

09.71.14

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1971

CNEA/TE 33/130

METODO DE ANALISIS DE GASES EN METALES
POR FUSION EN VACIO*

C.A. Andreone, Y. Simkin y E. Zuzek

Trabajo presentado en las primeras jornadas sobre la Ciencia, la Técnica y las aplicaciones del Vacío, Buenos Aires, 27/30 septiembre de 1971.

RESUMEN

Se presentan los principios fundamentales del método en sus aspectos termodinámico y experimental. Se discuten sus características: distintas escalas, valores de reproducibilidad, sensibilidad y duración del análisis.

Se realiza un análisis crítico respecto de las ventajas y limitaciones del método.

Se describe un aparato tipo.

SUMMARY

Analysis of gases in metals by the vacuum fusion method

The fundamental principles of the method in its experimental and thermodynamic aspects, are presented. The following characteristics are discussed: range, reproducibility, sensitivity and duration of analysis.

Advantages and limitations of the method are critically analysed.

A prototype device is described.

INTRODUCCION

Las propiedades de los metales y sus aleaciones son notablemente afectadas por la presencia de elementos gaseosos en su composición, tales como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Por consiguiente es de capital importancia conocer sus contenidos a los fines de asegurar una producción uniforme, a lo largo de toda la historia de elaboración.

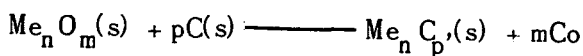
Durante el transcurso de los últimos cien años fueron desarrollados numerosos métodos de dosaje de esos elementos, adoleciendo todos ellos de inconvenientes diversos como ser su relativa lentitud, excesivo número de pasos intermedios, técnicas especializadas para cada elemento en particular, resultados de reproducibilidad inciertos, etc.. Tal estado de cosas engendró una búsqueda intensa en procura de métodos más inmediatos y, de ser posible, que determinaran los tres elementos simultáneamente. Dentro de esa tendencia surgió, en las primeras décadas de este siglo, el método de extracción de gases en vacío, base del actualmente llamado método de fusión en vacío, muy difundido y de probada utilidad en rutina e investigación (1).

Aquí se considerará el método de fusión en vacío en sus aspectos termodinámico y experimental y se darán sus principales características.

Los resultados proporcionados por el método son de índice global, es decir, no se dispone de criterio experimental alguno que discrimine entre las varias formas en que se presentan los elementos en una misma muestra, ya sea que se encuentren como gas ocluido, solución sólida, fases no metálicas, etc. (2) (3).

FUNDAMENTOS DEL METODO

Dada la elevada energía de unión existente entre los elementos citados y los metales en general (4), es necesario recurrir a la pirólisis a altas temperaturas y en ambiente fuertemente reductor, por ejemplo en un medio rico en carbono (5):



El hidrógeno suele evolucionar por descomposición térmica pura, sin reductor y a temperaturas más bajas. Puede calcularse la temperatura necesaria para lograr una dada presión parcial de equilibrio del CO o del N₂ respecto a la muestra original. Esas temperaturas oscilan en la práctica entre 1 500 °C a 2 000 °C. En este caso particular:

$$T = - \frac{\Delta G_i}{n_i R \ln k_i} = - \frac{\Delta G_i}{n_i R \ln p_i}$$

donde p_i = presión de equilibrio del CO o del N_2

Los valores de ΔG se obtienen en tablas.

Se remite al lector interesado a los trabajos (5) y (6), donde encontrará el tratamiento completo, además de criterios experimentales fundamentales de este método.

REALIZACION EXPERIMENTAL

En general un equipo de análisis de gases en metales por el método de fusión en vacío consta de tres partes principales: a) tren de introducción de muestras y de extracción de gases; b) tren de colección y análisis de la muestra gaseosa obtenida; c) sistema de bombeo e instalaciones auxiliares (figura 1).

a) Tren de introducción de muestras y de extracción de gases:

Consta de un recipiente de cuarzo refrigerado por agua, conteniendo un crisol de grafito -calentado por resistencia o externamente por radiofrecuencia- y cuyas dimensiones dependen del tamaño de las muestras. El conjunto está armado de manera tal de poder soportar temperaturas de hasta 2 500°C en el centro del crisol.

Las muestras pueden ser almacenadas en compartimientos individuales antes de poner el aparato en marcha o sino ser introducidas inmediatamente antes de cada determinación; en ambos casos, la muestra cae dentro del crisol a través de un conducto de cuarzo, que luego es alejado a fin de no interferir con la reducción.

El control de la temperatura se realiza por medio de pirometría óptica y, por lo tanto, la cámara de cuarzo debe estar provista de una ventanilla al efecto, protegida contra depósitos de material evaporado.

La muestra se funde en el crisol de grafito en alto vacío (10^{-6} Torr.) dentro de un "baño" metálico que sea buen solvente del carbono. Las funciones del baño son las de bajar la tensión de vapor y el punto de fusión de la muestra evitando la formación de depósitos metálicos en las zonas frías del crisol

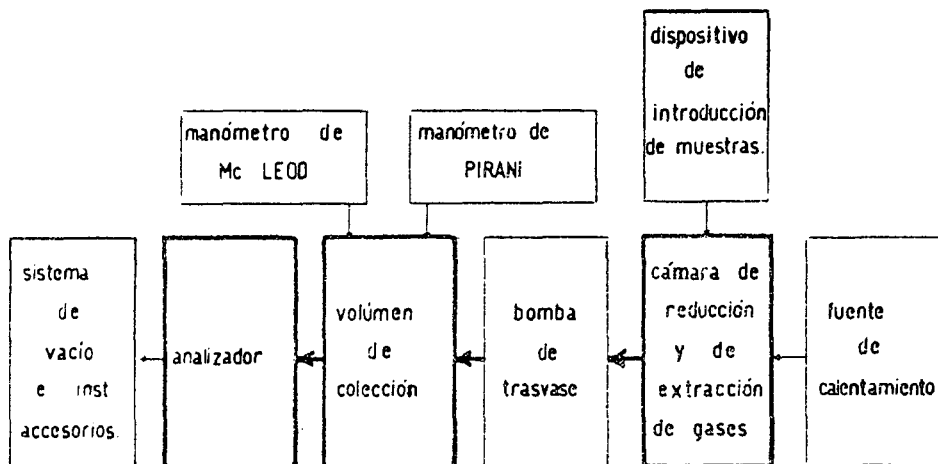


Figura 1

Esquema fundamental de un aparato de análisis de gases en metales por fusión en vacío

aumentar la fluidez del medio; dispersar las moléculas de óxidos y nitruros a reducir y ser, principalmente, el vehículo del agente reductor: partículas de carbono disueltas en el crisol (7) (8) (9) y (10).

Los metales comúnmente utilizados como baño son: estaño, níquel, hierro, cobalto y platino. La elección del baño adecuado depende del espécimen a analizar y varía según los criterios adoptados por el investigador, tanto por el diseño del crisol como por los métodos empleados para la fusión (11) (12) (13).

Previo a la formación del baño metálico, el crisol de grafito debe ser desgasado a mayor temperatura, pero sin sobrepasar los 2 500°C ya que entonces la evaporación de grafito es excesiva, provocando películas en las zonas frías que pueden absorber los gases de descomposición de la muestra.

El baño metálico puede ser introducido con la muestra o previo a ésta. En este último caso se lo desgasa a temperatura durante algunos minutos.

Para el desgasado de la muestra la temperatura de operación que se adopta será aquella en que la reducción de los óxidos y nitruros sea suficientemente rápida y la tensión de vapor del baño-muestra suficientemente baja.

b) Tren de colección y análisis de la muestra gaseosa obtenida:

La cámara en la cual se produce la fusión es evacuada por una bomba difusora de alta presión crítica (de unos 10 Torr.) que travasa los gases evolu -

cionados hacia un volumen de colección, cuya capacidad es conocida con precisión.

En ese volumen se mide la presión total del gas extraído mediante un manómetro de McLeod; generalmente existe también un medidor del tipo de Pirani que sirve para observar la evolución del desgasado y su finalización.

El paso siguiente consiste en la determinación porcentual de cada compuesto gaseoso.

El diseño clásico comprende dispositivos de separación:

- i) del hidrógeno, ya sea por combustión en exceso medido de oxígeno y su determinación como agua, ya sea por diálisis por filtro de paladio-plata;
- ii) del oxígeno, que se encuentra bajo la forma de CO, por oxidación a CO₂, que es luego absorbido por algún reactivo, y determinado por gravimetría o condensado en trampa de nitrógeno líquido y medido por diferencia de presión;
- iii) del nitrógeno como gas residual.

Este proceso es relativamente largo y proporciona resultados muy poco precisos respecto del nitrógeno. Por ello ahora se ha generalizado el uso de otros métodos que brindan resultados muy confiables para la determinación cuali y cuantitativa simultánea de los gases evolucionados; además se consigue mayor rapidez y permite la construcción de equipos automatizados para las tareas de rutina. De estos métodos podemos citar la espectrometría de masas y la cromatografía gaseosa (14)(15)(16)(17) y (18).

c) Sistema de bombeo e instalaciones auxiliares:

El sistema de bombeo que se utiliza es la clásica combinación de una bomba mecánica de vacío y difusoras a mercurio. El mercurio es preferido a todos los demás fluidos por no dar productos de cracking y por no existir indicación en contra respecto a reacciones con los gases en cuestión, alterando la composición de la mezcla gaseosa. No obstante, por su relativa alta tensión de vapor, algunos autores prefieren la utilización de difusoras de aceite de siliconas. Esto evita tener que utilizar una trampa de condensación enfriada con nitrógeno líquido entre el tren de colección y el de extracción ya que, con difusora a mercurio, esto se hace necesario por su relativa alta tensión de vapor que puede dar lugar a descargas eléctricas durante la fase de calentamiento por radiofrecuencia.

Independiente del tipo de difusora utilizado, es necesario intercalar trampas frías cuando se emplea un espectrómetro de masas como analizador.

Las instalaciones auxiliares comprenden, entre otras, una línea de vacío, destinada a mover el mercurio del McLeod, y dispositivos de seguridad para fallas en el suministro de potencia eléctrica, agua y de vacío.

CARACTERISTICAS DEL METODO

Existen dos tipos de aparatos según el tamaño de las muestras. Los de escala "macro" con muestras mayores de 0,5 gramos y los de escala "semi-micro" que analizan muestras cuyo peso oscila entre decenas de miligramo a medio gramo (19) (20) (21) (22).

La elección de un tipo de aparato determinado responde a varios requisitos:

i) escala "macro": mayor duración del desgaseado de la muestra, mayor consumo del metal del baño pero buena precisión para el análisis de rutina. Esta escala es adecuada para el empleo de la cromatografía gaseosa. Su uso está generalizado en equipos de control para la producción industrial.

ii) escala "semi-micro": responde a la necesidad de análisis de muestras pequeñas, ya sea para estudios de homogeneidad, como en los casos en que se dispone de muy poco material para analizar como son las probetas para investigación científica. Esta escala es adecuada para análisis con espectrometría tanto como por cromatografía.

La reproducibilidad oscila en general entre el 3 y el 10 %, que es razonable, tratándose de trazas de elementos, que es el caso corriente; la sensibilidad suele estar en el orden de unidades de ppm o, en casos especiales, en el orden de las décimas de ppm.

La duración de análisis por muestra varía mucho de un aparato a otro, pero los hay que pueden realizar decenas de muestras por jornada.

Es ilustrativo describir la performance del aparato desarrollado en nuestro laboratorio, en base al método que nos ocupa y que determina nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. (Figura 2).

La extracción de los gases del metal se realiza por fusión en vacío, en crisol de grafito.

La masa de la muestra usada por análisis varía entre 3 g y 5 mg y en caso de usar metal de "baño" se prefiere el de platino.

El tiempo de degasado es de 2 a 4 minutos por probeta.

El análisis de los gases liberados se realiza en base a la espectrometría de masas. En particular, se cuenta con un analizador cuadrupolar de gases residuales, marca Varian, cuyo alcance máximo es de 250 u. m.a..

Dado que es necesario la calibración periódica del analizador se adosan al aparato botellones conteniendo gases patrón.

Los límites de detección; observados hasta el presente, se pueden estimar entre los siguientes valores:

Hidrógeno: de 1000 a 0,1 ppm
Nitrógeno: de 2000 a 0,5 ppm
Oxígeno: de 4000 a 0,5 ppm

COMENTARIOS

Hay muchas controversias sobre la validez de los resultados obtenidos por este método, puesto que puede haber lugar a interacciones de los gases con las paredes y con los depósitos del metal evaporado (23). Se cuestiona, además, la cuantitatividad de la reducción en el crisol de grafito. Se impone por lo tanto la necesidad de recurrir a ensayos de control con muestras patrón y la determinación de los respectivos coeficientes de corrección.

Por otra parte se han llevado a cabo muchísimos contrastes de análisis entre distintos laboratorios trabajando con muestras idénticas. Las discrepancias en datos suelen ser notables y más aún cuando se los compara con datos obtenidos por otros métodos. Otras veces suelen ser coincidentes. Sin embargo la información proporcionada por cualquiera de estos aparatos es coherente consigo misma y constituye un valioso auxiliar en el control de gases en metales durante el proceso de elaboración, especialmente en siderurgia

El tiempo de acondicionamiento de un aparato, previo a los análisis, puede exceder las 24 horas y surge entonces la pregunta sobre su utilidad en operaciones de rutina. La respuesta es afirmativa, puesto que puede organizarse las tareas de tal manera de disponer de un crisol en condiciones en todo

momento; por ejemplo, manteniendo el aparato continuamente en marcha y reemplazando crisoles individuales o utilizando alternativamente dos cámaras de extracción en paralelo; con el empleo de un crisol giratorio. Con más razones se recomienda su uso en tareas de investigación, donde el factor tiempo no es decisivo.

La actividad de las películas metálicas provenientes de la evaporación (efecto Getter) es grande y conviene contar con un programa de minimización de ese efecto, ya sea controlando la concentración del metal a analizar dentro del "baño", ya por elección adecuada de la temperatura de operación y mediante una limpieza periódica de las paredes. Análogamente, el "baño" no debe ser desgasado a temperaturas excesivamente elevadas. A su vez, ese "baño" contribuye con un monto de gases, al llamado "blanco", que puede exceder un mínimo tolerable, si no se respetan las reglas del caso. El uso de crisoles individuales permite trabajar con "blancos" más reducidos, mientras que el crisol de uso múltiple muestra un apreciable aumento de aquél en función del número de análisis realizados.

CONCLUSIONES

En general, este método de análisis de gases en metales suple satisfactoriamente las necesidades tanto de la industria como de la investigación científica y es de suponer que su probada eficacia será corroborada por un número siempre creciente de nuevos usuarios.

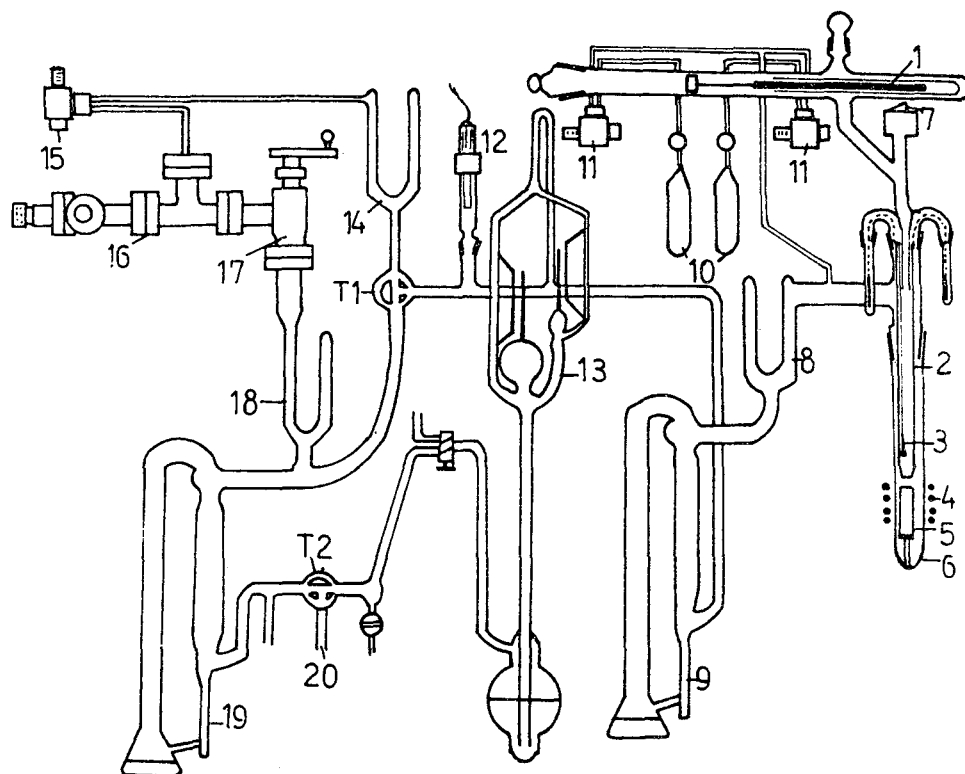


Figura 2

A) Tren de extracción

- 1 Cámara de almacenamiento de muestras
- 2 Guía de cuarzo
- 3 Tapón de grafito
- 4 Radiofrecuencia
- 5 Crisol de grafito
- 6 Tubo de cuarzo
- 7 Prisma
- 8 Trampa fría
- 9 Difusora a mercurio
- 10 Gases de calibración
- 11 Llaves de pérdida calibrada

B) Volumen de colección

- 12 Manómetro Pirani
- 13 Manómetro McLeod
- T1 Llave de tres vías

C) Sección de análisis

- 14 Trampa fría
- 15 Llave de pérdida calibrada
- 16 Espectrómetro de masa
- 17 Válvula de alto vacío
- 18 Trampa fría
- 19 Difusora a mercurio
- 20 A bomba mecánica
- T2 Llave de tres vías

BIBLIOGRAFIA

1. M.W. MALLETTS and S. KALLMANN - Vacuum fusion, vacuum extraction and inert gas fusion techniques, *Modern Analytical Techniques for Metals and alloys* 1, 69-114 (1970).
2. J.A. JAMES - Techniques of gas analysis in metals. *Met. Rev.* 9 (33) 93-120 (1964).
3. J. MONTUELLE - Le dosage des gaz dans les métaux. *A.T.B. Metallurgie*. V. 8, 334-354 (1964-1965).
4. M. OLETTE et M.F. ANCEY-MORET - Variation de l'énergie libre de formation des oxydes et des nitrures avec la température. *Revue de Métallurgie*. 569-581, juin 1963.
5. L.L. KUNIN - Thermodynamic principles of determining gases in metals by the method of the vacuum fusion. *Zhurnal analit. chim.* xx. 7, 882-831 (1963).
6. H.A. SLOMAN, C. HARVEY and O. KUBASCHEWSKI - Fundamental reactions in the vacuum fusion method and its applications to the determination of O₂, N₂ and H₂ in Mo, Th, Ti, U, V and Zr. *Journal of the Inst. of Metals*, 80, 391-407 (1951-52).
7. J. BRIL et F. DUGAIN - Détermination des gaz dans les métaux non ferreux - Cas de l'oxygène - *Chimie Anal.*, 51, (3) 113-120 (1969).
8. J. BRIL et F. DUGAIN - Dosage de l'oxygène dans le beryllium métal par fusion réductrice sous vide. *Journal of Nuclear Mat.* 16, 162-168 (1965).
9. M.G. FROHBERG, A. GERHARDT and T. KRAUS - The effect of the concentration of graphite on the surface of the steel sample when determining gases by the vacuum fusion extraction method. *Z. Anal. Chem.* 27 (1), 8-13 (1967).
10. A. GERHARDT, T. KRAUS and M. FROHBERG - A new method for the rapid determination of the N content of steels by the vacuum fusion procedure. *Z. Anal. Chem.* 218 (3) 192-196 (1966).
11. V. FASSEL, W. DALLMANN and C. HILL - A critical study of carbon - reduction techniques for the determination of oxygen in thorium and yttrium metals. *Analytical Chemistry* 38 (3) 421-425 (1966).

12. A. COLOMBO and E. RODARI - Vacuum fusion determination of oxygen in Al and Al-Al oxides composites. *Analytical Chemistry Acta* 42, 133-141 (1968).
13. S. BENNETT and L. COVINGTON - Determination of oxygen in titanium. Modified vacuum fusion apparatus and platinum bath technique. *Analyt. Chem.* 30 (3) 363-365 (1968).
14. D.A. HAZELBY - A versatile gas analysis apparatus incorporating a small mass spectrometer. *Journal of Scientific Inst.* 42, 486-488 (1965).
15. M.L. ASPINAL - Vacuum fusion analysis with a mass spectrometer. *Analyst* 91, 33-41 (1966).
16. J. MARTIN, J. FRIEDLINE, L. MELNICK and G. PELLISIER - Determination of gases in steel by vacuum fusion - mass spectrometry. *Trans. of the Met. Soc. of A.I.M.E.* 514-519 august-1958.
17. R. CRAIG and E. HARDEN - The interpretation of mass spectra in vacuum measurements. *Vacuum* 16 (2) 67-73 (1965).
18. R. TAYLOR - Determination of gases in Pu, U and Zr by vacuum fusion *Anal. Chem. Acta* 21 549-555 (1969).
19. J. GREGORY, D. MAPPER and J. WOODWARD - The microdetermination of traces of gaseous elements in metals by vacuum fusion technique. *Analyst* 78 414-427 (1953).
20. J. GREGORY and D. MAPPER - An improved apparatus for the determination of gaseous elements in metals by vacuum fusion methods on a micro-scale. *Analyst* 80 325-230 (1955).
21. E. ZUZEK y J.C. DI PRIMIO - Aparato para la determinación de gases en metales por fusión en vacío - CNEA-186 (1967).
22. D. WOOD and J. OLIVER - The determination of oxygen in Ti-Mn alloys. *Analyst* 84 430-439 (1959).
23. K. FRIEDRICH und E. LASSNER - Zur bestimmung von O₂, H₂ und N₂ in hochschmelzenden metallen. *J. Less. Com. Met.* 13, 156-170 (1970).