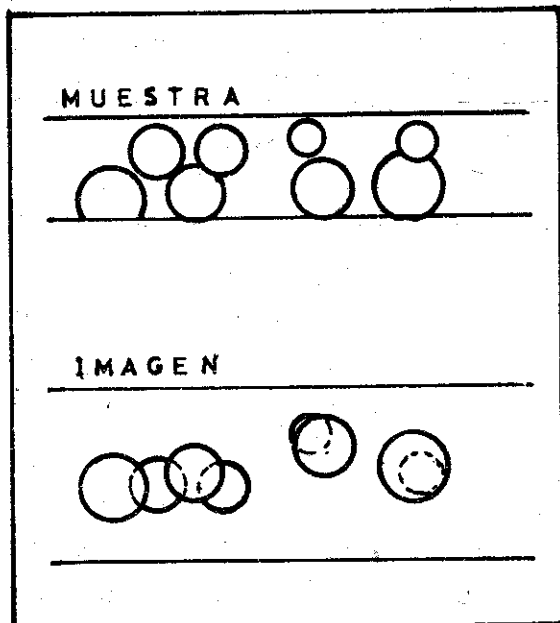


Figura 2. Las partículas mayores solapan las más pequeñas.

Por lo tanto, para obtener la distribución verdadera en el volumen de la muestra será necesario corregir el resultado obtenido del conteo directo en la micrografía. En lo que sigue llamaremos "corrección por intersección" al término relacionado con la primera causa de error y "corrección por solapamiento" al que se relaciona con la segunda.

MÉTODO DE CORRECCIÓN DE DISTRIBUCIONES

Para obtener la verdadera distribución de las partículas se utilizó el método desarrollado por Hilliard [1], que permite relacionar las propiedades de la imagen proyectada con las de las partículas en la muestra.

De acuerdo con este método, la distribución observada en la micrografía vendrá dada por la relación:

$$N(d) = E\bar{N}(d) + \mu(d) - M(d) \quad (1)$$

donde:

d - representa el diámetro de las partículas

$N(d)$ - es el número de partículas por unidad de área y de intervalo Δd entre d y $d \pm \Delta d/2$ en la micrografía

$\bar{N}(d)$ - es el número de partículas por unidad de volumen y de intervalo Δd entre d y $d \pm \Delta d/2$ en la muestra

E - representa el espesor de la muestra en la región de la micrografía

$\mu(d)$ - es el número de partículas por unidad de área y de intervalo Δd entre d y $d \pm \Delta d/2$ que son intersectadas y cuyos centros quedan fuera de la muestra (corrección por intersección)

$M(d)$ - es el número de partículas por unidad de área y de intervalo Δd entre d y $d \pm \Delta d/2$ que se pierden como consecuencia de que quedan solapadas por otras mayores (corrección por solapamiento).

Para la aplicación de este método las muestras se dividen en:

- Muestras gruesas: si cumplen con la relación $E/d \gg 1$.
- Muestras delgadas: si cumplen con la relación $E/d < 2$.

donde d es el diámetro medio de las partículas.

En el caso de muestras gruesas según Hilliard

$$N(d) = 1/E [N(d) - (1/E)N'(L)]_{L=d} + (\pi/4)N(d) \int_d^{\infty} (d^2 + \delta^2 + 2\alpha\delta d)N(\delta) d\delta \quad (2)$$

donde: $(1/E)N'(L) \approx \mu(d)$ (3)

y

$$\frac{1}{E} \left(\frac{\pi}{4} \right) N(d) \int_0^{\infty} (d^2 + \delta^2 + 2\alpha\delta d) N(\delta) d\delta = M(d) \quad (4)$$

Siendo L - longitud de la cuerda subtendida por cada partícula cortada por una recta trazada al azar sobre la micrografía

$N'(L)$ - número de partículas que subtienden cuerdas entre L y $L \pm \Delta L/2$ por unidad de longitud y de intervalo ΔL sobre la recta

α - parámetro que permite establecer un criterio de resolución en el solapamiento (figura 3).

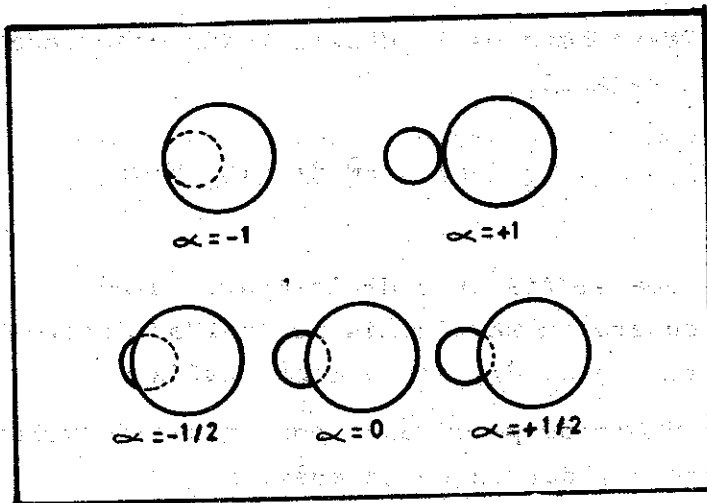


Figura 3. Convenio para la elección de α .

Para muestras delgadas, la corrección por solapamiento puede ser despreciada (ver figura 4) y entonces, la ecuación (1) queda:

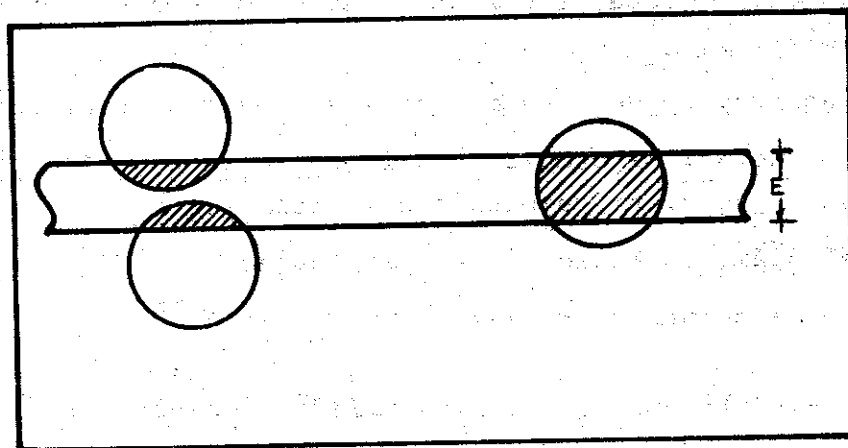


Figura 4. En las muestras delgadas la corrección por solapamiento puede ser despreciada.

$$N(d) = E\bar{N}(d) + \mu(d) \quad (5)$$

Según Hilliard está demostrado que:

$$\mu(d) = \int_d^{\infty} d(\delta^2 - d^2)^{-\frac{1}{2}} N(\delta) d\delta \quad (6)$$

Por tanto

$$N(d) = E\bar{N}(d) + \int_d^{\infty} d(\delta^2 + d^2)^{-\frac{1}{2}} N(\delta) d\delta \quad (7)$$

Estas son las expresiones del método de Hilliard que permiten obtener un estimado de la distribución de partículas en el volumen de la muestra según los diámetros de las mismas medidos en la micrografía.

MATERIAL UTILIZADO

Las muestras observadas al microscopio electrónico se obtuvieron de un acero aleado con 9,1 at.% Mn-4,7 at.% Si-2,5 at.% Ti.

En esta aleación aparece, durante las primeras etapas de revenido un precipitado constituido por partículas esféricas de un compuesto isomorfo del Fe₃Si el cual nuclea, crece y comienza a coalescer rápidamente. La temperatura a la cual se observó la evolución de esta aleación fue 520°C, durante 16, 32, 64, 256 y 1 024 horas de revenido.

Para todos los tiempos de revenido se pudo comprobar que la fracción volúmica del precipitado era menor que 1 %, o sea, que es baja en todos los tiempos de tratamiento.

CORRECCIÓN DE LOS HISTOGRAMAS

La corrección de los histogramas experimentales se realizó empleando el método de Hilliard anteriormente expuesto. Las muestras utilizadas tenían un espesor de 85 nm, que permitió clasificar las muestras de 16, 32 y 64 horas como muestras "gruesas" y las de 256 y 1 024 horas como muestras "delgadas" de acuerdo con el criterio propuesto.

El espesor de las láminas es un parámetro que intervino en la corrección de los histogramas; el error estimado para la medición del mismo fue de un 25 % por esta razón se realizaron cálculos variando el espesor entre 70 y 115 nm dando como resultado que la influencia de la variación de este parámetro en las correcciones es prácticamente despreciable dentro del error considerado.

MUESTRAS GRUESAS

Para la corrección de los histogramas de muestras gruesas se tomó la expresión (2), para la cual se utilizó como criterio de resolución $\alpha=0$; por lo tanto:

$$\bar{N}(d) = 1/E [N(d) - (1/E)N'(d) + (\pi/4)N(d) \int_d^{\infty} (d^2 + \delta^2)N(\delta)d\delta] \quad (8)$$

En su aplicación se utilizó la expresión:

$$\bar{N}(d) = 1/E [N(d) - (1/E)N'(d) + (\pi/4)N(d) \sum_{d_j=d}^{d_{Max}} (d^2 + d_j^2)N(d_j\Delta d)] \quad (9)$$

y se pudo comprobar que el término relacionado con el solapamiento tiene una contribución despreciable para todos los tiempos de revenido.

Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta la baja fracción volúmica que caracteriza las muestras en cuestión. Por un lado, la corrección por intersección es proporcional a la probabilidad de que un plano intersekte a las partículas de la muestra, mientras por el otro, el término de solapamiento lo es a la probabilidad de intersección entre el área de dos partículas proyectadas sobre la micrografía; por lo tanto, si la fracción volúmica precipitada es baja, la corrección por solapamiento es despreciable sobre la de intersección ya que es más probable que un plano intersekte varias partículas dispersas a que se encuentren dos o más en la misma vertical.

Así, para las muestras gruesas se encontró que la distribución corregida vendrá dada por:

$$\bar{N}(d) = 1/E [N(d) - (1/E)N'(d)] \quad (10)$$

MUESTRAS DELGADAS

Para muestras delgadas la corrección por solapamiento puede ser despreciada en cualquier caso y la relación para la distribución de partículas corregida viene dada por la ecuación (7).

Con $E=0$ esta expresión se reduce a la de una sección bidimensional para la cual Sheild [2] ha dado un método de solución para $\bar{N}(d)$. El método consiste en dividir la distribución observada $N(d)$ en n intervalos de clase con ancho Δd . El número de intersecciones circulares, $N(d_{Max})\Delta d$ en el intervalo más alto, caracterizado por el diámetro máximo d_{Max} se supone que proviene de las esferas con $d=d_{Max}$. Por lo tanto:

$$N(d_{Max})\Delta d = (1/d_{Max})N(d_{Max})\Delta d$$

Los números de círculos de intersección calculados debido a las esferas de diámetro d_{Max} se sustraen de los restantes $n-1$ intervalos de la distribución $N_1(d)$ observada en cada uno; se repite el proceso en el intervalo $n-1$ y así sucesivamente hasta que todos los intervalos han sido corregidos.

Un proceso similar se puede seguir para dar solución a la ecuación (7) si el factor $1/d$ se sustituye por $1/(E+d)$; así para el intervalo más alto,

$$\bar{N}(d_{\text{Max}})\Delta d = N(d_{\text{Max}})\Delta d / (E + d_{\text{Max}})$$

Similarmente, el número de partículas que se sustraen de los intervalos más bajos se multiplican primero por el factor

$$1/(E + d_i)$$

Por lo tanto, para el intervalo i -ésimo:

$$N(d_i) = N(d_i) / (E + d_i) - [d_i / (E + d_i)] \sum_{j=i-1}^n (d_j^2 - d_i^2)^{-\frac{1}{2}} N(d_j) \Delta d$$

El cálculo de la distribución corregida por este método aproximado es muy laborioso por lo que se desarrolló un programa de cálculo para su ejecución en el lenguaje BASIC para la computadora personal SHARP PC-1500.

PROGRAMA DE CORRECCIÓN POR INTERSECCIÓN

En la figura 5 se muestra un diagrama del programa elaborado.

Este programa se puede emplear en la corrección del número de histogramas que se desee, cuyos datos se entregan de modo sucesivo, bien sea por el teclado o grabados en cinta magnética. Los datos necesarios son los siguientes:

- T\$ - Temperatura de revenido (Kelvin o grados Celsius).
- H - Número total de histogramas.
- T - Número total de partículas.
- A - Área de la foto analizada (nm).
- D - Ancho del intervalo de diámetros (nm).
- E - Espesor de la muestra (en nm).
- N - Número de intervalos en que se dividió la distribución observada.
- R - Radio medio de las partículas (nm).
- P(I) - Número de partículas observadas en el intervalo i -ésimo.
- W(I) - Diámetro límite superior del intervalo i -ésimo (nm).

La entrada de estos últimos datos se realiza en orden decreciente de los diámetros.

En los resultados impresos:

- C(I) - Número de partículas corregido en el intervalo i -ésimo
- G(I) - Frecuencia observada
- F(I) - Frecuencia corregida
- $r/\bar{r} = R(I)$ - Radio reducido con respecto al radio medio

Las tablas 1 y 2 muestran respectivamente los resultados obtenidos en la corrida de este programa para 256 y 1 024 horas de revenido a 520°C.

HISTOGRAMA 256 h

Tabla 1.

Datos y resultados de la corrección por intersección para 256 horas de revenido

Temp. Revenido: 520 °C

$A = 4.7 \times 10^7$

$E = 850$

$T = 2.63 \times 10^2$

$D = 4.6$

$N = 17$

$R = 23$

r/r_m	W(I)	P(I)	C(I)	G(I)	F(I)
2.0	92.00	2	1	0.00760	0.00746
1.9	87.40	2	1	0.00760	0.00746
1.8	82.80	1	0	0.00380	0.00000
1.7	78.20	8	4	0.03041	0.02985
1.6	73.60	6	3	0.02201	0.02238
1.5	69.00	10	5	0.03802	0.03731
1.4	64.40	23	12	0.08745	0.08955
1.3	59.80	21	11	0.07984	0.08208
1.2	55.20	18	9	0.07224	0.06716
1.1	50.60	17	8	0.06463	0.05970
1.0	46.00	49	29	0.18631	0.21641
0.9	41.40	46	27	0.17490	0.20149
0.8	36.80	16	6	0.06083	0.04477
0.7	32.20	20	10	0.07604	0.07462
0.6	27.60	15	7	0.05703	0.05223
0.5	23.00	6	1	0.02281	0.00746
0.4	18.40	2	0	0.07600	0.00000

Tabla 2. Datos y resultados de la corrección por intersección para 1 024 horas de revenido

HISTOGRAMA 1024 h

Temp. Revenido 520 °C

$A=4.0 \times 10^7$

$E=850$

$T=3.01 \times 10^2$

$D=4.94$

$N=15$

$R=24.7$

r/r_m	W(I)	P(I)	C(I)	G(I)	F(I)
2.0	98.80	1	0	0.00332	0.00000
1.9	93.86	0	0	0.00000	0.00000
1.8	88.92	2	1	0.00664	0.0065
1.7	83.98	0	0	0.00000	0.00000
1.6	79.04	4	2	0.01328	0.01307
1.5	74.10	16	8	0.05315	0.05228
1.4	69.16	14	7	0.04651	0.04575
1.3	64.22	22	11	0.07308	0.07189
1.2	59.28	28	15	0.09302	0.09803
1.1	54.34	57	32	0.18936	0.20915
1.0	49.40	49	26	0.16279	0.16993
0.9	44.46	41	21	0.13621	0.13725
0.8	39.52	42	23	0.13953	0.15032
0.7	34.58	15	5	0.04983	0.03267
0.6	29.64	10	2	0.03322	0.01307

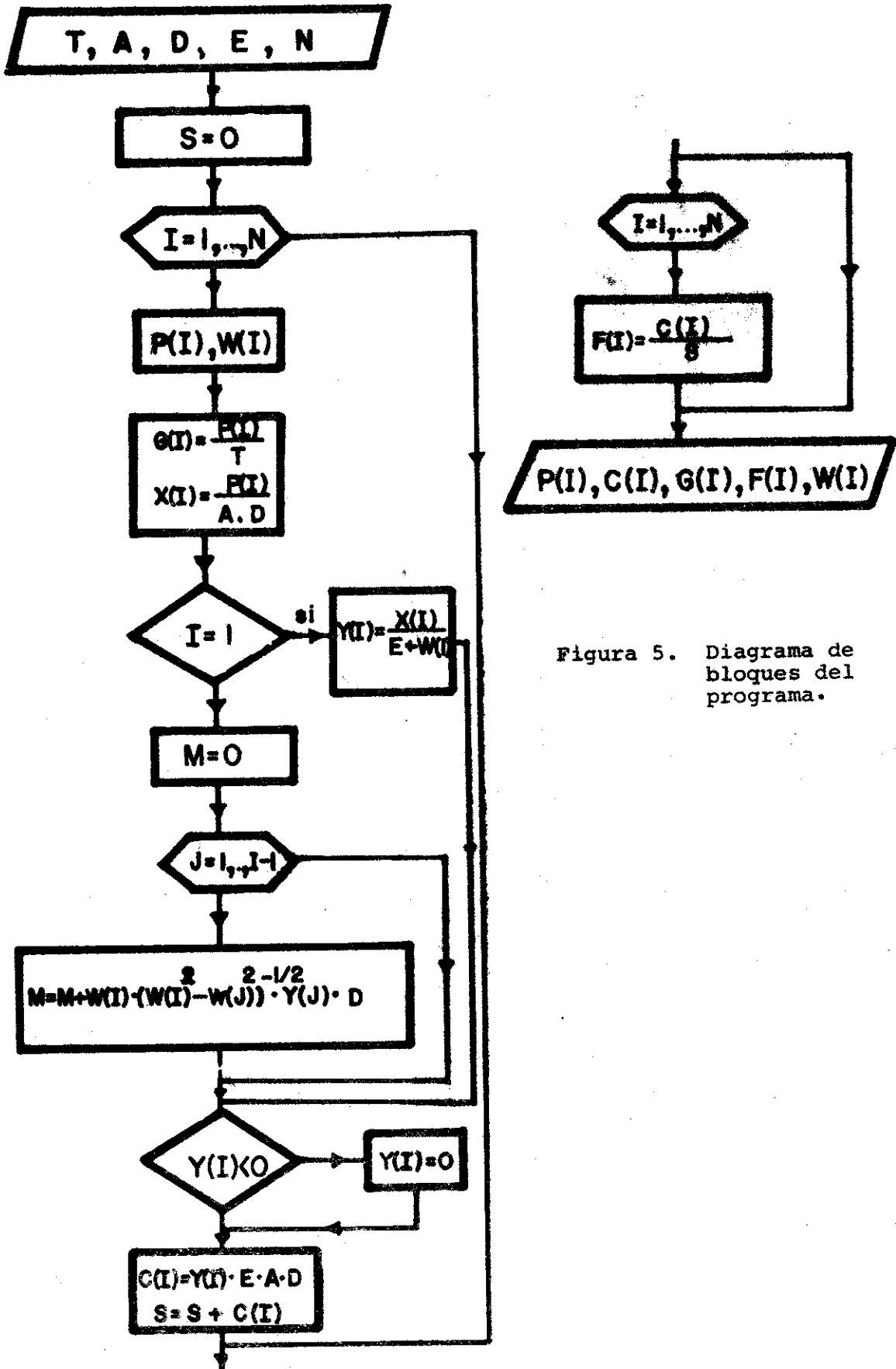


Figura 5. Diagrama de bloques del programa.

Las figuras 6 y 7 muestran los histogramas (sin corregir y corregidos) para los tiempos de revenido de 256 y 1 024 horas a 520°C respectivamente. Las ordenadas corresponden a las frecuencias y las abscisas al radio reducido en una escala adecuada al caso.

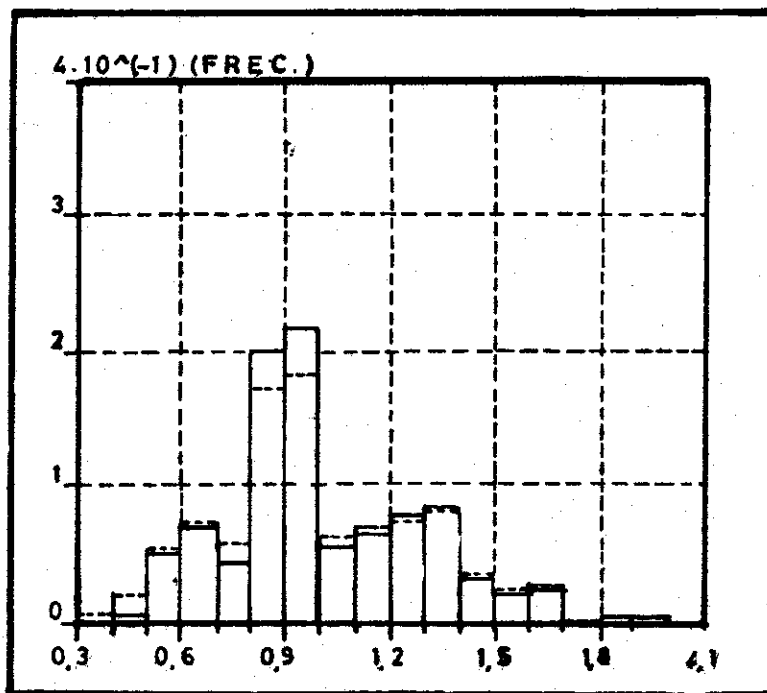


Figura 6. Histogramas correspondientes a las distribuciones observada y verdadera para 256 horas de revenido

————— corregida - - - - - observada

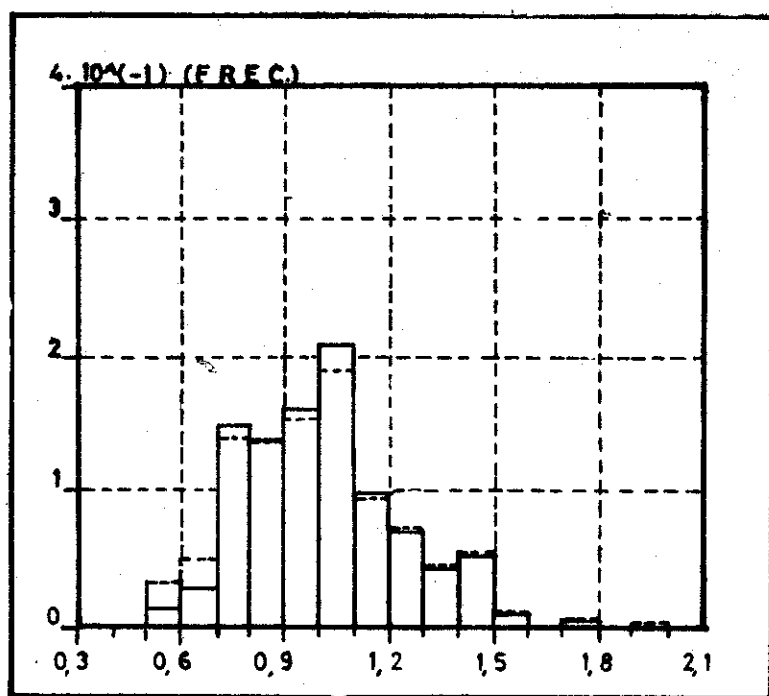


Figura 7. Histogramas correspondientes a las distribuciones observada y verdadera para 1 024 horas de revenido

————— corregida - - - - - observada

CONCLUSIONES

1. En el caso de las distribuciones de partículas en muestras gruesas donde la fracción volúmica es pequeña, la contribución de la corrección por solapamiento es despreciable frente a la corrección por intersección, tal como ocurre en las muestras delgadas. Por lo tanto, para fracciones volúmicas bajas sólo es necesario la corrección por intersección.
2. Por su parte, la contribución del término de corrección por intersección se hace más importante para los intervalos asociados a los diámetros menores.
3. El programa desarrollado permite obtener, si se desea, una gráfica de los histogramas observado y corregido, conjuntamente, además del listado de los valores de frecuencia asociados a cada intervalo para ambos.
4. Teniendo en cuenta la importancia de la corrección por intersección para baja fracción volúmica y que esta requiere de un cálculo regresivo laborioso se recomienda el uso del programa elaborado a fin de trabajar con distribuciones verdaderas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hilliard, J.E.

Trans. of the Metall. Soc. of AIME, Vol. 224, oct. 1962.

2. Shield, E.

Statistische Gefügeuntersuchun, I, Z. Metallk, Vol. 27, 1935, pp. 199-208.