

Ensayo de homogeneidad en patrones de acero mediante microanálisis espectral laser. Primera parte

Emilio Quevedo Ríos⁽¹⁾, Orestes Pino Martínez⁽¹⁾, Alejandro Doimeadios⁽²⁾,
Dania Cuenca Rodríguez⁽¹⁾

RESUMEN

Se investigó la homogeneidad química de un conjunto de patrones de aceros destinados al macroanálisis espectral de emisión con el objetivo de determinar si pueden ser utilizados en el microanálisis espectral con laser. En la interpretación de los resultados se comparó el procedimiento del Análisis de Varianza utilizado por los autores [1], [2] con el que sigue K. Danzer [3], llegando a la conclusión de la conveniencia de utilizar el primero.

ABSTRACT

The chemical homogeneity of several standard steels which are to be submitted to an emission spectral macroanalysis. Was investigated, in order to determine if they can be used in laser spectral microanalysis. In the final results there is a comparison between the procedure of variance analysis used by the authors [1], [2] and the latter K. Danzer arriving to the convenient to use the first procedure.

(1) ISTE "Oscar Lucero Moya"

(2) Fábrica "Héroes del 26 de Julio"

INTRODUCCIÓN

En la investigación de la distribución de los elementos químicos en muestras sólidas intervienen tres factores: la técnica instrumental, el método de muestreo y la interpretación de los resultados. El primero determina el error inherente a la técnica analítica y el volumen mínimo de la muestra que es posible analizar con esta técnica. El microanálisis espectral de emisión con fuente de excitación láser tiene de acuerdo con Moenke-Blankenburg [4] un error de 5 al 10 % y poder de resolución espacial de 10 a 300 μm horizontal y 1 a 300 μm vertical situándose entre el Análisis Espectral Clásico y el microanálisis con electrones.

El método de muestreo conduce, de acuerdo con K. Danzer [3], a dos formas de seleccionar los puntos para ser muestreados: la organización aleatoria y sistemática de los mismos. La primera la han utilizado los autores [1], [3], [5] para decidir si ciertos elementos químicos se distribuyen uniformemente sobre la superficie de la muestra. La organización sistemática del muestreo ha sido utilizada para investigar la forma en que se distribuyen los elementos químicos en la muestra, tales como gradientes de concentración en análisis lineales [6], [7]; perfiles de profundidad [8], [9] y homogeneidad de patrones de aceros [2].

El tratamiento y la interpretación de los resultados dependen de la organización de muestreo y se basan en diferentes modelos estadísticos. En el muestreo aleatorio es posible interpretar los resultados mediante el análisis de varianza [1], [2]. En el muestreo sistemático son posibles los modelos del análisis de varianza, el del análisis de regresión [10] y el del análisis armónico [11] (en la investigación de distribuciones periódicas).

En este trabajo nos ocupamos de los problemas relacionados con la interpretación de los resultados experimentales a partir del análisis de varianza (ANVA) ya que, aunque este modelo estadístico ha quedado bien fundamentado en la literatura [12], [13], cuando se aplica al estudio de la homogeneidad de los sólidos K. Danzer [3] por un lado y V.H. Hemschik [1] por el otro, preparan los test para las pruebas de hipótesis estadísticas de formas diferentes. Por esta razón consideramos necesario revisar las ideas y las suposiciones en que se fundamenta el análisis de varianza y las formas en que se aplican a los ensayos de homogeneidad de los sólidos.

Cualquiera que sea la forma de organizar el muestreo, siempre se seleccionan varios puntos $P_1, P_2, \dots, P_1, \dots, P_K$ sobre la superficie de la probeta para ser muestreado; el muestreo se repite n veces en cada uno de ellos, de modo que por cada punto seleccionado es posible estimar el valor medio \bar{Y}_i de la magnitud que se mide ($Y = \log I_0/I_r$ o $\log C$) y la dispersión de

reproductibilidad S_i . Estos dos conjuntos de números se utilizan para preparar los test de verificación de hipótesis estadística y decidir si hay diferencias significativas entre los valores medios \bar{Y}_i (muestra no homogénea) o por el contrario, las diferencias detectadas no son significativa (muestra homogénea).

Los test para la verificación de hipótesis estadísticas a partir del ANVA requieren del cumplimiento de las condiciones siguientes:

- 1) La magnitud medida en el muestreo debe tener distribución normal.
- 2) Cada acto de muestreo debe ser independiente de los anteriores.
- 3) Las dispersiones de reproductibilidad deben ser estadísticamente homogéneas.

En el muestreo con la técnica del microanálisis espectral laser la primera y la tercera de estas condiciones se cumplen según se deduce de los trabajos de Allemand C.D. [15], Dimitrov, G. [16] y Van Dedck [17] pero la segunda en general no se cumple. En particular Bieger [14] demostró que el muestreo laser repetido exactamente en el mismo punto produce la disminución de la señal (y) cuando aumenta al número de impactos. En el análisis espectral convencional tampoco se cumple esta condición, pero K. Danzer [3] discute una serie de procedimientos de muestreos que simulan el muestreo repetido en el mismo punto con las exigencias de esta condición. En particular el muestreo en puntos adyacentes ha sido utilizado por diferentes investigadores [2], [7], [9], [14] con el laser como fuente de evaporación, pero este procedimiento aumenta n veces el volumen mínimo que es posible analizar con esta técnica.

De cumplirse las tres condiciones anteriores la observación j -ésima en el punto i puede representarse por un modelo lineal:

$$Y_{ij} = Y + h_i + \epsilon_{ij} \quad (1)$$

donde: Y ; es el efecto medio verdadero.

h_i ; es el efecto medio verdadero debido a posibles cambios de concentración con respecto a Y en el punto i .

ϵ_{ij} ; incluye los efectos de todos los factores extraños (error) que influyen en el experimento, se supone que tiene distribución $N(0, \sigma)$, donde N representa la distribución normal.

El tratamiento de los h_i en los problemas de ensayos de homogeneidad se ha hecho de dos formas diferentes; K. Danzer [3] parte de que el método de muestreo garantiza que:

$$\sum_{i=1}^K h_i = 0 \quad (2)$$

V.H. Henschik [1] parte de las condiciones 1) y 2) supone además que h_1 está normalmente distribuida:

$$N(0, \sigma I) \quad (3)$$

En la Estadística estas dos suposiciones tienen significados diferentes. Según B. Ostle [18] $\sum_{i=1}^K h_i = 0$ refleja la decisión del investigador de que únicamente está interesado con los K tratamientos (puntos) presentes en su experimento, mientras que la suposición de que los h_i tienen distribución $N(0, \sigma)$ refleja la decisión del investigador de que está interesado en una población de tratamientos (puntos) de los cuales únicamente una muestra de tamaño K tomada al azar está presente en su experimento. Estas dos elecciones conducen a lo que en estadística se conoce como Modelo I (efecto fijo) y Modelo II (efecto al azar), respectivamente.

Estos modelos se diferencian en la forma de tratar el error de segundo tipo β , (probabilidad de aceptar la hipótesis que se verifica cuando ésta es falsa) en las curvas OC (curvas operativas) para la optimización de n cuando hay más de una variable de clasificación, (como puede ocurrir en el muestreo sistemático) y en los tests de verificación de hipótesis estadística [18], [19]. En este trabajo partimos de las suposiciones del Modelo II del ANVA y se diseñaron los test y el tratamiento del error β de acuerdo con el mismo.

De la relación (1) se llega a:

$$T = E + I \quad (4)$$

donde:

$$t = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y})^2 \quad \text{Suma total de los cuadrados de las fluctuaciones,}$$

siendo $\bar{Y} = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K \bar{Y}_i$

$$E = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 \quad \text{Suma de cuadrados de las fluctuaciones debido al error de procedimiento.}$$

$$I = \sum_{i=1}^K n(\bar{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad \text{Suma de cuadrados de las fluctuaciones debido a la inhomogeneidad del elemento químico.}$$

Von Helmut [1] demuestra que los cuadrados medios

$$S_E^2 = \frac{E}{k(n-1)} \quad \text{estima a } \sigma^2. \quad (5)$$

$$S_I^2 = \frac{I}{(k-1)} \quad \text{estima a } \sigma^2 + n\sigma_I^2 \quad (6)$$

$$S_t^2 = \frac{I}{kn-1} \quad \text{estima a } k(n-1)\sigma^2 + (k-1)(n\sigma_I^2 + \sigma^2) \quad (7)$$

De acuerdo con [18], [19], la hipótesis estadística a verificar en el Modelo II del ANVA es:

$H_0: \sigma_I = 0$ muestra homogénea con la alternativa.

$H_1: \sigma_I > 0$ muestra no homogénea.

H.G. Tucker [20] demuestra que el test para verificar esta hipótesis con nivel de significación α hay que prepararlo a partir del estadígrafo.

$$F = S_I^2 / S_E^2, \quad (8)$$

el cual se distribuye según la función de Snedecor-Fisher si es válida la hipótesis H_0 . Para llegar a esto el autor demuestra que S_I^2/σ^2 y S_E^2/σ^2 tienen distribuciones χ^2 y son independientes una de la otra.

De esta forma si:

$$F < F_{\alpha}(k-1, k(n-1)) \text{ Se aceptan } H_0. \quad (9)$$

$$F \geq F_{\alpha}(k-1, k(n-1)) \text{ Se rechaza } H_0. \quad (10)$$

El criterio (8) es el mismo para los modelos I y II del ANVA cuando se trata de una sola variable de clasificación como es el caso del muestreo aleatorio en los ensayos de homogeneidad.

K. Danzer [3] propone otro criterio para probar la hipótesis H_0 . Según este autor el test F debe formarse comparando S_t^2 y S_E^2 , o sea;

$$F = S_t^2 / S_E^2 \quad (11)$$

Así si:

$$F < F(nk-1, k(n-1)) \text{ Se acepta } H_0.$$

$$F \geq F(nk-1, k(n-1)) \text{ Se rechaza } H_0.$$

En este trabajo se comparan los tests (8) y (11) a partir de una data experimental extensa.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se utilizó un espectógrafo modelo Q 24 en combinación con el microscopio laser LMA-10 ambos de la firma comercial (Ver Carl Zeiss Jena).

Mediante un proceso de optimización de la relación señal-ruido de los pares de líneas Cr II 267.7/ Fe II 268.48, Mn 257.610/ Fe II 257.793, Si I 288.1/ Fe I 288.4 se determinó que los parámetros de la instalación experimental adecuados para registrar las señales emitidas por estos elementos químicos son los siguientes:

A. Laser

- Tensión de la lámpara flash 995V.
- Cubeta "Q-switch" en el paso 2.
- Objetivo planocromático 16x/0.20

B. Chispa auxiliar:

- Tensión a electrodos 4.5 kV.
- Inductancia 500 μ H.
- Tiempo de retardo 250 μ s .
- Distancia entre electrodos 1 mm.

C. Espectógrafo:

- Rendija de entrada: 20 μ m de ancho y altura 1 mm.
- Sistema de enfoque de dos lentes.

Las radiaciones ópticas se registraron en placas espectrales del tipo WU 2 (ORWO).

Para la interpretación de los espectogramas se utilizó un microfotómetro MD-100. En cada raya espectral se fotometreó un área de 0.176 mm². La calibración de la emulsión fotográfica se realizó mediante la transformada P.

PLAN DEL EXPERIMENTO.

Los seis patrones que fueron analizados y cuyas nomenclaturas en la Tabla No. 1 son las del certificado del fabricante, se pulieron a espejos y se atacaron hasta observar sus estructuras metalográficas en una superficie de 3x1,5 cm² sobre la cual se muestrearon 9 puntos en cada uno de ellos.

El nivel de significación se fijó en 5 %. Para evaluar el error del tipo II se partió de la expresión propuesta por A. Bowker [19]:

$$\lambda^2 = F(\nu_1, \nu_2) F(\nu_2, \nu_1) \quad (11)$$

donde:

λ se determina en el Modelo II del ANVA según la fórmula:

$$\lambda = \sqrt{1+n(1+0.01P)^2} - 1 \quad (12)$$

Siendo P el porcentaje máximo de variabilidad que se admite para los datos por encima del cual se desea rechazar la hipótesis H₀.

P se determinó a partir de la tabla de clasificación de aceros [21], la cual, en el rango de concentración de los patrones (Si 0,180 a 0,710; Cr 0,353 a 1,87 y Mn 0,120 a 2,141), admite 12 % de variabilidad máxima en el Si. Para el Cr y el Mn el valor de P resultó superior, pero como se

trata de un registro simultáneo de estos elementos el valor de n lo fija en este caso el valor de P para el Si.

La función Snedecor-Fisher se representó mediante un polinomio de grado ocho en las variables α , v_1 y v_2 a partir de los datos de la tabla 22 utilizando un programa para microcomputadoras.

En el ANVA $v_1 = k-1$ y $v_2 = k(n-1)$, de modo que después de reorganizar los términos en (11) se resolvió la ecuación algebraica en n cuando se fijó el valor de β . Para $\beta = 43\%$ resultó $n=4$.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La Tabla No. 1 muestra los resultados de cada uno de los términos de la relación (11) para el cromo en los patrones analizados. Por $F_{exp D}$ se representan los resultados obtenidos mediante el test (9) que propone K. Danzer [3]; por F_{exp} se representan los resultados del test 8 del ANVA. Los valores teóricos de la distribución F para ambos criterios se dan en la parte inferior de la Tabla No. 1. Los símbolos NH y H colocados al lado de los tests significan no homogéneo y homogéneo respectivamente.

La Tabla No. 2 muestra los resultados de los tests F_{exp} y $F_{exp D}$ para Silicio y el Manganeseo.

De las Tablas 1 y 2 se observa que el criterio $F_{exp D}$ acepta como homogéneo un elemento cuando el criterio del ANVA puede rechazarlo, además si el test $F_{exp D}$ rechaza el test del ANVA rechaza también y por último si el test ANVA acepta la homogeneidad de algún elemento químico también lo acepta el criterio $F_{exp D}$.

La relación entre los dos criterios se obtiene sustituyendo (5), (6) y (7) en (4) obteniéndose:

$$(kn-1) S_T^2 = k(n-1) S_E^2 + (k-1) S_I^2 \quad (13)$$

La homogeneidad de un elemento químico se rechaza si $S_I^2/S_E^2 \geq F_{\alpha}(k-1, k(n-1))$; tomando la igualdad

$$F_D = A F + B \quad (14)$$

Siendo $A = (k-1)/(kn-1)$; $B = k(n-1)/(kn-1)$ y $F_0 = F(kn-1, k(n-1))$.

La relación lineal (14) se muestra en la gráfica No. 1.

De acuerdo con esta gráfica la zona de rechazo del ANVA a partir del valor crítico F se transforma en la zona de rechazo en el criterio F_0 en puntos situados sobre O por encima de la zona recta OM. Se puede demostrar que siempre se cumple $F_0 > F$, lo que justifica los resultados en las Tablas 1 y 2.

CONCLUSIONES

El empleo de estos patrones con fuente de excitación láser resultan limitados por la inhomogeneidad de silicio, cromo y manganeso en ellos. Estas conclusiones sacadas a partir del Modelo II del ANVA para una variable de clasificación resultan parciales ya que con un muestreo sistemático realizado a estos patrones demostró que las inhomogeneidades de estos elementos se localizan en direcciones perpendiculares a la longitud de los mismos. Estos resultados serán reportados en otro trabajo.

El criterio propuesto por K. Danzer [3] resulta menos exigente que el test del ANVA. Por otra parte el ANVA garantiza que S_E^2 y S_I^2 son estadígrafos con distribuciones de probabilidades independientes, condición que se exige para poder formar el test F. Sin embargo, la relación (13) muestra que S_t^2 no es independiente de S_E^2 . Por tal razón consideramos conveniente la utilización del test del ANVA para los ensayos de homogeneidad en sólidos.

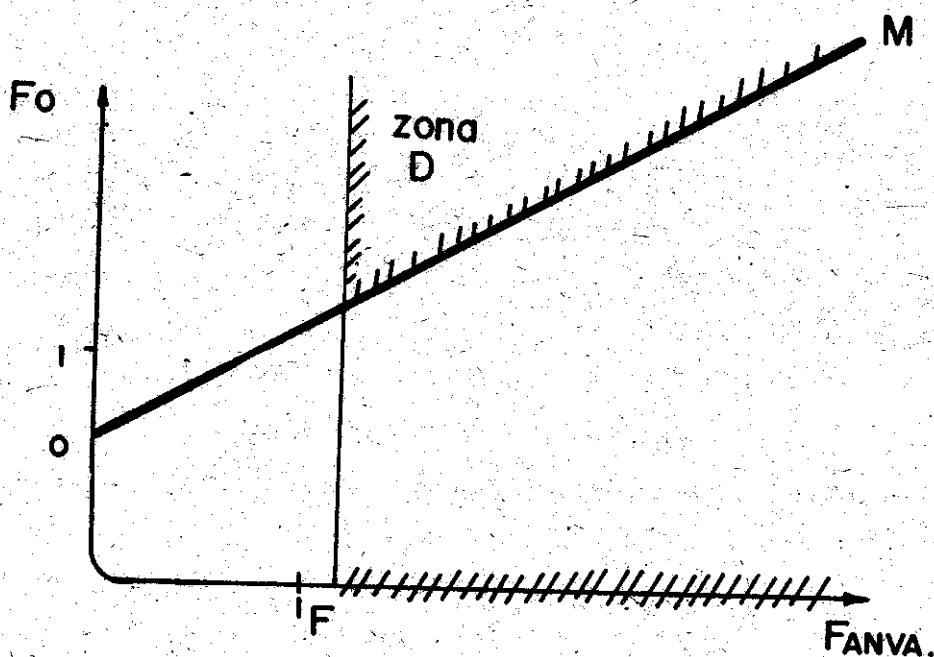


Figura 1.

Tabla 1

Cr II 2677 / Fe II 2684					
Patron	T _{gl} (26)	E _{gl} (18)	I _{gl} (8)	F _{exp} D	F _{exp}
101b	.108	.019	.089	3.85 NH	10.293NH
102b	.118	.049	.061	1.532H	2.729NH
103b	.358	.219	.139	1.131H	1.429H
104b	.084	.043	.0415	1.35H	2.163H
213b	1.025	.496	.529	1.563H	3.317NH
214b	1.098	.359	.738	2.311NH	6.390NH

Tabla 2

Patron	Si I 288.1 / Fe I 288.4		Mn II 257.6 / Fe II 257.7	
	F _{exp} D	F _{exp}	F _{exp} D	F _{exp}
101b	H	NH	H	H
102b	NH	NH	H	NH
103b	H	NH	H	H
104b	H	H	H	H
213b	NH	NH	H	NH
214b	H	NH	H	H

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Henschik, V.H. y W. Schuffenhaver (1963)
Experimentelle Technik der Physik. 11. 3, 214 p.
- [2] Maul, W. y W. Quillfed (1977)
Revista de Jena. No. 5, 234 p.
- [3] Danzer, K. (1984)
Spectrochimica. Acta Vol. 39 B, No. 8, 949 p.
- [4] Moenke-Blankenburg, L. (1984)
Advances in optical and electron Microscopy. Volume 9 (Ed. R. Baret).
Academic Press, London and New York.
- [5] Danzer, K. y otros (1979)
Anal. Chim. Acta 105, 1.
- [6] Krasnobaeva, N. y otros (1983)
Spectrochimica. Acta Vol. 38 B, No. 9, 829 p.
- [7] Rudnevskii, N.K. y otros (1979)
Zavod. Lab. 45 (9), 819.
- [8] Laqua, K. (1979)
Analytical Laser Spectroscopy. (Ed. N. Omeneto John Wiley and Sons): New York and London.
- [9] Oshemkov, A.A. (1984)
Metody Specktr. Anal. Miner. Ed. by Lontsikh S.V. Nauka.
- [10] Singer, R. y K. Danzer (1984)
Z. Chem. 24 (9), 339-41.
- [11] Inczedy, I. (1982)
Talanta. 29, 643.
- [12] Anderson, T.W. (1974)
An Introduction to Multivariate Statistical Analysis. Cap. 8,
pag. 178 (Ed. John Wiley and Sons). New York.
- [13] Wilks, S.S. (1962)
Mathematical Statistics. Cap. 10, 277 p. (Ed. John Wiley and Sons)
New York.
- [14] Bieber, B. (1974)
Revista de Jena. No. 4, 248.
- [15] Allemand, C.D. (1972)
Spectrochim. Acta Vol 27 B, 185 p.
- [16] Dimitrov, G. y T.Z. Zheleva (1984)
Spectrochim. Acta Vol 39 B, 1209 p.

- [177] Van Dedok, W. y otros (1979)
Spectrochim. Acta Vol. 134 B, 359 p.
- [187] Ostia, B. (1974)
Estadística Aplicada. Cap. 11, 315 p. Ed. Científico-técnica.
- [191] Bowker, A.H. y G.J. Lieberman (1964)
Engineering Statistics, Cap. 10, 286 p., Ed. Revolucionaria.
- [201] Tucker, H.G. (1973)
Introducción a la teoría matemática de las probabilidades y a la estadística. Cap. 12, 221 p. (Ed. Vicens-Vives) España.
- [211] Gullaev, A.P. (1978)
Metalografiya. Tomo 2. Ed. Mir. Moscú.
- [221] Eilen, S. (1969)
Industrial Engineering tables. Ed. Revolucionaria, Habana, Cuba.

Recibido: 3 de marzo de 1989