

ESTUDIO DE UNA TECNICA QUE APLICA LA ESPECTROMETRIA  
DE RAYOS X AL ANALISIS DE ALEACIONES DE ESTAÑO-PLOMO

Dr. Claudio L. Miniussi \*

Tco. Qco. Jorge Meda

Tco. Qco. Carlos Popowsky

SERIE II, N° 302

**\* Jefe de la División Química Analítica del LEMIT.**

---

## INTRODUCCION

---

La región de los rayos X es normalmente considerada como la parte del espectro electromagnético comprendido entre 0,1 y 100 Å. Está limitada, hacia las longitudes de onda más cortas, por los rayos gamma, y hacia las más largas por los rayos ultravioleta. Estas fronteras no están muy bien definidas.

Uno de los fenómenos que origina la incidencia de una radiación X sobre la materia es el desplazamiento de un electrón de un orbital interno de los átomos que la constituyen. La transferencia de energía involucrada en el reordenamiento electrónico posterior, se manifiesta por la emisión de una radiación X secundaria, cuya longitud de onda está determinada por la transición comprendida. Estas radiaciones secundarias, llamadas de fluorescencia, posibilitan los análisis por espectrometría de rayos X.

Un hecho importante es que si bien la longitud de onda de la radiación de fluorescencia es característica de un elemento dado, su intensidad no está relacionada con la concentración en forma lineal, ya que los efectos bien conocidos de depresión y exaltación se presentan cuando otros componentes de la matriz absorben o emiten dentro de la región de absorción del elemento considerado. Se suma a este efecto el hecho de que la radiación producida es absorbida en mayor o menor grado al atravesar la matriz, según la composición de la misma.

Si bien estos efectos pueden ser cualitativamente descritos mediante ecuaciones que relacionan la intensidad de la radiación con la composición, en la práctica se tropieza con el inconveniente de que precisamente esta última es la que se desea conocer.

Por ello se han desarrollado diversos métodos para eliminar el efecto de matriz: medición en capa fina, utilización de estándar interno, dilución, fusión, etc.

Dentro de este contexto, nuestro trabajo se concretó a encontrar un método ágil que permitiera la determinación cuantitativa de los componentes de una mezcla binaria de estaño-

plomo (aleaciones denominadas soldaduras), utilizando en lo posible la menor cantidad de operaciones previas sobre la muestra.

La factibilidad de utilizar, en una mezcla binaria, la relación de las intensidades de fluorescencia de sus componentes a los efectos de relacionarla con la composición, trabajo como consecuencia práctica que las medidas resultaran independientes de la superficie. Esto evita trabajar con placas perfectamente pulidas, y posibilita realizar las medidas directamente sobre virutas. Antecedentes de una técnica de este tipo no han sido encontrados en la bibliografía consultada.

En este trabajo se describe la técnica aplicada a la citada aleación de estaño-plomo, utilizando directamente las lecturas obtenidas sobre virutas. Con ello se elimina, como ya se expresó más arriba, el uso de placas fundidas y pulidas, usando la relación  $I_{SnK\alpha}/I_{PbL\alpha}$ .

Se describen igualmente las experiencias previas en soluciones, que son las que dieron la pauta de la factibilidad del método.

---

## TAREA EXPERIMENTAL

---

### 1. Ensayos preliminares

Las primeras tentativas para determinar el porcentaje de estaño en aleaciones de estaño-plomo por espectrometría de rayos X fueron realizadas operando con soluciones sintéticas de estaño y de plomo, en relaciones de concentración equivalentes a disoluciones de muestras reales.

En la tabla I figuran los valores obtenidos en estos primeros ensayos. En el gráfico 1 se han representado los valores de la primera y de la última columna de dicha tabla.

Si bien la correlación encontrada graficando los valores de la relación de las intensidades de fluorescencia de las líneas  $SnK\alpha$  y  $PbL\alpha$  en función del porcentaje de estaño resulta aceptable, lo poco práctico que resulta preparar las soluciones de muestras reales (por las incompatibilidades

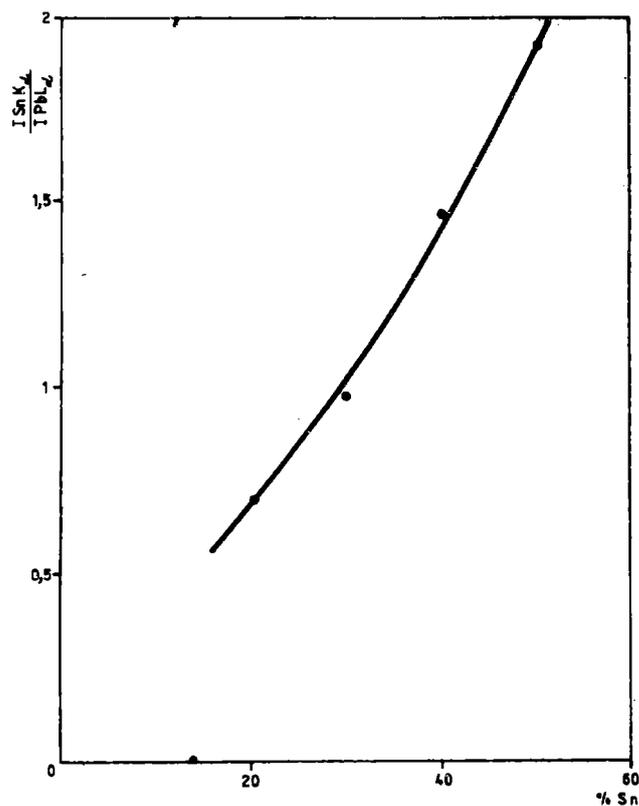


GRAFICO 1

químicas es necesario trabajar en medio alcalino, y las soluciones son muy corrosivas para un equipo tan costoso, sin contar con portamuestras adecuados) se desechó momentáneamente esta técnica operativa. Además las intensidades leídas son relativamente bajas comparadas con las determinadas trabajando sobre muestra sólida.

Los ensayos sobre placas pulidas de 3 cm de diámetro se realizaron fundiendo barras de soldadura, previamente analizadas químicamente. En estos primeros ensayos se notó que existía dispersión con respecto a la curva media obtenida graficando  $I_{Sn K_{\alpha}} / I_{Pb L_{\alpha}}$  en función del porcentaje de estaño (químico). Se pensó que esta dispersión podía deberse a segregaciones producidas durante la fusión de las muestras, y esto fue confirmado por una observación metalográfica y por análisis químicos efectuados sobre virutas de muestra fundida y obtenidas de varias capas de una misma placa.

Teniendo en cuenta que estamos trabajando en un sistema binario, se pensó que la relación  $I_{Sn K_{\alpha}} / I_{Pb L_{\alpha}}$  es inde-

TABLA I

% Sn *	ISnK $\alpha$	IPbL $\alpha$	ISnK $\alpha$ / IPbL $\alpha$
20	1002	1420	0,70
30	1270	1320	0,97
40	1711	1173	1,46
50	1862	965	1,93

\* Las soluciones corresponden a 0,4 g de muestra con el por ciento de Sn indicado

TABLA II

Muestra	% Sn químico	$\frac{\text{ISnK } \alpha}{\text{IPbL } \alpha}$	$\log \frac{\text{ISnK } \alpha}{\text{IPbL } \alpha} - 10$
1	31,4	0,295	0,470
2	32,2	0,330	0,518
3	31,2	0,320	0,505
4	28,5	0,260	0,415
5	33,1	0,340	0,531
6	40,8	0,435	0,638
7	26,4	0,250	0,398
8	44,3	0,440	0,643
9	49,9	0,630	0,799

pendiente de la forma de la superficie irradiada y que por lo tanto se podría trabajar utilizando virutas de la aleación en lugar de placas pulidas. Las ventajas de esta técnica son evidentes, ya que se elimina la heterogeneidad de las barras originales, extrayendo virutas de diferentes puntos, y trabajándose así con gran cantidad de muestra. Además, cuando se funde la barra no sólo se acentúa el problema de la segregación sino que también se produce un cambio en la composición química, por oxidación de los componentes de la aleación durante la fusión.

Las experiencias realizadas sobre virutas de muestras reales (previamente analizadas químicamente) indicaron que este sencillo método puede desarrollarse como una técnica normal para aplicación de la fluorescencia de rayos X.

En la tabla II se presentan los valores obtenidos por análisis químico, las relaciones de las intensidades de las líneas de fluorescencia del estaño y del plomo, y el logaritmo de dichas relaciones. El gráfico 2 ha sido confeccionado en base a los valores de dicha tabla, tomando los logaritmos de

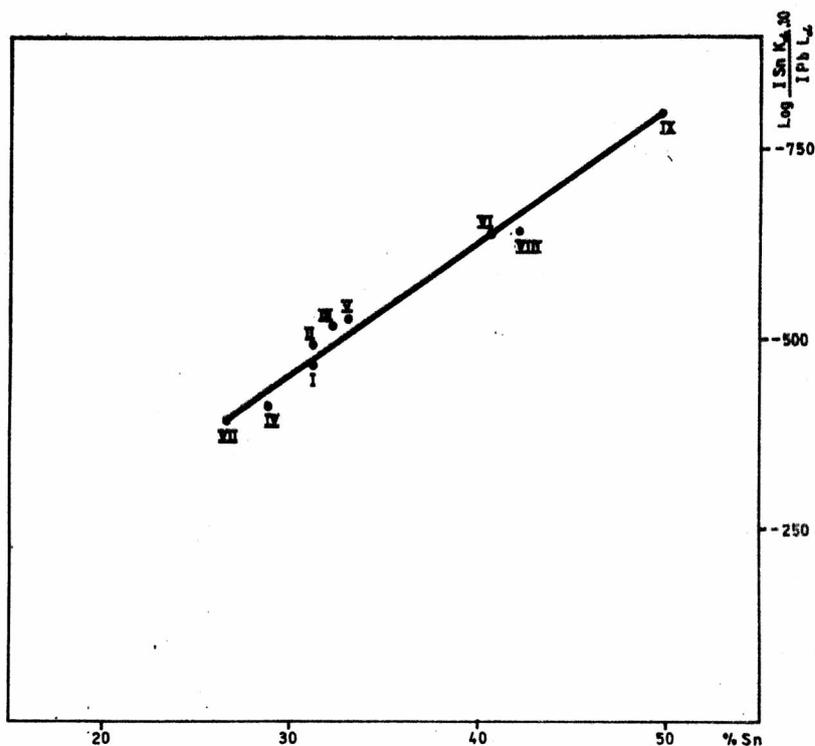


GRAFICO 2

la relación de las intensidades en función del porcentaje de estaño.

Por el hecho de haber obtenido resultados alentadores en estas experiencias y con el objeto de darle validez a la técnica que realiza las mediciones sobre las virutas, es necesario compararla con la técnica que emplea la placa pulida, cuya validez no es cuestionable.

## 2. Ensayos sobre placas

Con este objeto se prepararon muestras sintéticas en forma de placas, de composición variable (entre 20 y 80 por ciento de estaño). Estas aleaciones fueron obtenidas utilizando estaño y plomo puros, en estado de fusión, volcados en un molde de acero (construido con una masa suficientemente grande) de manera de minimizar la segregación.

Las probetas así preparadas, de 3 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor, fueron torneadas para obtener una superficie lisa, que luego se pulió a fin de realizar sobre ella las medidas de fluorescencia. En la operación de torneado se separaron las virutas de diferentes capas, a fin de determinar por análisis químico si se había producido segregación, lo que efectivamente se comprobó. Por este hecho, el valor de estaño por ciento fue determinado en las virutas correspondientes a la capa adyacente a la superficie en la cual se realizaron las medidas de fluorescencia.

Los resultados de los análisis químicos (efectuados según norma ASTM E 46-56) y las medidas de fluorescencia de rayos X, figuran en la tabla III.

Para las determinaciones se empleó un equipo Philips 1410 trabajando en las siguientes condiciones:

- Anodo de tungsteno a 40 Kv y 35 mA
- Cristal de FLi
- Colimador fino
- Detector de centelleo a 950 v
- Nivel inferior 300
- Atenuación 2 X
- Muestras en rotación y al descubierto (placas)

En base a los valores de la tabla citada es posible realizar un ajuste a una recta, por el método de los mínimos cua-

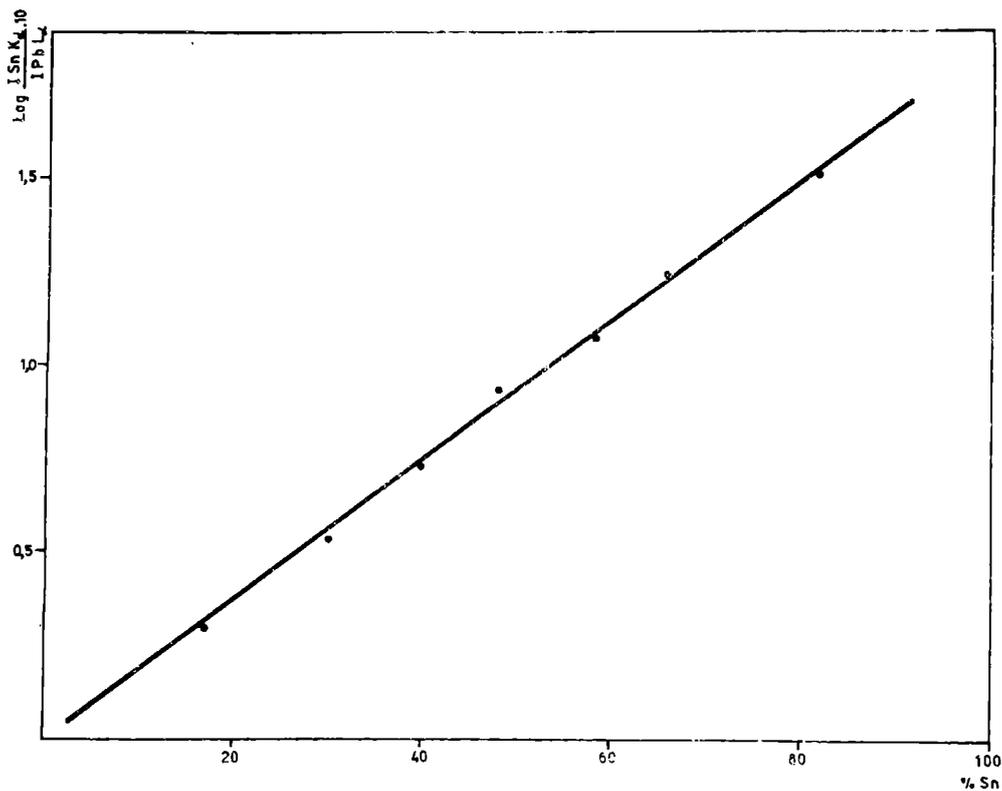


GRAFICO 3

drados. Esta recta relaciona el porcentaje de estaño con el log  $ISnK_{\alpha}/IPbL_{\alpha} \cdot 10$  (gráfico 3). La ecuación resultó ser

$$Sn \% = 0,6653 + 53,1807 \log 10 ISnK_{\alpha}/IPbL_{\alpha}$$

y nos permite calcular el porcentaje de estaño por rayos X. Esto se indica en la tabla IV, en la que además figuran las desviaciones del valor químico.  $\Delta_m$  es la desviación media y S la desviación estándar.

### 3. Ensayos sobre virutas

La siguiente etapa consistió en realizar estos mismos ensayos sobre virutas de la aleación estaño-plomo, las que fueron obtenidas a partir de las mismas placas que se utilizaron en el ensayo anterior.

Sobre las virutas se efectuaron nuevos análisis químicos (tabla V). La medida de fluorescencia de rayos X se realizó operando en las mismas condiciones que en el ensayo sobre placas, en un portamuestras con mylar, con un tiempo de lectura de 100 segundos. Las lecturas se realizaron por sep-

TABLA III

Muestra	% de Sn en la capa adyacente a la su- perficie	$\frac{ISnK\alpha}{IPbL\alpha}$	$\log \frac{ISnK\alpha}{IPbL\alpha} \cdot 10$
20	16,8	0,1963	0,296
30	29,9	0,3463	0,539
40	39,7	0,5424	0,734
50	48,0	0,8556	0,932
60	58,4	1,1752	1,070
70	66,1	1,7305	1,238
80	81,7	3,2228	1,508

TABLA IV

Muestra	$\log \frac{ISnK\alpha}{IPbL\alpha}$	% Sn químico	% Sn Rayos X	$\Delta$	$\Delta^2$
20	0,296	16,4	16,8	- 0,4	0,16
30	0,539	29,3	29,9	- 0,6	0,36
40	0,734	29,7	39,7	0,0	0,00
50	0,932	50,2	48,0	2,2	4,84
60	1,070	57,6	58,4	- 0,8	0,64
70	1,238	66,5	66,1	0,4	0,16
80	1,508	80,8	81,7	- 0,9	0,81

 $\Delta_m = 0,75$ 

S = 0,99

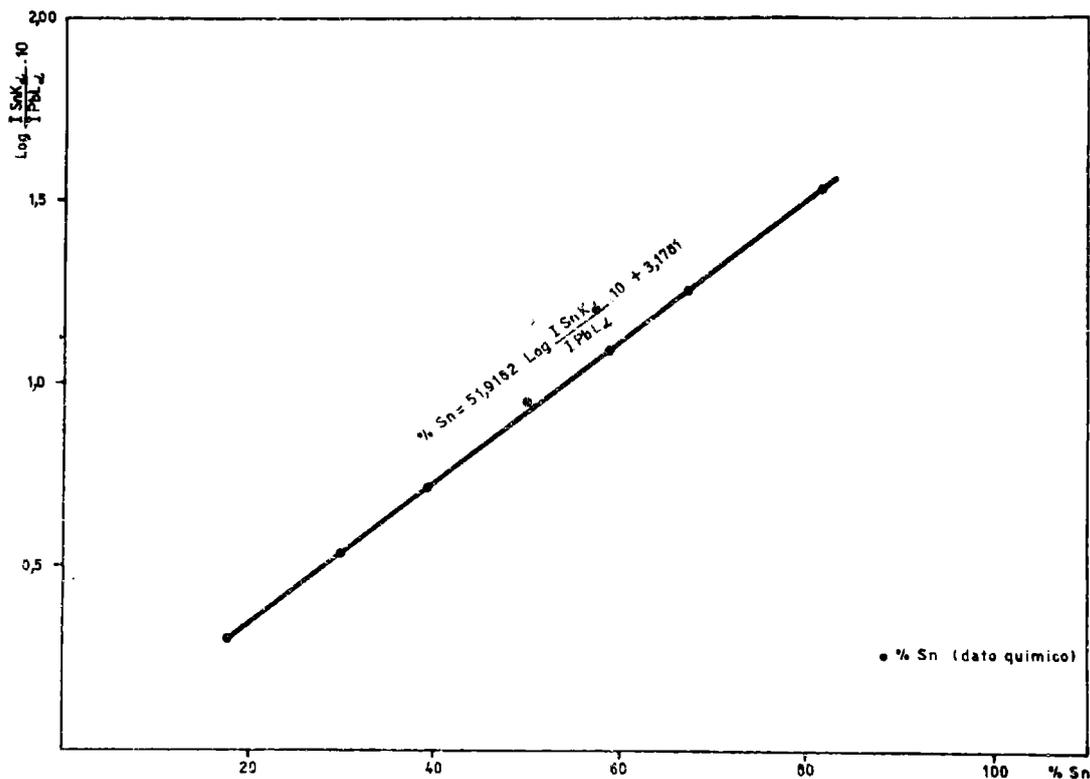


GRAFICO 4

tuplicado, y entre una y otra medida la muestra era retirada del portamuestras, mezclada y vuelta a colocar, con el fin de exponer nuevas superficies a la radiación.

En base a los valores obtenidos por vía química (promedio de cinco determinaciones) y a los valores promedio de fluorescencia (7 determinaciones), se determinó la ecuación de la recta que vincula el porcentaje de estaño con el  $\log_{10} \frac{I_{\text{SnK}\alpha}}{I_{\text{PbL}\alpha}}$ , por el método de mínimos cuadrados. Esta ecuación resultó, para esta serie de ensayos:

$$\text{Sn } \% = 2,1781 + 51,9182 \log_{10} \frac{I_{\text{SnK}\alpha}}{I_{\text{PbL}\alpha}}$$

Esta ecuación es válida dentro de los límites estudiados (20 a 80 por ciento de estaño). En la tabla V figuran los valores obtenidos. En el gráfico 4 se ha representado la recta, y los puntos corresponden a los valores por ciento de estaño (vía química).

De acuerdo con los resultados de las tablas IV y V consideramos que se ha logrado confirmar la primera suposición de

TABLA V

Muestra	$\frac{ISnK\alpha}{IPbL\alpha}$	$\log \frac{ISnK\alpha}{IPbL\alpha} \cdot 10$	% Sn químico	% Sn Rayos X	$\Delta$	$\Delta^2$
20	0,198	0,297	17,9	17,6	- 0,3	0,09
30	0,334	0,531	29,9	29,7	- 0,2	0,04
40	0,517	0,713	39,4	39,2	- 0,2	0,04
50	0,877	0,943	49,7	51,1	+ 1,4	1,96
60	1,197	1,078	58,4	58,1	- 0,3	0,09
70	1,806	1,256	67,5	67,4	- 0,1	0,01
80	3,293	1,518	81,4	81,0	- 0,4	0,16

$\Delta_m = 0,41$

S = 0,61

que en un sistema binario es factible trabajar empleando virutas en lugar de placas, técnica que no figura en la bibliografía.

Además, como es posible repetir la lectura modificando la superficie irradiada, mezclando las virutas, se obtiene un promedio que corresponde a una mayor superficie. Esto permite corregir problemas debidos a segregación o heterogeneidad de las muestras. La dispersión media con respecto a los valores químicos, de 0,41 % para virutas, es menor que la dispersión media de las placas (0,75 %). Lo mismo ocurre con la desviación estandar.

En cuanto a las ventajas que tiene este método sobre la técnica clásica de ASTM son evidentes, ya que se eliminan los problemas de segregación, por la cantidad grande de muestra que se utiliza. La vía química opera sobre 0,2 a 0,5 g. Además, el tiempo que insume es considerablemente menor.

---

#### CONCLUSIONES

---

1. Se describe una nueva técnica de trabajo para el análisis de aleaciones binarias de estaño-plomo por espectrometría de fluorescencia de rayos X, en la que se opera sobre virutas de la aleación, en lugar de hacerlo sobre placas.

2. Esta técnica, comparada con la que utiliza placas, tiene una dispersión menor con respecto a los valores químicos.

3. Dada la gran cantidad de muestra que se utiliza, se minimizan los errores por heterogeneidad o segregación.

4. Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo y la ecuación de la curva, la determinación de estaño insume no más de diez minutos.

---

#### REFERENCIAS

---

1. Jenkins, R., J. L. Vries.- Practical X Ray Spectrometry. Phillips Technical Library, 134 (1967).

2. Carr, B. K. G.- The determination of tin in lower samples by X Ray fluorescence analysis. *The Analyst*, 2 (90), 1066 (1965).