

ANALISIS DE ALEACIONES FERROSAS
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X *

Dr. Claudio L. Miniussi **

Tco. Qco. Jorge Meda

Tco. Qco. Raúl Pérez

SERIE II, N° 376

- * Trabajo presentado al XIII Congreso Latinoamericano de Química, Lima Perú, octubre de 1978.
- ** Jefe del Departamento Análisis Químico y Ensayo. Fisicoquímico de Materiales del LEMIT.

INTRODUCCION

Si bien la técnica de análisis de aceros por fluorescencia de rayos X permite la realización de los mismos en un tiempo relativamente corto, la muestra a ensayar debe reunir ciertas condiciones especiales en lo que se refiere a su forma, tamaño y superficie (probetas de forma cilíndrica, con un diámetro determinado y una superficie de un bien definido grado de pulido). Esto hace imposible el uso de esta técnica analítica en muestras de las cuales no se puede extraer las probetas adecuadas por maquinado, o en aquellos casos en que el análisis debe ser no destructivo.

Muy a menudo se presenta el problema de conocer la composición química de piezas o maquinarias que no pueden ser trasladadas ni destruidas o menos aún maquinadas para la extracción de la probeta, pero que presentan una superficie de la cual por un tratamiento químico o electroquímico, pueden transferir sus componentes bajo la forma de iones o compuestos químicos a un soporte que posteriormente es analizado a fin de conocer los componentes incorporados en forma cualitativa y aun cuantitativa.

La técnica que se estudia en el presente trabajo combina la disolución anódica de la muestra problema con el análisis por fluorescencia de rayos X, transfiriendo los elementos de la muestra a un soporte de celulosa (papel de filtro de uso analítico) el que posteriormente es llevado a un espectrómetro de rayos X.

Este procedimiento correspondería al grupo de métodos analíticos basados en la dilución de matriz, en los cuales el conocimiento de los coeficientes de absorción permite corregir los efectos de exaltación y depresión mutua. Los algoritmos aplicables en estos casos generales (1) no fueron aplicados en este caso particular como así tampoco las ecuaciones descriptas en los métodos de corrección matemática de los efectos de matriz de Sherman (2), Marty (3) y Traill y Lachance (4) por considerar que el método que se propone si bien es un método de corrección matemática de los efectos de matriz mediante la introducción de coeficientes de corrección, es de una aplicación y resolución más simple que los mencionados.

La validez del procedimiento se basa en la suposición de que los componentes del material transferido al soporte mantengan la composición porcentual relativa que tenía la muestra o pieza original, lógicamente diluidos en el soporte. Los resultados obtenidos se apartarán de los reales en la medida en que esta suposición no se cumpla, pero de todas maneras el conocimiento aproximado de la composición química de un material será lo suficientemente útil para su clasificación de acuerdo a normas, siempre y cuando los apar-

tamientos de los valores obtenidos en el análisis, no superen las diferencias de límites establecidas en las respectivas normas de clasificación y como estos son suficientemente amplios, la técnica que se estudia resultará de suma utilidad práctica cuando no se pueda realizar un análisis químico más exacto por vía húmeda o por otra técnica instrumental por las razones antes mencionadas.

FUNDAMENTO

Consiste en disolver anódicamente una porción superficial de la pieza a analizar, mediante el pasaje de una corriente eléctrica a través de un papel de filtro embebido en un electrolito adecuado, colocado sobre el material a disolver, el cual actúa como ánodo.

Los cationes que pasan en solución al electrolito quedan retenidos en el soporte celulósico, el cual se deja secar a temperatura ambiente. Sobre este papel de filtro se efectúan las medidas de intensidad de radiación de fluorescencia originadas mediante la excitación con radiación X.

El papel de filtro con los elementos retenidos se puede considerar como una solución diluida, que tiene una composición relativa de elementos disueltos igual a la composición relativa del material a analizar.

Además no debemos esperar grandes efectos de matriz por estar el soporte diluyente fundamentalmente constituido por elementos livianos (C, H, O) y por efecto de la misma dilución en el soporte.

Todo esto nos permite suponer que la relación de concentración de los elementos existentes tomados de a pares es proporcional a la relación de las intensidades de estos mismos elementos, es decir que para una muestra constituida por a, b, c,....., i elementos se cumple:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{I_a}{I_b} \quad K_{ab} \quad (1)$$

.....

.....

$$\frac{C_a}{C_i} = \frac{I_a}{I_i} \quad K_{ai}$$

Por otra parte, en la muestra original se cumple:

$$A + B + C + \dots + I = 100$$

siendo A, B, C,, I los porcentos de cada elemento.

Si se traslada al soporte de papel estos elementos conservando la misma relación de composición que en la muestra original, podemos escribir:

$$Ca + Cb + Cc + \dots + Ci = 1 \quad (2)$$

para lo cual:

$$A = 100 \cdot Ca, \text{ etc.}$$

El valor de C_i de un elemento i puede calcularse en base al siguiente razonamiento:

Dividiendo la expresión (2) por C_i tenemos:

$$\frac{Ca}{C_i} + \frac{Cb}{C_i} + \frac{Cd}{C_i} + \dots + \frac{C_i}{C_i} = \frac{1}{C_i}$$

Introduciendo la (1) para cada uno de los términos:

$$\frac{I_a}{I_i} K_{ai} + \frac{I_b}{I_i} K_{bi} + \dots + \frac{I_i}{I_i} = \frac{1}{C_i}$$

$$C_i = \frac{I_i}{I_i + I_a K_{ai} + I_b K_{bi} + \dots}$$

o bien

$$C_i = \frac{I_i}{I_i + \sum I_j K_{ji}} \quad (3)$$

donde $I_j K_{ji}$ corresponde a los elementos que forman la matriz pesada.

La expresión (3) es la utilizada para el cálculo de las concentraciones en función de las intensidades de todos los elementos que constituyen la matriz pesada (no se tiene en cuenta los elementos,

T A B L A I

| MUESTRA N.B.S. N° | ELEMENTO | INTENSIDAD c/s | CONC. RX % | CONC. REAL % | DIFERENCIA |
|-------------------------|----------|-------------------|---------------|-----------------|------------|
| 836 | Mo | 1 106 | 3,201 | 2,8 | - 0,402 |
| 837 | Mo | 413 | 1,706 | 1,5 | - 0,207 |
| 838 | Mo | 2 464 | 8,603 | 8,26 | - 0,344 |
| 839 | Mo | 1 348 | 4 | 4,61 | 0,609 |
| 840 | Mo | 9 | 0,049 | 0,07 | 0,02 |
| 845 | Mo | 507 | 1,734 | 0,92 | - 0,815 |
| 846 | Mo | 129 | 0,599 | 0,43 | - 0,17 |
| 848 | Mo | 144 | 0,524 | 0,33 | - 0,195 |
| 849 | Mo | 59 | 0,193 | 0,15 | - 0,044 |
| 850 | Mo | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 836 | Cu | 1 665 | 0,128 | 0,075 | - 0,054 |
| 838 | Cu | 1 758 | 0,156 | 0,17 | 0,013 |
| 839 | Cu | 1 551 | 0,121 | 0,12 | - 0,002 |
| 840 | Cu | 1 799 | 0,267 | 0,059 | - 0,209 |
| 845 | Cu | 1 709 | 0,161 | 0,065 | - 0,097 |
| 846 | Cu | 1 792 | 0,236 | 0,19 | - 0,047 |
| 847 | Cu | 1 750 | 0,498 | 0,19 | - 0,309 |
| 848 | Cu | 1 722 | 0,172 | 0,16 | - 0,013 |
| 849 | Cu | 1 769 | 0,158 | 0,21 | 0,051 |
| 850 | Cu | 1 901 | 0,191 | 0,36 | 0,168 |
| 845 | Ni | 1 317 | 1,246 | 0,28 | - 0,967 |
| 846 | Ni | 8 917 | 10,963 | 9,11 | - 1,854 |
| 847 | Ni | 6 512 | 16,508 | 13,26 | - 3,249 |
| 848 | Ni | 1 555 | 1,548 | 0,52 | - 1,029 |
| 849 | Ni | 8 250 | 7,09 | 6,62 | - 0,471 |
| 850 | Ni | 27 043 | 23,394 | 24,8 | 1,405 |
| 836 | Mn | 227 | 0,193 | 0,21 | 0,016 |
| 837 | Mn | 435 | 0,53 | 0,48 | - 0,051 |
| 838 | Mn | 230 | 0,239 | 0,2 | - 0,04 |
| 839 | Mn | 249 | 0,217 | 0,18 | - 0,038 |
| 840 | Mn | 145 | 0,231 | 0,15 | - 0,082 |
| 845 | Mn | 809 | 0,814 | 0,77 | - 0,045 |
| 846 | Mn | 465 | 0,644 | 0,53 | - 0,115 |
| 847 | Mn | 137 | 0,405 | 0,23 | - 0,176 |
| 848 | Mn | 1 999 | 2,13 | 2,13 | - 0,001 |
| 849 | Mn | 1 756 | 1,692 | 1,63 | - 0,063 |
| 836 | Cr | 5 629 | 6,02 | 6,02 | - 0,001 |
| 837 | Cr | 5 168 | 7,87 | 7,79 | - 0,081 |
| 838 | Cr | 3 624 | 4,691 | 4,66 | - 0,032 |

T A B L A I (continuación)

| MUESTRA N.B.S N° | ELEMENTO | INTENSIDAD c/s | CONC.RX % | CONC.REAL % | DIFERENCIA |
|------------------------|----------|-------------------|--------------|----------------|------------|
| 839 | Cr | 2 530 | 2,787 | 2,72 | - 0,068 |
| 840 | Cr | 874 | 1,766 | 2,12 | 0,353 |
| 845 | Cr | 11 763 | 14,667 | 13,31 | - 1,358 |
| 846 | Cr | 12 119 | 20,802 | 18,35 | - 2,453 |
| 847 | Cr | 6 915 | 25,325 | 23,72 | - 1,606 |
| 848 | Cr | 7 790 | 10,377 | 9,09 | - 1,288 |
| 849 | Cr | 5 444 | 6,586 | 5,48 | - 1,107 |
| 850 | Cr | 3 272 | 4,572 | 2,99 | - 1,583 |
| 837 | Co | 2 928 | 2,826 | 2,9 | 0,073 |
| 838 | Co | 5 407 | 4,589 | 4,9 | 0,31 |
| 839 | Co | 10 056 | 7,293 | 7,8 | 0,506 |
| 840 | Co | 9 151 | 13,465 | 11,8 | - 1,666 |
| 836 | V | 366 | 1,058 | 0,63 | - 0,429 |
| 837 | V | 1 044 | 4,262 | 3,04 | - 1,223 |
| 838 | V | 526 | 1,917 | 1,17 | - 0,748 |
| 839 | V | 683 | 1,992 | 1,5 | - 0,493 |
| 840 | V | 66 | 0,345 | 2,11 | 1,764 |
| 846 | V | 17 | 0,076 | 0,03 | - 0,047 |
| 847 | V | 10 | 0,091 | 0,03 | - 0,062 |
| 848 | V | 21 | 0,078 | 0,02 | - 0,059 |
| 849 | V | 13 | 0,04 | 0,01 | - 0,031 |
| 850 | V | 9 | 0,026 | 0,006 | - 0,021 |
| 836 | W | 1 829 | 21,363 | 9,7 | - 11,664 |
| 837 | W | 412 | 7,127 | 2,8 | - 4,328 |
| 838 | W | 250 | 3,921 | 1,7 | - 2,222 |
| 839 | W | 869 | 10,598 | 5,7 | - 4,899 |
| 840 | W | 124 | 2,82 | 13 | 10,179 |

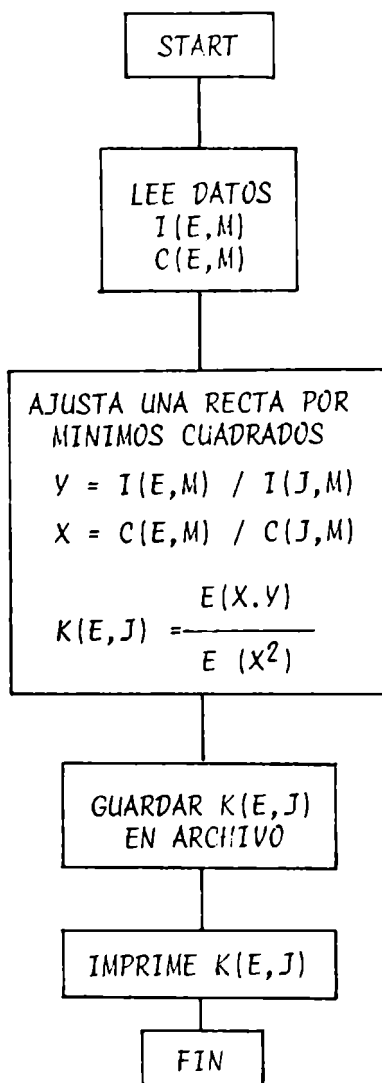


Figura 1

que forman la matriz liviana: carbono, hidrógeno y oxígeno de la celulosa del papel de filtro).

PARTE EXPERIMENTAL

El dispositivo usado para la transferencia electrolítica de los componentes del acero al soporte, consiste simplemente en un electrodo de aluminio que funciona como cátodo, y el material problema como ánodo, interponiendo entre ellos un círculo de papel de filtro de 30 mm de diámetro embebido con una solución electrolítica de cloruro de sodio al 10 %, en acidez clorhídrica 0,01 N y 1 % de agua oxigenada de 100 volúmenes.

Se utilizaron como muestra, placas de aceros patrones del N. B.S., y antes de cada operación se procedió a un pulido de la cara que funciona como cátodo. Para la disolución se aplicó una diferencia de potencial de 3 voltios durante 1 minuto. Se retiró el papel así preparado el que se dejó secar a temperatura ambiente suspendido de un hilo de nylon.

Las intensidades de la radiación de fluorescencia de rayos X fueron medidas en un espectrómetro Philips 1410 usando un tubo con ánodo de tungsteno para excitar el Cr y el Mo, y un tubo con ánodo de cromo para el Fe, Ni, W, Cu, V, Co y Mn.

Para el cálculo de las constantes se utilizó un sistema programable "6060 Olivetti".

Las intensidades leídas se archivan en "Files" como $I(E,M)$ y como $C(E,M)$, variables intensidad de la radiación X y concentración, respectivamente, donde el índice E de la variable representa al elemento que se quiere determinar, y M al N° de orden de una serie de muestras. El programa de cálculo de las constantes, cuyo diagrama de bloque se muestra en la figura 1, calcula por mínimos cuadrados la pendiente que corresponde a la recta que pasa por el origen y que representa la constante K de la ecuación (1). Esta constante corresponde a la corrección de la influencia del elemento (j) en la determinación del elemento (i). Los valores así obtenidos son archivados en un "File" para su uso. Pueden también listarse esos valores mediante una sentencia "Print".

En la figura 2 puede observarse el diagrama de bloques para el cálculo de las concentraciones por fluorescencia de rayos X, utilizando las constantes calculadas, en función de las intensidades medidas.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla I.

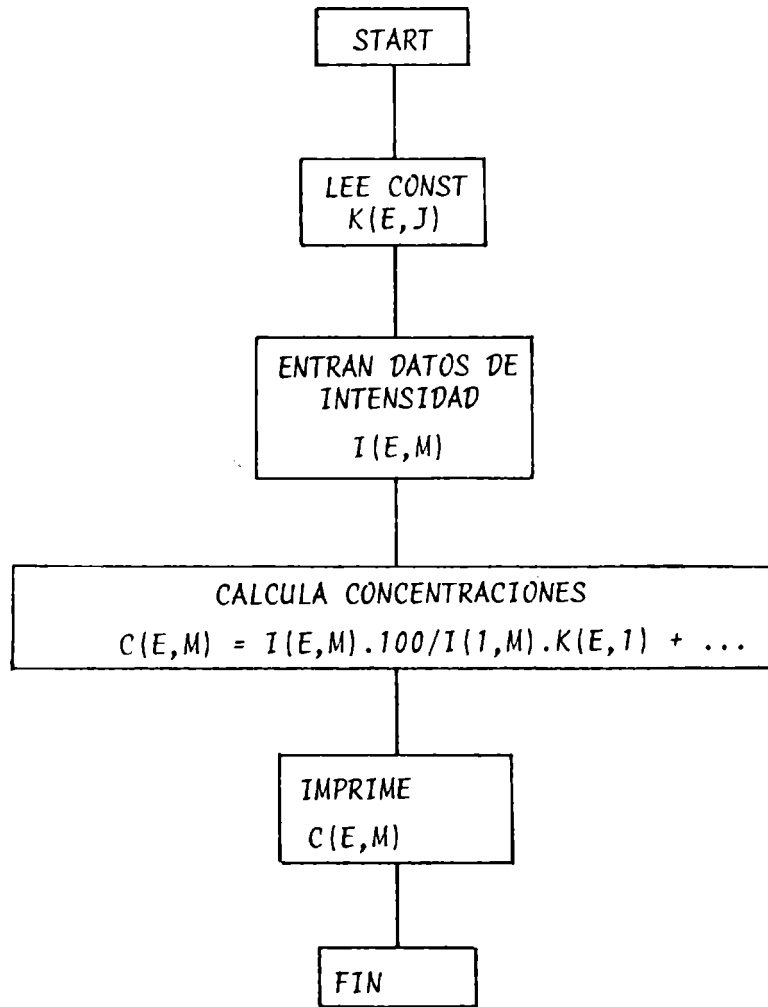


Figura 2

T A B L A II

| MUESTRA N.B.S. Nº | ELEMENTO | INTENSIDAD c/s | CONC. RX % | CONC. REAL % | DIFERENCIA |
|-------------------------|----------|-------------------|---------------|-----------------|------------|
| 50 | Mo | 92,7 | 0,361 | 0,4 | 0,038 |
| 106 | Mo | 67,75 | 0,201 | 0,203 | 0,002 |
| 107 | Mo | 396,75 | 0,761 | 0,75 | - 0,012 |
| 111 | Mo | 137,45 | 0,254 | 0,255 | 0,001 |
| 132 | Mo | 1 950,65 | 4,536 | 4,51 | - 0,027 |
| 153 | Mo | 2 192,15 | 9,428 | 8,85 | - 0,579 |
| 50 | Cu | 209,65 | 0,231 | 0,11 | - 0,122 |
| 106 | Cu | 171,1 | 0,148 | 0,156 | 0,007 |
| 107 | Cu | 303,7 | 0,169 | 0,235 | 0,65 |
| 111 | Cu | 52 | 0,027 | 0,028 | 0,001 |
| 126 | Cu | 183 | 0,087 | 0,092 | 0,004 |
| 132 | Cu | 175,35 | 0,118 | 0,12 | 0,001 |
| 153 | Cu | 89,3 | 0,115 | 0,094 | - 0,022 |
| 50 | Ni | 88,65 | 0,142 | 0,09 | - 0,053 |
| 106 | Ni | 227,7 | 0,309 | 0,277 | - 0,033 |
| 107 | Ni | 2 565,1 | 2,241 | 2,12 | - 0,122 |
| 111 | Ni | 2 063,6 | 1,746 | 1,81 | 0,063 |
| 126 | Ni | 47 220,5 | 35,515 | 35,89 | 0,375 |
| 132 | Ni | 164,5 | 0,167 | 0,137 | - 0,031 |
| 153 | Ni | 144,8 | 0,275 | 0,168 | - 0,108 |
| 50 | Mn | 431 | 0,248 | 0,325 | 0,076 |
| 106 | Mn | 938,7 | 0,397 | 0,546 | 0,148 |
| 107 | Mn | 2 113,6 | 0,579 | 0,51 | - 0,07 |
| 111 | Mn | 2 501,85 | 0,66 | 0,706 | 0,045 |
| 126 | Mn | 1 454,3 | 0,405 | 0,414 | 0,008 |
| 132 | Mn | 860,95 | 0,289 | 0,27 | - 0,02 |
| 153 | Mn | 250,3 | 0,156 | 0,192 | 0,035 |
| 50 | Cr | 6 456,4 | 3,82 | 4,08 | 0,259 |
| 106 | Cr | 3 267,4 | 1,488 | 1,15 | - 0,339 |
| 107 | Cr | 2 800,3 | 0,827 | 0,56 | - 0,268 |
| 111 | Cr | 505,7 | 0,144 | 0,07 | - 0,075 |
| 126 | Cr | 225,5 | 0,065 | 0,054 | - 0,012 |
| 132 | Cr | 12 539,4 | 4,471 | 4,21 | - 0,262 |
| 153 | Cr | 5 987,7 | 4,086 | 3,72 | - 0,367 |
| 126 | Co | 1 267,85 | 0,365 | 0,3 | - 0,066 |
| 153 | Co | 13 636,6 | 8,358 | 8,47 | 0,111 |

T A B L A II (continuación)

| MUESTRA N.B.S. N° | ELEMENTO | INTENSIDAD c/s | CONC.RX % | CONC.REAL % | DIFERENCIA |
|-------------------------|----------|-------------------|--------------|----------------|------------|
| 50 | V | 1 081,75 | 1,052 | 1,02 | - 0,033 |
| 132 | V | 2 148,55 | 1,258 | 1,94 | 0,681 |
| 153 | V | 2 378,25 | 2,299 | 2,06 | - 0,24 |
| 50 | W | 6 087,6 | 18,257 | 18,05 | - 0,208 |
| 132 | W | 3 103,7 | 5,546 | 6,2 | 0,653 |
| 153 | W | 589,35 | 1,859 | 1,76 | - 0,1 |

Aplicando estos mismos conceptos se practicaron determinaciones semicuantitativas de los constituyentes de aleaciones ferrosas en virutas de muestras estándar del N.B.S., utilizando el mismo equipo de rayos X y los mismos programas para el cálculo de las nuevas constantes y de las concentraciones.

Los resultados de estos ensayos semicuantitativos figuran en la tabla II.

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Se dispone de una técnica para el análisis semicuantitativo de aleaciones ferrosas por un procedimiento no destructivo que permite clasificar una muestra problema.

Esta técnica no sólo es aplicable a muestras obtenidas por disolución anódica sino también a muestras en virutas, donde los valores obtenidos se aproximan más a los valores reales (tomando como tales a los que figuran en los certificados de N.B.S), que los obtenidos en la técnica que aplica la disolución anódica.

Las constantes que se utilizan en el cálculo no son las mismas para las diferentes técnicas utilizadas, ya que cuando se emplea la

disolución anódica, en las constantes están involucrados todos los factores que acondicionan dicho proceso, incluso la composición química, la cual evidentemente influye en la disolución. Tal es el caso en la determinación de tungsteno (tabla I), donde los resultados no son aceptables. Se puede explicar este comportamiento diferente, debido a la poca solubilidad del compuesto que se forma en el ataque de la muestra y no difunde en el soporte aumentando su concentración superficial.

Mientras que en el caso de las muestras en virutas, el factor involucrado en las constantes es el tamaño de las mismas. Dentro de cada muestra existe una buena reproducción de resultados, incluso en el caso de la determinación de tungsteno, donde los valores son aceptables.

Otra causa de la dispersión de los errores es probablemente debida a que para el cálculo de las constantes se ha tomado una serie de muestras muy heterogéneas en cuanto a su composición química, donde los componentes aleados varían en ámbitos grandes de concentración.

BIBLIOGRAFIA

1. Eugene P. Bertin.- Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, p. 617 (1975).
2. Sherman J.- Correlation Between Fluorescent X-Ray Intensity and Chemical Composition. Amer. Soc. Test Mater. Spec. Tech. Publ. STP 157, 27-33 (1954).
3. Marti W.- Determination of the interelement effect in the X ray fluorescence. Analysis of Steel, Spectrochim, Acta 18, 14999-1504 (1962).
4. Lachance G. R. and Traill R. S.- A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. I. Method, Can Spectrosc., 11 (2), 43-48 (1932).