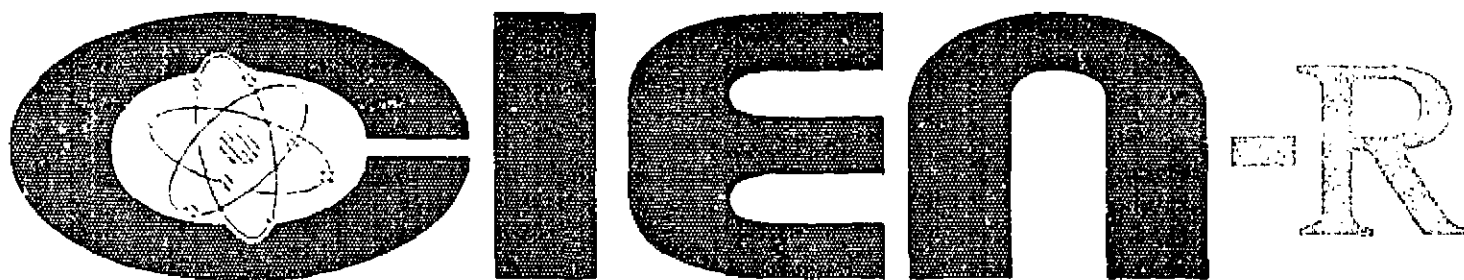
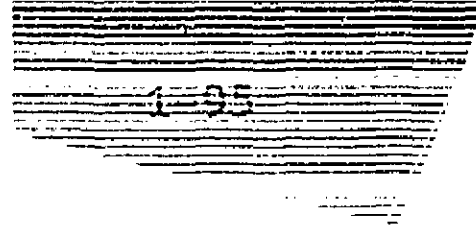


CUG 600320



**DETERMINACION DE Cr, Mn, Si Y ACEROS AL CARBONO  
POR ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION CON FUENTE DE  
CHISPAS**

**DETERMINATION OF Cr, Mn, Si, AND Ni, IN CARBON STEELS  
BY OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH SPARK  
SOURCE**

*Garcia Gonzalez, M.A.; Pomares Alfonso, M.; Mora Lopez, L.*

*Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN)*

**VOL 27 No 06**

DETERMINACION DE Cr, Mn, Si y Ni EN ACEROS AL CARBONO POR ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION CON FUENTE DE CHISPA.

DETERMINATION OF Cr, Mn, Si AND Ni IN CARBON STEELS BY OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH SPARK SOURCE.

García González M.A , Pomares Alfonso M., Mora López L.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN)

Ciudad de la Habana  
Cuba.

Subject Categories: B2200

Descriptores: carbon steels; emission spectroscopy; quantitative chemical analysis; chromium; manganese; silicon; nickel

## DETERMINACION DE Cr, Mn, Si y Ni EN ACEROS AL CARBONO POR ANALISIS ESPECTRAL DE EMISION CON FUENTE DE CHISPA.

**Resumen** La composición elemental de los aceros define en gran medida muchas de sus propiedades (dureza, resistencia a la corrosión, etc.) y es imprescindible para identificar y certificar su calidad. En este trabajo se elaboró un método para la determinación de Cr, Mn, Si y Ni en aceros al carbono por Análisis Espectral de Emisión con fuente de chispa. La reproducibilidad de los resultados oscila en el intervalo de 5 a 11%. La exactitud fue verificada por comparación con resultados obtenidos con procedimientos normados internacionalmente.

**Abstract** Elemental composition of steels determines some important of his characteristics moreover it is necessary to obtain their quality certification. Analytical procedure has performed for determination of Cr, Mn, Si and Ni in carbon steels by Optical Emission Spectrometry with spark source. Reproducibility of results is 5-11%. Exactitude has tested with results that have obtained by internationally recognised methods.

### INTRODUCCION

La determinación de la composición elemental de los aceros es de gran importancia ya que muchas veces define las características fundamentales de estos: dureza, resistencia a la corrosión, al calor, etc. y es determinante en su identificación y en el control de calidad de los mismos.

En nuestro laboratorio se cuenta con un grupo de técnicas en el conjunto de las cuales, con la excepción de la FRX (donde no es posible determinar Silicio), es necesario diluir las muestras con el consiguiente consumo de reactivos y tiempo.

El Análisis Espectral de Emisión Atómica es una técnica universalmente aplicada al análisis de metales y aleaciones. Especialmente en aceros, la utilización de fuentes de chispa ha demostrado tener un gran número de ventajas entre las cuales se encuentran; simple preparación de la muestra (no requiere dilución), rapidez, bajo costo, relativa simplicidad, permite hacer análisis simultáneo de un gran número de elementos y se obtienen buenos niveles de exactitud y reproducibilidad de los resultados [1,2].

El objetivo del presente trabajo consiste en la elaboración de un método por Análisis Espectral de Emisión Atómica para la determinación simultánea de Cr, Mn, Si, y Ni. en aceros al carbono utilizando fuente de excitación con chispa.

### PARTE EXPERIMENTAL.

Se utilizaron patrones cuya composición se muestra en la tabla 1. La muestra objeto de análisis debe tener una superficie plana de al menos  $1\text{cm}^2$  de área. Muestras y patrones fueron pulidos con

papel abrasivo # 300. La superficie de la muestra debe estar libre de suciedades, defectos y contaminaciones producto del uso del abrasivo

TABLA 1 Composición de los patrones (%)

Patrón	Si	Mn	Cr	Ni
SS 432	0.043	1.34	0.31	0.14
SS 433	0.18	0.60	0.26	0.064
SS 434	0.31	1.49	0.055	0.044
SS 435	0.54	0.41	0.14	0.060
SG	-	0.58	1.33	1.46
1E-	-	0.12	-	-

El trabajo se realizó en un espectrógrafo modelo DFS-8-1 con red de difracción de 600 ranuras/mm y sistema de iluminación de tres lentes. Se trabajó en el intervalo espectral de 260-360nm utilizando placas espectrales ORWO tipo WU-1. Muestras y patrones fueron excitados con descarga de chispa (Régimen I-II) de una fuente combinada tipo DG-2 en atmósfera de aire y contraelectrodo de grafito. La descarga de chispa permite alcanzar mayor reproducibilidad en la determinación con sensibilidad adecuada [2]. La distancia entre contraelectrodo y muestra se fijó en 3 mm.

Las placas fueron reveladas y fijadas en condiciones usuales con estricto control del tiempo y la temperatura.

Se utiliza como señal analítica la magnitud  $S = S_l - S_f$ , donde  $S_l$  es el ennegrecimiento medido sobre la línea espectral y  $S_f$  el valor medio del fondo medido a cada lado de la línea [3]. Las mediciones se realizan en el Densitómetro MD-100 con el Medidor Automático MA-1 y el convertidor análogo digital TEC-1 acoplados.

Las líneas analíticas utilizadas fueron seleccionadas teniendo en cuenta las propuestas en la literatura [4,5] y realizando un estudio de su sensibilidad y posibles interferencias [6]. La longitud de onda de cada línea se muestra en la tabla 2.

TABLA 2 Líneas analíticas

Elemento	$\lambda$ (nm)
Silicio	I 288.2
Manganeso	II 293.3
Níquel	I 341.5
Cromo	II 267.7

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Determinación del tiempo de exposición

Con el objetivo de estudiar la influencia del tiempo de exposición ( $T_e$ ) sobre la intensidad de la señal y seleccionar su valor adecuado, se realizó un experimento variando  $T_e$  entre 30 y 195 segundos. Se utilizó como muestra el patrón SS 433. En la Figura 1 se observa la dependencia entre S y el  $T_e$  para el Mn y el Si, tomados como ejemplo.

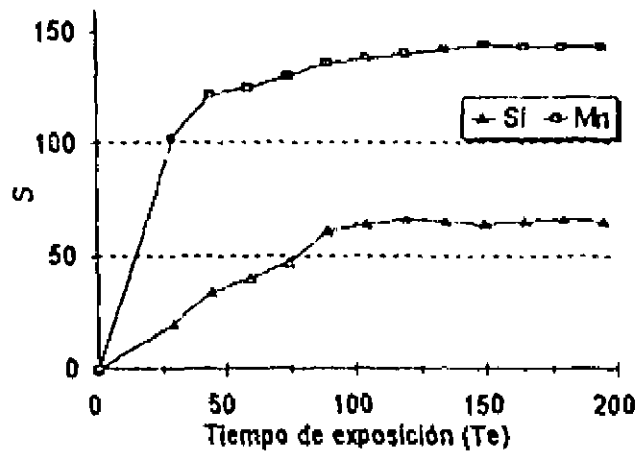


Fig. 1 Dependencia de S con  $T_e$

Para determinar el tiempo de exposición a partir del cual la señal se mantiene estable se ordenaron los valores de ennegrecimiento de cada elemento en dos grupos (I y II), según el tiempo de exposición y el comportamiento observado en la Fig. 1. Para los elementos Cr, Mn y Ni el grupo I considera los valores de tiempo de exposición entre 105 y 135 segundos y el grupo II de 150 a 195 segundos; mientras que para el Si se consideran los valores de 90 a 105 y 120 a 195 segundos respectivamente en cada grupo. La comparación de medias, según prueba t-Student, demostró que dentro de cada grupo no hay diferencias significativas entre los valores de S; pero sí existe diferencia significativa entre el valor medio del Grupo I con respecto al del Grupo II para cada elemento (tabla 3). Esto permite establecer el valor del tiempo de exposición a partir del cual la señal se mantiene estable. En resumen se observa un aumento paulatino de la señal durante los primeros 150 segundos (120 segundos) para Ni, Cr y Mn (para el Si) (fig. 1). A partir de este momento la señal se estabiliza a un valor constante. Es conveniente, por tanto, seleccionar un tiempo de exposición de 150 segundos correspondiente a una intensidad máxima y un comportamiento estable de la señal para todos los elementos.

TABLA 3 Análisis estadístico.

Grupo	$S \pm \delta$			
	Mn	Cr	Ni	Si
I	139 $\pm$ 1	88 $\pm$ 4	9 $\pm$ 3	60 $\pm$ 3
II	145 $\pm$ 1	95 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1

S: valor medio del ennegrecimiento en cada grupo,  $\delta$ : intervalo de confianza para 95% de probabilidad. El número de valores de S considerado varió según el grupo y el elemento en cuestión.

### Determinación del tiempo de prequemado

Para la determinación del tiempo de prequemado ( $T_p$ ) se realizó un experimento (utilizando el mismo patrón) variando  $T_p$  entre 0 y 80 segundos y manteniendo constante el tiempo de exposición de 150 segundos.

En la tabla 4 se muestran los valores medios de ennegrecimiento S de la línea (3 repeticiones) y el intervalo de confianza.

La aplicación de los tests estadísticos correspondientes [7] demuestra que no existen diferencias significativas entre la desviación estándar de los valores medios de la señal para los diferentes tiempos seleccionados, mientras que el valor de la señal es significativamente menor para  $T_p=0$ . Por tanto la selección de  $T_p=20$  s garantiza máximo valor de la señal, adecuada reproducibilidad y no aumenta sensiblemente el tiempo de análisis.

TABLA 4 Prueba del tiempo de prequemado

Elemento	Tiempo de prequemado (s)				
	0	20	40	60	80
Si	60 $\pm$ 3	68 $\pm$ 1	70 $\pm$ 5	72 $\pm$ 3	67 $\pm$ 5
Mn	131 $\pm$ 5	146 $\pm$ 1	143 $\pm$ 6	142 $\pm$ 3	137 $\pm$ 5
Ni	12 $\pm$ 3	16 $\pm$ 1	17 $\pm$ 4	17 $\pm$ 4	19 $\pm$ 1
Cr	72 $\pm$ 3	86 $\pm$ 1	83 $\pm$ 4	82 $\pm$ 4	82 $\pm$ 2

Nota: se muestra el valor  $S \pm \delta$ , donde S es el valor medio ( $n=3$ ) de ennegrecimiento y  $\delta$  es el intervalo de confianza para una probabilidad del 95%.

### Gráficos de calibración

Para la confección de los gráficos de calibración se utilizaron 6 patrones de acero al carbono, certificados como estándar espectroscópico del Bureau of Analyses Samples Ltd., England (tabla 1). Se repitió 4 veces cada patrón. Los gráficos se construyeron en coordenadas S (eje Y) y  $\log [c]$  (eje X).

El ajuste se realizó con polinomios de primer orden en todos los casos. En las figuras 2a y 2b se muestran los gráficos para el Si y el Mn como ejemplos.

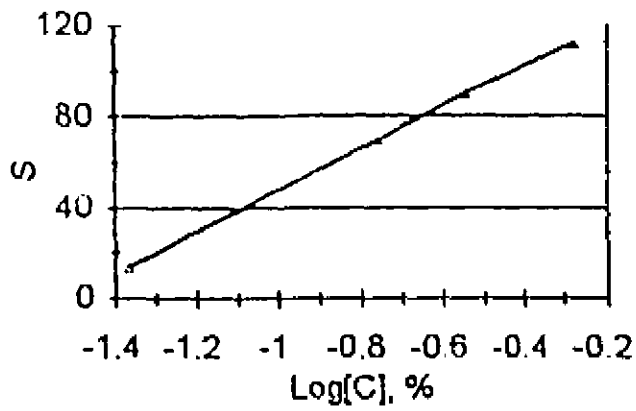


Fig. 2a Gráfico de Calibración (Si)

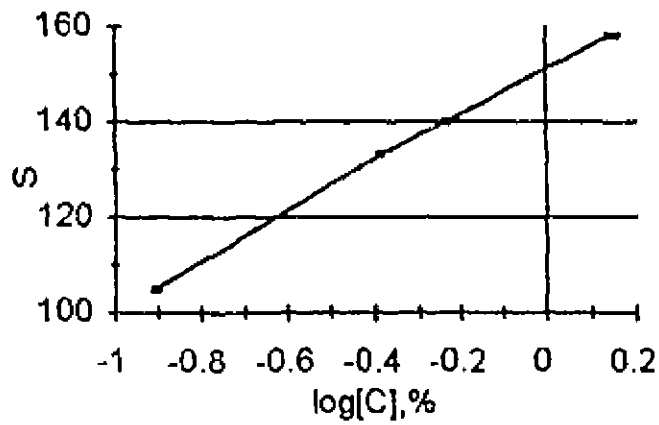


Fig. 2b Gráfico de Calibración (Mn)

En la tabla 5 pueden observarse los parámetros de ajuste y el coeficiente de correlación lineal para cada gráfico.

TABLA 5 Parámetros del ajuste.

Elemento	Intercepto	Pendiente	Coef. de corr.
Si	131	64.1	0.994
Mn	155	59.9	0.993
Ni	115	77.4	0.999
Cr	151	92.6	0.998

### Evaluación de las muestras, reproducibilidad y exactitud

Se tomaron tres muestras de acero al carbono para la evaluación de los parámetros metrológicos del método, fotografiando muestras y patrones en una placa en las condiciones establecidas en este estudio.

Los valores medios de concentración obtenidos para cada elemento junto a los correspondientes intervalos de confianza ( $\delta c$ ) y desviación típica relativa (DTR) se muestran en la tabla 6.

El análisis de las DTR, que no exceden el 11%, muestra buena reproducibilidad de los resultados.

TABLA 6 Reproducibilidad de los resultados

Muestra	Elementos							
	Si		Mn		Ni		Cr	
	C $\pm\delta c$	DTR	C $\pm\delta c$	DTR	C $\pm\delta c$	DTR	C $\pm\delta c$	DTR
M1R	0.23 $\pm$ 0.02	8.7	0.63 $\pm$ 0.04	6.3	0.13 $\pm$ 0.01	7.7	0.18 $\pm$ 0.01	5.0
M2B	0.24 $\pm$ 0.01	4.2	0.59 $\pm$ 0.05	8.5	0.064 $\pm$ 0.004	6.2	0.1 $\pm$ 0.01	10
M3S	0.35 $\pm$ 0.02	5.7	0.46 $\pm$ 0.02	4.3	0.060 $\pm$ 0.007	11	<0.055	-

Nota: C- concentración promedio (n=4) expresada en %;  $\delta c$ - Intervalo de confianza para 95% de probabilidad; DTR- desviación típica relativa en %, calculada sobre la base del intervalo de confianza.

En la tabla 7 se muestran los valores obtenidos con el método desarrollado en este trabajo y con otras técnicas debidamente comprobadas [8,9]. Estos resultados son estadísticamente similares según la comparación de medias aplicando la t de Student [7].

TABLA 7 Evaluación de la exactitud (concentración media e intervalo de confianza expresados en %)

Muestra	Elemento							
	Si		Mn		Ni		Cr	
	AEE	Esp	AEE	EAA	AEE	EAA	AEE	EAA
M1R	0.23 $\pm$ 0.02	0.25 $\pm$ 0.03	0.63 $\pm$ 0.04	0.67 $\pm$ 0.05	0.13 $\pm$ 0.02	0.14 $\pm$ 0.01	0.18 $\pm$ 0.01	0.19 $\pm$ 0.01
M2B	0.24 $\pm$ 0.01	0.24 $\pm$ 0.02	0.59 $\pm$ 0.05	0.55 $\pm$ 0.04	0.064 $\pm$ 0.004	0.067 $\pm$ 0.002	0.10 $\pm$ 0.01	0.09 $\pm$ 0.01
M3S	0.35 $\pm$ 0.02	0.33 $\pm$ 0.03	0.46 $\pm$ 0.02	0.47 $\pm$ 0.03	0.060 $\pm$ 0.007	0.053 $\pm$ 0.002	<0.055	0.040 $\pm$ 0.001

Nota: AEE.- Análisis Espectral de Emisión; EAA.- Espectrometría de Absorción Atómica; Esp.- Espectrofotometría de Absorción Molecular

### CONCLUSIONES

Se elaboró un método para la determinación simultánea de Si (0.043-0.54%), Mn (0.12-1.49%), Ni (0.044-1.46%) y Cr (0.055-1.33%) en aceros al carbono utilizando la técnica de Análisis Espectral de Emisión con fuente de chispa.



Los errores de reproducibilidad dados como la desviación típica relativa se encuentran entre el 5 y 11%. La exactitud es adecuada, pues los resultados coinciden con los obtenidos por otros procedimientos previamente bien fundamentados.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Slavin M. Emission-Spectrochemical Analysis Ed: WILEY INTER SCIENCE, 1971.
- 2.- Metodi spectralnogo analiza metallov i splavov. Izd: Tejnika, Kiev, 1988.
- 3.- IUPAC Commission on Spectrochemical and other optical procedures. Nomenclatures, Symbols, Units and their usage in Spectrochemical Analysis II- Data interpretation. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 336-241, 1978.
- 4.- General Rules on Emission Spectroscopic Analysis for Iron and Steel. JIS G 1202-1975. Ed: Japanese Standard Association.
- 5.- Emission Spectroscopic Analysis for Carbon Steel and Low Alloy Steel. JIS G 1252-1975. Ed: Japanese Standard Association.
- 6.- Zaidel A.I. y col. Tabla de líneas espectrales. Ed: Nauka, Moscú 1977.
- 7.- Alpizar J. y col. Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales. Ed: Univ. de la Habana.
- 8.- Methods for Atomic Absorption Spectrochemical Analysis for Iron and Steel. JIS G 1257-1988. Ed: Japanese Standard Association.
- 9.- Determinación espectrofotométrica de Si en aceros y sus aleaciones. UNE 7228-72.



**CIEI**

**CENTRO DE INFORMACION  
DE LA ENERGIA NUCLEAR**

Calle 20 No. 4113 e/ 18A y 47, Playa

Telf.: 22-7527. Fax: 331188.

E mail: cien @ceniai cu