

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE ACEROS MEDIANTE  
LA TÉCNICA PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

**ERIKA MARIA JAIMES CANDELA**

Bucaramanga  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Física  
2005

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE ACEROS MEDIANTE  
LA TÉCNICA PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

**ERIKA MARIA JAIMES CANDELA**

Trabajo de grado presentado para optar al título de Físico.

Director:  
M.Sc. RAFAEL CABANZO

Bucaramanga  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Física  
2005

# CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE ACEROS MEDIANTE LA TÉCNICA PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)\*

*Erika Jaimes\*\**

## RESUMEN

**Palabras claves:** LIBS, acero, espectroscopia, análisis cualitativo, análisis cuantitativo.

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), es una técnica donde se focaliza un haz láser pulsado sobre una muestra, produciendo la ablación de pequeñas cantidades de material y la formación de plasma. El análisis de la radiación emitida por las especies excitadas en la pluma del plasma permite detectar la presencia de elementos y determinar su concentración. LIBS es una eficiente técnica analítica para la determinación de trazas en muestras que se encuentran en cualquiera de sus tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso; es un método rápido, local y no destructivo, que permite trabajar a grandes distancias entre la muestra bajo investigación y el sistema de detección.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) ha venido desarrollando un sistema experimental para aplicar esta técnica a diferentes materiales de interés tecnológico. En esta tesis se presentan los primeros resultados de la utilización de esta técnica en la caracterización espectroscópica de aceros. Se identificaron líneas analíticas para los elementos Fe, Cr, Mn, Cu, Ca y Ni. Se usó la ecuación de *Sheibe-Lomakin* para realizar el análisis cuantitativo y las curvas de calibración para los elementos Cr, Mn, Ni y Cu.

\*Tesis.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Director Msc. Rafael Cabanzo H.

## CHARACTERIZATION OF STEEL BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)\*

*Erika Jaimes\*\**

### ABSTRACT

**Keywords:** LIBS, steel, spectroscopy, qualitative analysis, quantitative analysis.

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy is a technique where a pulsed laser beam focused on a sample, produce ablation of small quantities of material and formation of plasma. Spectroscopy analysis of the radiation emitted by this plasma, allows detection of the elements in the sample and determination its concentration. LIBS is an efficient analytic technique for the traces analisis of samples in any aggregation states: solid, liquids or gaseous. It is a rapid, local and not destructive method; it allows working at large.

The Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory (LEAM) works in this develops applications of this technique to spectroscopic analisis of materials of technological interest. Here are reported the first results of the use of this technique in the spectroscopic characterization of steels. The elements Fe, Cr, Mn, Cu, Ca y Ni are identified. The equation of Sheibe-Lomakin is used to carry out the quantitative análisis and curves of calibration for the elements Cr, Mn, Ni y Cu.

\*Tesis.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Director Msc. Rafael Cabanzo H.

## AGRADECIMIENTOS

*Cuando era niña decía que haría una carrera militar, estudiaría química y construiría bombas, para destruir a los humanos, que no merecemos vivir en este maravilloso planeta tierra. Agradezco a la vida y a mis padres, por no haber permitido convertirme en una psicópata o en un borrego militar. Especialmente a mi padre, **Humberto Jaimes**, quien tanto se sacrifica diariamente para darme la oportunidad de obtener siempre estudio de calidad. A mi madre, **Marina**, por su infinita paciencia y comprensión. A mi hermano, porque de todos aprendemos, sea malo o sea bueno.*

*Al profesor **Rafael Cabanzo** y al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (**LEAM**), por su valiosa colaboración para la realización de este trabajo de grado.*

*A mis compañeros de Física y futuros colegas: **Bruce, Charly, Alvaro, Paolo, Alex** y a todos con los que compartí tantas horas de clase y de estudio en esta locura de querer ser físicos. A mis amigos: **Diana, Charly, Nicolás** y **Antonio**, con quienes he construido fuertes lazos vónicos. Y muy especialmente a mi equipo “**Panteras Rugby Club**” y a todas las “panteritas” que lo han formado. A todos aquellos compañeros espontáneos de ruta, testigos del deseo de querer llegar cada vez más lejos.*

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. CONCEPTOS GENERALES</b>	3
1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER	3
1.1.1 Fenomenología	4
1.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO	6
1.2.1 Análisis cualitativo	6
1.2.2 Análisis cuantitativo	8
1.3 EL ACERO	9
1.3.1 Generalidades	9
1.3.2 Elementos de aleación	11
<b>2. IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS EN ACEROS</b>	14
2.1 LIBS EN ACEROS	14
2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL	15
2.3 MUESTRAS	19
<b>3. RESULTADOS</b>	21
3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO	21
3.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN	24
3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO	31
<b>4. CONCLUSIONES</b>	32
4.1 RECOMENDACIONES	33
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b>	34
<b>6. ANEXOS</b>	36

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de los aceros usados para la curva de calibración.	19
Tabla 2. Composición de los aceros de análisis.	20
Tabla 3. Líneas analíticas de elementos y ventanas espectrales.	21
Tabla 4. Intensidades de las señales analíticas de los elementos de interés.	25
Tabla 5. Resultados de concentración de los elementos.	31

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. (a) Fotografía del equipo instrumental de LIBS en el LEAM. (b) Esquema del montaje experimental de la técnica LIBS.	16
Figura 2. Fotografías de la celda de ablación.	17
Figura 3. Espectro del acero martensítico correspondiente a la ventana 340.	22
Figura 4. Espectro del acero AISI 1045 correspondiente a la ventana 340.	23
Figura 5. Cráteres resultantes después de distintos números de impactos.	24
Figura 6. Curva de calibración para el cromo $\lambda = 429.706nm$	26
Figura 7. Curva de calibración para el manganeso $\lambda = 403.076nm$	27
Figura 8. Curva de calibración para el manganeso, con estándar interno.	28
Figura 9. Curva de calibración para el níquel $\lambda = 341.477nm$	29
Figura 10. Curva de calibración para el níquel, con estándar interno.	30
Figura 11. Curva de calibración para el cobre $\lambda = 324.754nm$	30

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Figura A.1. Ventana 340 para el acero AISI 1020.	36
Figura A.2. Ventana 400 para el acero AISI 1020.	36
Figura A.3. Ventana 430 para el acero AISI 1020	37
Figura A.4. Ventana 340 para el acero AISI 1045.	37
Figura A.5. Ventana 400 para el acero AISI 1045.	38
Figura A.6. Ventana 430 para el acero AISI 1045.	38
Figura A.7. Ventana 340 para el acero AISI 4140.	39
Figura A.8. Ventana 400 para el acero AISI 4140.	39
Figura A.9. Ventana 430 para el acero AISI 4140.	40
Figura A.10. Ventana 340 para el acero AISI 304.	40
Figura A.11. Ventana 400 para el acero AISI 304.	41
Figura A.12. Ventana 430 para el acero AISI 304.	41
Figura A.13. Ventana 340 para el acero SS 430.	42
Figura A.14. Ventana 400 para el acero SS 430.	42
Figura A.15. Ventana 430 para el acero SS 430.	43
Figura A.16. Ventana 340 para el acero ASSAB DF2.	43
Figura A.17. Ventana 400 para el acero ASSAB DF2.	44
Figura A.18. Ventana 430 para el acero ASSAB DF2.	44
Figura A.19. Ventana 340 para el acero martensítico.	45
Figura A.20. Ventana 400 para el acero martensítico.	45
Figura A.21. Ventana 430 para el acero martensítico.	46

## INTRODUCCIÓN

La Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) es una técnica de espectroscopia de emisión atómica en la cual un láser de alta potencia se usa como fuente de excitación, causando la ablación de pequeñas cantidades de material y la formación de un plasma. Fue reportada por primera vez en 1962 por Brech [1] y ha tenido gran difusión por las múltiples ventajas que presenta. Las capacidades de LIBS para el análisis elemental se ha demostrado en numerosos campos: metalúrgico [2-8], restauración de arte [9], sector farmacéutico [10], joyería [11], etc.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómico-Molecular (LEAM), de la Escuela de Física de la UIS, tiene un programa de implementación de técnicas modernas de espectroscopia para el análisis de materiales de interés tecnológico. Como parte del programa se diseñó e implementó la técnica LIBS para el análisis espectroscópico de carbones colombianos [12]. El presente trabajo de grado, es parte del desarrollo de este programa en el que se aplica la técnica LIBS para el análisis espectroscópico de aceros, ya que éste es, sin duda, el metal más adaptable que el hombre ha conocido hasta ahora, y actualmente no tiene rival que le pueda disputar su posición en el campo de la ingeniería.

El interés de conocer la composición elemental de los aceros, se debe a que sus propiedades físicas y químicas cambian al modificar la estructura o composición química. Para realizar el análisis químico de los aceros, se utilizan diferentes técnicas experimentales. En Bucaramanga, más específicamente en el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), realizan el análisis por medio de la Espectrometría de emisión óptica, que considera la emisión de radiación en el rango espectral ultravioleta y visible por especies

atómica e iónicas excitadas. Esta técnica detecta un buen número de elementos como: C, Mn, S, P, Si, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, V, Al, Nb, Ca, y tiene bajos límites de detección, pero no realiza análisis de pequeñas superficies, no permite hacer al análisis en ambiente industrial y si se hacen inclusiones de otros elementos como el boro, no los detecta, pues sus canales de detección sólo identifican los 14 elementos antes mencionados.

En el primer capítulo, se exponen los conceptos generales de la técnica LIBS, sus ventajas, fenomenología y las bases teóricas sobre análisis espectroscópico que se realiza para esta técnica; también se exponen conceptos generales sobre el acero. En el capítulo 2, se reseñan las diferentes aplicaciones de LIBS en el análisis de aceros y se explica como se implementó la técnica en el proyecto. El capítulo 3, presenta los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo; y finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

## 1. CONCEPTOS GENERALES

### 1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

La Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser - LIBS se reconoce como una de las más convenientes y eficientes técnicas analíticas para la determinación de trazas en muestras que están en cualquiera de sus tres estados de agregación: sólida, líquida y gaseosa; mediante el estudio del plasma que se genera sobre la superficie de una muestra al focalizar un haz láser de alta potencia. LIBS es exitosa por las ventajas que tiene sobre otras técnicas espectroscópicas, ventajas tales como:

- Puede aplicarse para muestras conductoras o no conductoras, ya que el láser actúa como fuente de excitación para cualquier material, lo que no ocurre con otras fuentes de excitación como los electrodos.
- No es necesaria la preparación de muestras, se eliminan los procesos químicos, la muestra se somete sólo a procesos físicos como molido del material, compresión a pastillas o cortes. Esto también elimina el riesgo de que la muestra se contamine durante el proceso de preparación química.
- Es posible ejecutar el análisis a gran distancia y en diferentes atmósferas; como LIBS es una técnica totalmente óptica, sólo se requiere el acceso óptico al material para llevar a cabo el análisis. Utilizando fibra óptica [8, 13, 14], la distancia a la cual se puede trabajar aumenta lo suficiente y esto la hace particularmente atractiva para el análisis de materiales peligrosos, a altas temperaturas, o para el trabajo en ambientes hostiles.
- Se puede hacer análisis local [3], ya que el haz del láser se puede focalizar permitiendo el muestreo de áreas de unos pocos micrómetros.

- La técnica puede considerarse no destructiva [15], aunque una parte de la muestra al ser analizada, se evapore y se pierda. Sin embargo, el volumen de la muestra destruida es muy pequeño:  $10^{-8} - 10^{-5} \text{ cm}^3$ , dependiendo del material, la longitud de onda y ancho del pulso del láser. En el caso de los sólidos el tamaño del diámetro de la zona afectada por el láser va desde  $1\mu\text{m}$  a  $1\text{mm}$ , lo mismo en profundidad. Cuando LIBS se aplica al análisis de fluidos, el problema de pérdida de material no es importante, ya que la masa evaporada es despreciable y el volumen analizado se renueva continuamente.
- En principio pueden ser determinados todos los elementos, pero depende del límite de detección (cantidad estadística que mide la concentración mínima de analito que puede ser detectada).

### **1.1.1 Fenomenología**

LIBS en sólidos puede ser considerado como un conjunto de fenómenos complejos que ocurren en varios pasos: primero la interacción del haz láser con el sólido, luego se presenta el proceso de ablación del material y por último la formación del plasma.

El proceso se inicia con la reflexión y absorción de la energía óptica por el sólido, cuando el haz láser irradia la superficie. Según la duración del pulso y la irradiancia del láser (la irradiancia es la energía del pulso por unidad de área por unidad de tiempo), obtenemos principalmente dos regímenes [16]: evaporación y ablación.

A irradiancias moderadas, menores a  $10^6 \text{ W/cm}^2$ , y con un pulso láser del orden de microsegundos, la energía absorbida se convierte rápidamente en calor, resultando la evaporación de la muestra, cuando la temperatura local se aproxima al punto de ebullición del material. Por lo tanto la interacción es

predominantemente térmica, se presenta fundición del material y evaporación fraccional, que se presenta porque a medida que se eleva la temperatura los elementos van alcanzando su punto de evaporación.

La ablación es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un haz láser de pulsos cortos, del orden de nanosegundos, y alta irradiancia, superior a  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>. El término “ablación láser” ha sido adaptado para describir esta interacción. Fenomenológicamente, la superficie del material, al interaccionar con la radiación electromagnética, se calienta instantáneamente alcanzando su temperatura de evaporación a través de una absorción lineal fotónica, absorción multifotónica, descomposición dieléctrica y mecanismos adicionales no definidos.

La disipación de energía a través de la evaporación desde la superficie es relativamente lenta comparada con el ancho temporal del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, el material que está por debajo alcanza su temperatura de evaporación. La temperatura y presión del material de las subcapas llega a valores críticos, causando la explosión. La explosiva interacción ha sido descrita como no térmica, se observa fundición alrededor del cráter, hay evaporación; expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia; ondas de choque, deformación del material, iniciación y expansión del plasma, y un híbrido de estos y otros procesos.

Los mecanismos de ablación láser causada por pulsos con una duración del orden de los nanosegundos deben ser analizados en base a modelos fotofísicos, fotoquímicos, mecánicos y térmicos. Dado que cada uno intenta describir el fenómeno tratándolo como un evento con un mecanismo único dominante, la descripción que se puede lograr con cada uno es aplicable a un material en particular y con estrecho rango de condiciones

experimentales. De esta manera, una descripción general requiere considerar simultáneamente diferentes mecanismos de interacción y el acoplamiento entre ellos.

El plasma es un gas suficientemente ionizado como para que sus propiedades dependan significativamente de la ionización; el gas permanece macroscópicamente neutro, pero se convierte en un buen conductor de la electricidad. El plasma que se inicia en la muestra, tiene una temperatura que excede los  $10^4$  K y su duración es del orden de microsegundos. A esta alta temperatura, los átomos son ionizados, decaen emitiendo radiación, la cual es observada en los regiones del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano.

## **1.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO**

La investigación espectroscópica de la luz emitida por las especies excitadas en la pluma del plasma permite detectar la presencia de elementos, a través de las líneas espectrales, y determinar su concentración.

El proceso analítico está dividido en dos etapas, el análisis cualitativo y el análisis cuantitativo.

### **1.2.1 Análisis cualitativo.**

En la primera etapa se realiza el análisis cualitativo, que consiste en la identificación de una línea o de un grupo de líneas espectrales características de un elemento. La línea espectral se origina a partir de transiciones entre niveles de energía de átomos o iones, con una frecuencia y longitud de onda específicas.

Para el establecimiento del método analítico, se requiere el conocimiento y calibración de las líneas características de cada especie atómica o iónica. Para su correcta identificación se usa como criterio la longitud de onda; como sistema de referencia para calibración se usa el espectro del hierro. La identificación de algunas líneas, de gran intensidad, denominadas analíticas, sirve para establecer la presencia de una especie dada en una muestra [18].

Si consideramos una población de átomos, que se hallan en el estado de energía  $E_p$  y que posteriormente se excita para que algunos átomos de esta población pasen al estado  $E_q$  con  $E_p < E_q$  la radiación emitida en el siguiente proceso de deexcitación, estará dada por:

$$\hbar \nu_{qp} = E_q - E_p \quad (1)$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck y  $\nu_{qp}$  es la frecuencia característica de la transición  $q \rightarrow p$ .

En el análisis cualitativo, el problema más común que se presenta es el solapamiento espectral, que consiste en la superposición de la línea analítica con una o varias líneas de otros elementos; también pueden presentarse interferencias por la presencia de bandas moleculares, originadas ya sea del medio circundante (externo) o de compuestos moleculares dentro de la muestra a analizar. Este problema se puede corregir seleccionando líneas analíticas que no se encuentren interferidas, o parcialmente mejorando la resolución del sistema instrumental.

### 1.2.2 Análisis cuantitativo

La segunda etapa, que es el análisis cuantitativo, permite establecer la concentración del elemento presente en la muestra analizada.

El análisis cuantitativo se basa en la relación entre la intensidad de la línea emitida  $I$ , y el número de átomos emisores  $N$ :

$$I \propto f(N)$$

Esta relación permite utilizar la intensidad de la línea espectral como criterio cuantitativo; esto conduce a una ecuación que relaciona la concentración  $C$  de un elemento en una muestra y la intensidad  $I$  de la línea espectral característica de dicho elemento [18, 21]. Esta relación usualmente está expresada por la Ecuación de *Scheibe-Lomakin*:

$$I = KC^m \quad (2)$$

$m$  → Expresa las desviaciones existentes de la linealidad entre la intensidad y la concentración. Estas desviaciones son debidas a fenómenos de auto-absorción. Generalmente se toma igual a 1.

$K$  → Constante de proporcionalidad, incluye diversos parámetros experimentales.

Para el uso de esta relación se toma como medida de la intensidad de la línea analítica el área bajo el pico en la gráfica Intensidad versus Longitud de onda. Para la evaluación del área se toman 6 píxeles alrededor del píxel correspondiente al valor máximo del pico. A este valor se le denomina "Señal Analítica". Las líneas analíticas, para el análisis cuantitativo, deben estar libres de solapamiento.

El análisis cuantitativo requiere de la realización de curvas de calibración (Señal analítica versus concentración) de cada elemento de interés, tomando como referencia una longitud de onda característica (línea analítica) [18].

La técnica LIBS permite realizar medidas cuantitativas de los elementos que se encuentran en menor proporción en un material, por ejemplo, el magnesio en aleaciones de aluminio o el cromo en el acero.

Los factores que afectan la precisión y exactitud del análisis cuantitativo en la técnica LIBS, son los siguientes:

- La homogeneidad de la muestra, ya que sólo una pequeña cantidad de material se remueve y se analiza.
- Las condiciones atmosféricas.
- Las propiedades del láser: fluctuaciones en la energía por pulso, longitud de onda, ancho temporal del pulso.
- Las propiedades mecánicas, como la preparación de la muestra es mínima, las rugosidades que presenta la superficie pueden cambiar la distancia focal del lente a la muestra, o afectar el área del haz que se focaliza sobre la muestra, variando la irradiancia.

## **1.3 EL ACERO**

### **1.3.1 Generalidades**

El acero es sin duda, el metal más adaptable que el hombre ha conocido hasta ahora, y actualmente no tiene rival que le pueda disputar su posición en el campo de la ingeniería. Químicamente, el acero es una aleación de hierro – carbono, con contenido porcentual del hierro, en peso, superior al de cualquier otro componente de la aleación y con contenido de carbono entre el

0.08 y el 2.1%. Cuando la proporción de carbono es superior al 2.1% la aleación hierro – carbono se denomina fundición, la cual no es forjable como los aceros. La máxima proporción de carbono combinado posible es de 6.67%, que es la cementita o carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). En el acero, el carbono no está libre, sino combinado con el hierro en forma de cementita, por ello la aleación autentica es hierro - carburo de hierro [19].

Las propiedades de las aleaciones dependen de:

- Composición química: se da generalmente en tantos por ciento de los elementos que la integran. Los elementos que hacen parte de la aleación definen las propiedades físicas y mecánicas que caracterizan las aleaciones.
- Estructura: es la forma en que está organizada la aleación. Se consideran tres estructuras fundamentales: cristalina, micrográfica (grano) y macrográfica (fibra).
- Constituyentes: Los componentes de los metales aleados pueden agruparse en formas distintas y construir diversas clases de granos, que están compuestos por proporciones fijas de cada elemento.
- Estado mecánico: Tensiones internas a las que pueden quedar sometidas las fibras, después de la mecanización, forja, laminación u otros trabajos realizados con el metal.

Antes de cualquier tratamiento térmico, la mayor parte de los aceros son una mezcla de tres microconstituyente: ferrita, cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) y perlita.

La ferrita es hierro alfa con estructura cristalina centrada en el cuerpo, BCC, con bajo contenido de carbono, es blando, dúctil y magnético. La cementita, es de los tres constituyente el más duro, es frágil, magnético hasta los 210 °C y contiene 6.67% de carbono. La perlita es una estructura laminar de capas

alternadas de ferrita (86.5%) y cementita (13.5%) con propiedades mecánicas intermedias.

Al elevar la temperatura del acero, la ferrita y la perlita, cuya combinación es suave y dúctil, se transforman en austenita, que está formada por cristales de hierro gamma con estructura cristalina centrada en las caras, FCC. Si disminuimos lentamente la temperatura de la austenita, ésta vuelve a convertirse en ferrita y perlita, pero si el enfriamiento es rápido, la austenita se convierte en martensita, formada por cristales de hierro alfa, con estructura tetragonal centrada en las caras.

Los aceros se clasifican en: aceros al carbono, aceros aleados, aceros inoxidables, aceros de herramientas y aceros de baja aleación ultrarresistentes.

### **1.3.2 Elementos de aleación**

El acero es un metal con amplias aplicaciones industriales, porque sus propiedades pueden modificarse, al cambiar la estructura o la composición química. Las influencias que sobre el hierro ejercen los elementos que se le unen para formar el acero son fundamentales para el logro de esa variedad de propiedades que el metal puede presentar [20].

El hierro es el elemento básico del acero. Su estructura cristalina cambia con la temperatura y el tratamiento térmico al que se somete, por eso presenta tres formas alotrópicas distintas: hierro alfa, cuya estructura cristalina es BCC y se encuentra a temperatura ambiente; hierro gamma con estructura FCC y se presenta cuando la temperatura excede los 910°C y el hierro delta con la misma estructura cristalina del hierro alfa, diferenciándose únicamente en el tamaño de los cubos y se obtiene cuando la temperatura alcanza los

1400°C. Las distintas propiedades físicas de las formas alotrópicas y la diferencia en la cantidad de carbono admitida por cada una de las estructuras desempeñan un papel importante en la formación, dureza y temple del acero.

Los elementos carbono, manganeso, fósforo, azufre, y silicio son los que acompañan al hierro en un acero al carbono, no se consideran como elementos de aleación, aunque algunos de ellos forman aleaciones con el hierro, porque el significado usual de las palabras acero aleado lleva implícita la idea del uso de elementos tales como níquel, cromo, molibdeno o vanadio.

Los elementos de aleación pueden agruparse en cuatro clases: La primera comprende aquellos elementos que se disuelven en el hierro en todas proporciones. Suelen llamarse fortalecedores de ferrita, pues hacen al hierro más resistente y tenaz. Entre ellos tenemos el manganeso y el níquel.

El segundo grupo de elementos comprende aquellos que se unen al carbono para formar carburos, compuestos químicos muy duros que, dispersos en una matriz de hierro más blanda, hacen al acero más duro y resistente. Entre estos elementos, llamados formadores de carburos, están el cromo, molibdeno y vanadio.

Otra clase de elementos se emplean en la fabricación del acero para limpiarlo de impurezas perjudiciales o para convertir en inofensiva cualquier impureza que pueda quedar en el metal como consecuencia del proceso de fabricación. Entre estos elementos están el silicio y el manganeso.

El último grupo es el de aquellos elementos que se añaden al acero fundido para contrarrestar los efectos de los óxidos o gases. Estos elementos, entre los que se encuentran aluminio, titanio y circonio, no quedan en el acero en cantidad apreciable; se combinan con las impurezas y pasan a la escoria.

Los elementos de los dos últimos grupos se llaman desoxidantes o limpiadores. Los de los dos primeros grupos se conocen como elementos residuales. Cuando en el acero se encuentran cantidades pequeñas de elementos que no figuran en la composición especificada del acero, estos elementos se designan como accidentales o impurezas.

## 2. IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS EN ACEROS

### 2.1 LIBS EN ACEROS

El progreso tecnológico de varios sectores en la industria ha impulsado a los productores de acero a mejorar el proceso de control de producción y de mejores herramientas que aseguren una óptima calidad.

Entre las aplicaciones de LIBS, el análisis de la composición de muestras metalúrgicas ha sido muy popular por la posibilidad de utilizar el muestreo directo y rápido en fase sólida. Otras aplicaciones de la técnica, relacionadas al análisis del acero, son:

- Análisis de los componentes de las tuberías de acero en ambientes industriales [5]: En muchas industrias, como de cemento, vidrio, materiales industriales, centrales eléctricas, etc., se trabaja con elevadas temperaturas y altos niveles de tensión. Actualmente, se adoptan distintas estrategias para alcanzar la máxima vida útil de operación. Entre esas estrategias, es fundamental, medir los cambios en la composición de puntos críticos, como en la vecindad de las soldaduras donde los elementos se difunden y forman compuestos quebradizos.
- El microanálisis del acero [3,23]: El análisis local de la composición elemental de pequeñas áreas es importante para varias aplicaciones técnicas, por ejemplo, la caracterización de capas delgadas [6], la investigación de texturas, defectos del material, impurezas e inclusiones, que pueden formarse durante el proceso de fabricación y que influyen en las propiedades del producto final. Por esta razón, la industria del acero demanda técnicas analíticas rápidas que provean información espacial

química para caracterizar inclusiones de material en términos de número, tamaño, distribución y composición, mientras se minimiza el tiempo de análisis, necesidades que la técnica LIBS puede suplir.

- Control de producción y calidad del acero [4]: La competencia por obtener un metal de alta calidad a bajo costo, requiere el monitoreo en línea y local de la composición del acero durante todo el proceso de producción, este resultado analítico es, en muchos casos, requerido en un periodo de tiempo de unos pocos minutos ya que el siguiente paso en la elaboración debe ser controlado sobre la base de la información analítica. Con la técnica LIBS se logran estos propósitos: El conocimiento continuo de la composición del gas durante el proceso de fundición, produce información sobre el proceso del alto horno. El análisis directo del acero fundido permite verificar la composición deseada en menos tiempo, con lo que se consume menos energía y material [2]. El conocimiento químico de la escoria provee información esencial para un proceso de control metalúrgico, ya que la composición del acero fundido está influenciado por reacciones químicas de la fundición con los componentes de la escoria [24].

## **2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL**

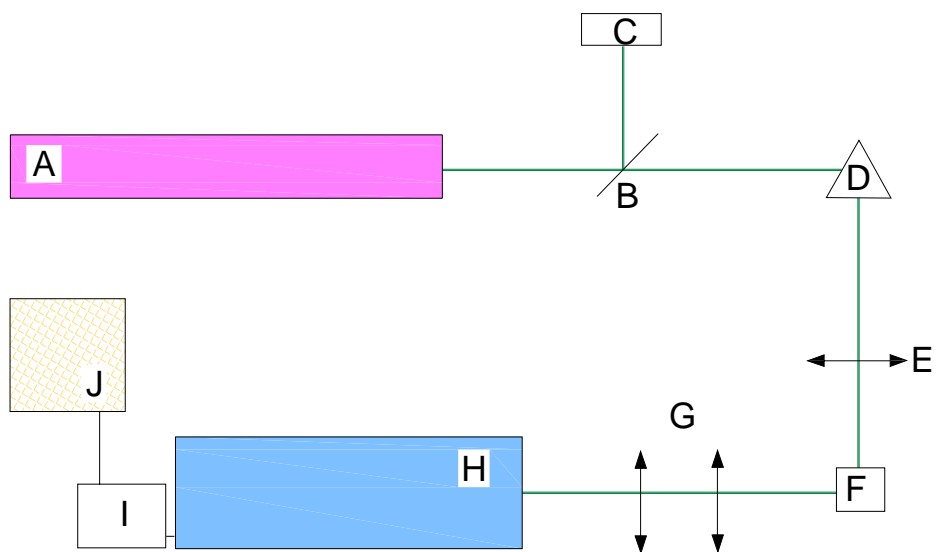
La fotografía y un esquema general del montaje experimental utilizado en la técnica LIBS, se muestra en la figura (1), y consiste de:

- (A) Láser pulsado Nd:YAG Quanta Ray Spectra Physics, trabaja en las longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm, 354 nm y 266 nm. En nuestro caso se trabajó con en el segundo armónico, longitud de onda 532 nm, energía por pulso de 170 mJ y un ancho temporal del pulso de 8 ns.

(a)



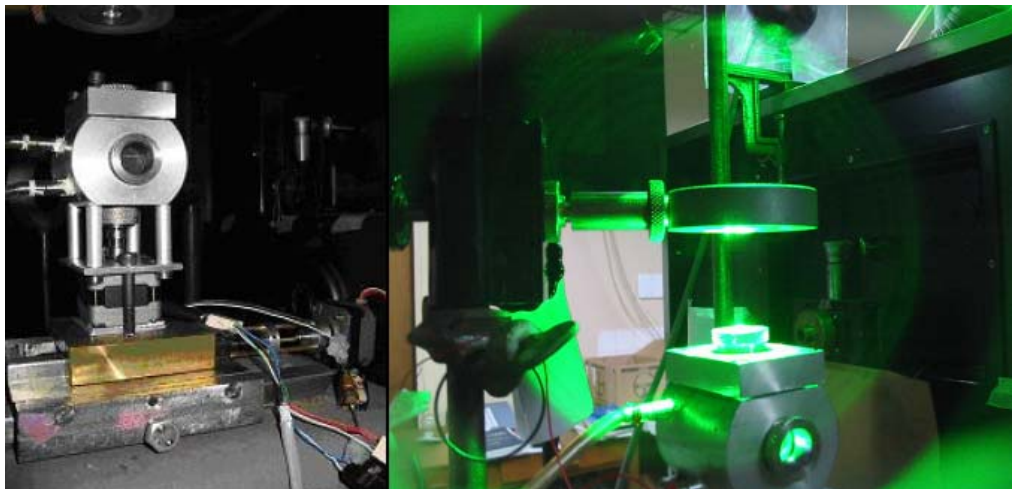
(b)



**Figura 1.** (a) Fotografía del equipo instrumental de LIBS en el LEAM.

(b) Esquema del montaje experimental de la técnica LIBS.

- (B) Divisor de haz (beam splitter), se encarga de desviar parte del haz (~10%) hacia un medidor de energía.
- (C) Medidor de energía OPHIR NOVA, con detector piroeléctrico PE50-BB-DIF-SH, registra la energía del haz láser.
- (D) Prisma, dirige el haz láser hacia una lente.
- (E) Lente de cuarzo, de distancia focal 10 cm, se usa para focalizar el láser sobre la muestra.
- (F) La celda de ablación se muestra en la figura 2, posee tres ventanas que permiten la observación axial de la irradiación, un sistema de translación en el eje X que junto al sistema de rotación del portamuestras permite irradiar toda la superficie, los sistemas de desplazamiento se controlan por computador; y un sistema para controlar la atmósfera. En este proyecto se trabajó atmósfera aire.
- (G) Dos lentes de cuarzo, de distancias focales 20 y 10 cm, coliman y focalizan la radiación del plasma sobre la hendidura del espectrógrafo.



**Figura 2.** Fotografías de la celda de ablación. A la derecha, se muestra la plataforma móvil sobre la cual está montada la celda. A la izquierda se ve la celda durante la irradiación con el haz láser.

(H) Espectrógrafo: es el sistema a través del cual se obtiene la información espectral. El espectrógrafo, marca CVI Digikröm DK 480 de Spectral Products, con montaje Czerny – Turner de 0.5m de distancia focal, con hendidura de entrada de 50µm. Como sistema de dispersión encargado de separar la radiación en sus diferentes componentes espectrales, cuenta con dos rejillas de 1200 planos/mm, la primera con blaze en 300 nm y la segunda con blaze en 600 nm, y una dispersión lineal recíproca de 14.3 Å/mm. La dispersión de una rejilla, determina la capacidad para separar las longitudes de onda. La dispersión lineal recíproca del espectrómetro se calcula a partir del cambio en la longitud de onda  $\lambda$  respecto al cambio en la distancia  $x$  a lo largo del plano focal [17]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x} = \frac{d \cos \beta}{nF} \quad (3)$$

$d, \beta$  y  $F$  son el espaciamiento entre ranuras de la rejilla, el ángulo de difracción y la longitud focal efectiva del sistema, respectivamente.

- (I) Sistema de detección: Cámara CCD (arreglo matricial de fotodiodos) de Princenton Instruments, Roper Scientific, RTE/CCD 128-H, de 1024x128 píxeles, con detectores de 25x25 µm. El detector CCD proporciona condiciones más favorables de sensibilidad, relación señal-ruido (S/N), límites de detección y versatilidad en toma, almacenamiento, visualización y procesamiento de datos.
- (J) Sistema de cómputo: se usa el software WinSpec para controlar la CCD y almacenar los espectros para sus posteriores análisis cualitativo y cuantitativo.

## 2.3 MUESTRAS

Para la construcción de las curvas de calibración, y para verificar la capacidad analítica, se usaron muestras de acero, cuya composición se da en la tabla 1 y 2.

La preparación de las muestras antes de irradiarlas, fue mínima, se cortaron en pastillas de tamaño uniforme, de 9.9 mm de diámetro y 2 mm de espesor, y su superficie se limpió con alcohol.

**Tabla 1.** Composición de los aceros usados para la curva de calibración.

	AISI 1020 <sup>1</sup>	Martensítico	AISI 1045	SS 430
Cr	0,13	15,60	0,104	16,58
Ni	0,13	4,554	0,026	0,176
Mn	0,79	0,821	0,866	0,352
Cu	0,33	2,835	0,009	---
C	0,21	0,034	0,523	0,072
Si	0,21	0,353	0,249	---
Mo	---	0,318	0,007	---
P	0,018	0,015	0,008	0,012
S	0,034	0,015	0,025	0,004
Sn	0,02	---		---
V	0,005	0,09	0,001	0,09
Nb	0,022	---		---
Ti	---	0,002	0,015	---
W	---	---		---
Al	---	---	0,023	---
Pb	---	---	0,006	---

Todas las composiciones se dan en contenido porcentaje en peso.

--- Concentraciones no reportadas

<sup>1</sup> Suministrada por el fabricante (ACASA), de acuerdo con el certificado de calidad N° 16662, del 29 de abril del 2004

**Tabla 2.** Composición de los aceros de análisis.

	AISI 304	AISI 4140	ASSAB DF2
Cr	18 – 20	0,8 – 1,1	0,6
Ni	8,0 – 12	---	---
Mn	2,0 máx.	0,75 – 1,0	1,2
Cu	---	---	---
C	0,08 máx.	0,38 – 0,43	0,9
P	0,03 máx.	0,035 máx.	---
S	0,045 máx	0,04 máx.	---
Mo	---	0,15 – 0,25	---

Todas las composiciones se dan en contenido porcentual de peso.

--- Concentraciones no reportadas

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO

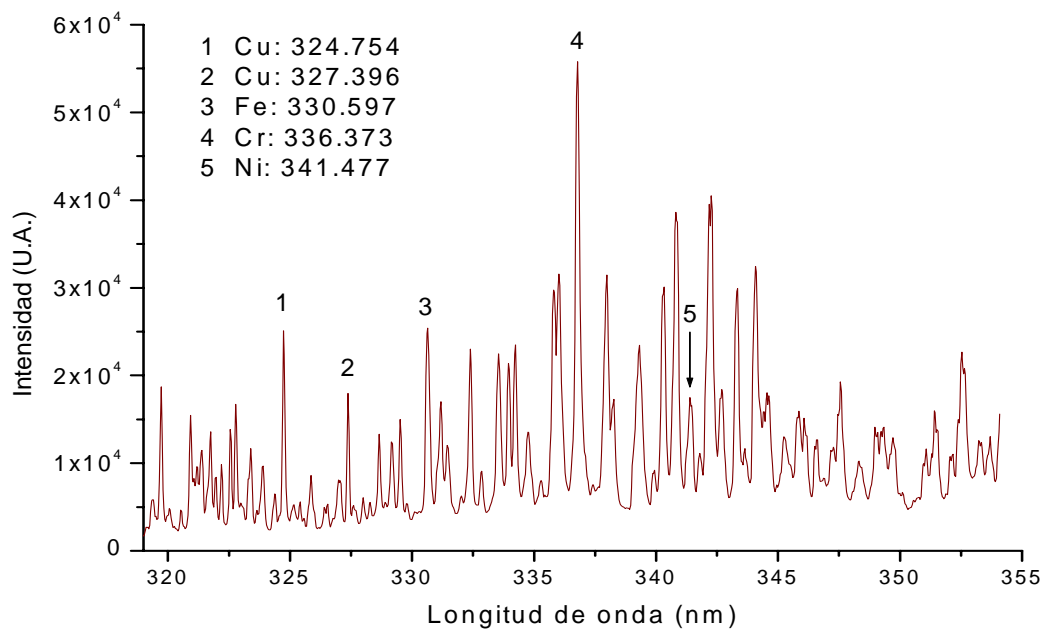
Debido a que con los detectores optoelectrónicos y al sistema de dispersión del espectrógrafo se observa una región espectral de tamaño limitado, es necesario “fragmentar” el intervalo espectral total de interés, en secciones del tamaño de la región observada con los detectores. A estas secciones se les denomina “Ventanas Espectrales” [18]. Para la CCD y el espectrógrafo disponibles en el montaje, las ventanas espectrales son secciones de ~35.75 nm, por lo que se realizaron 24 tomas para reconstruir el espectro en el rango espectral 200 a 900 nm, para buscar líneas libres de solapamiento, que establezcan la presencia de los elementos aleados en el acero. Se identificaron líneas analíticas de los elementos Fe, Cr, Mn, Cu, Ni y Ca, su longitud de onda y ventana espectral se muestra en la tabla 3.

Por el alto contenido de hierro en el acero, el problema más común que se presenta son las interferencias espectrales, ya que el espectro del hierro es rico en líneas atómicas, lo que ocasiona la superposición de longitudes de onda con otros elementos.

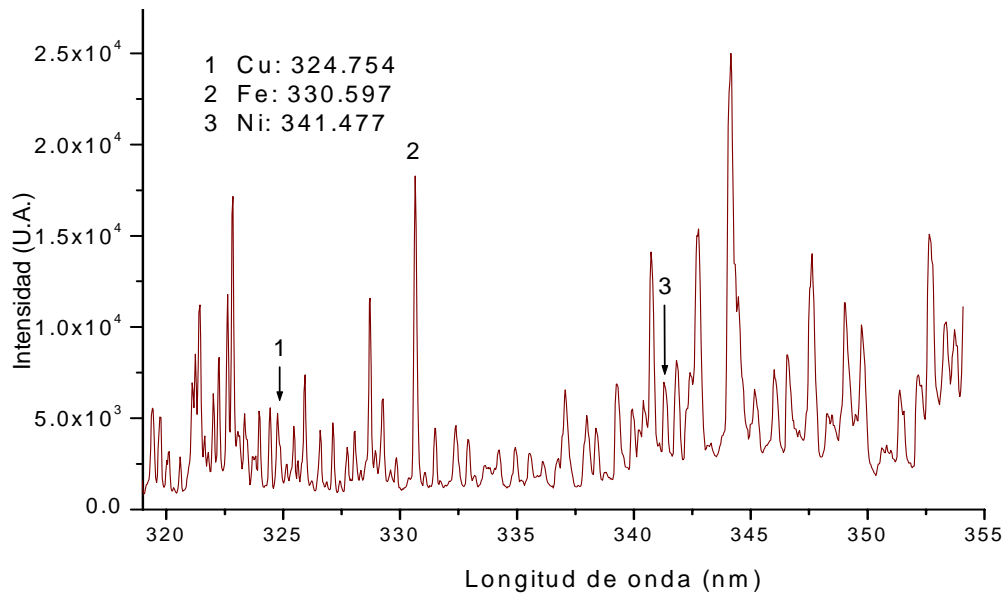
**Tabla 3.** Líneas analíticas de elementos y ventanas espectrales.

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (nm)	VENTANA ESPECTRAL (nm)
Fe	330.597, 404.582, 430.576	340, 400, 430
Cr	425.433	430
Mn	403.076, 403.307, 403.449	400
Cu	324.754, 327.306	340
Ni	342.371	340
Ca	393.367, 396.847	400

La figura 3 muestra el espectro del acero martensítico correspondiente a la ventana espectral 340, vemos señales claramente identificables de elementos como el cobre, hierro, cromo y níquel, que se presentan en concentraciones distintas a las del acero AISI 1045, figura 4, en el que las líneas analíticas del cobre y níquel presentan menor intensidad y la línea del cromo prácticamente desaparece. En el anexo se presentan los espectros para todas las muestras de acero.

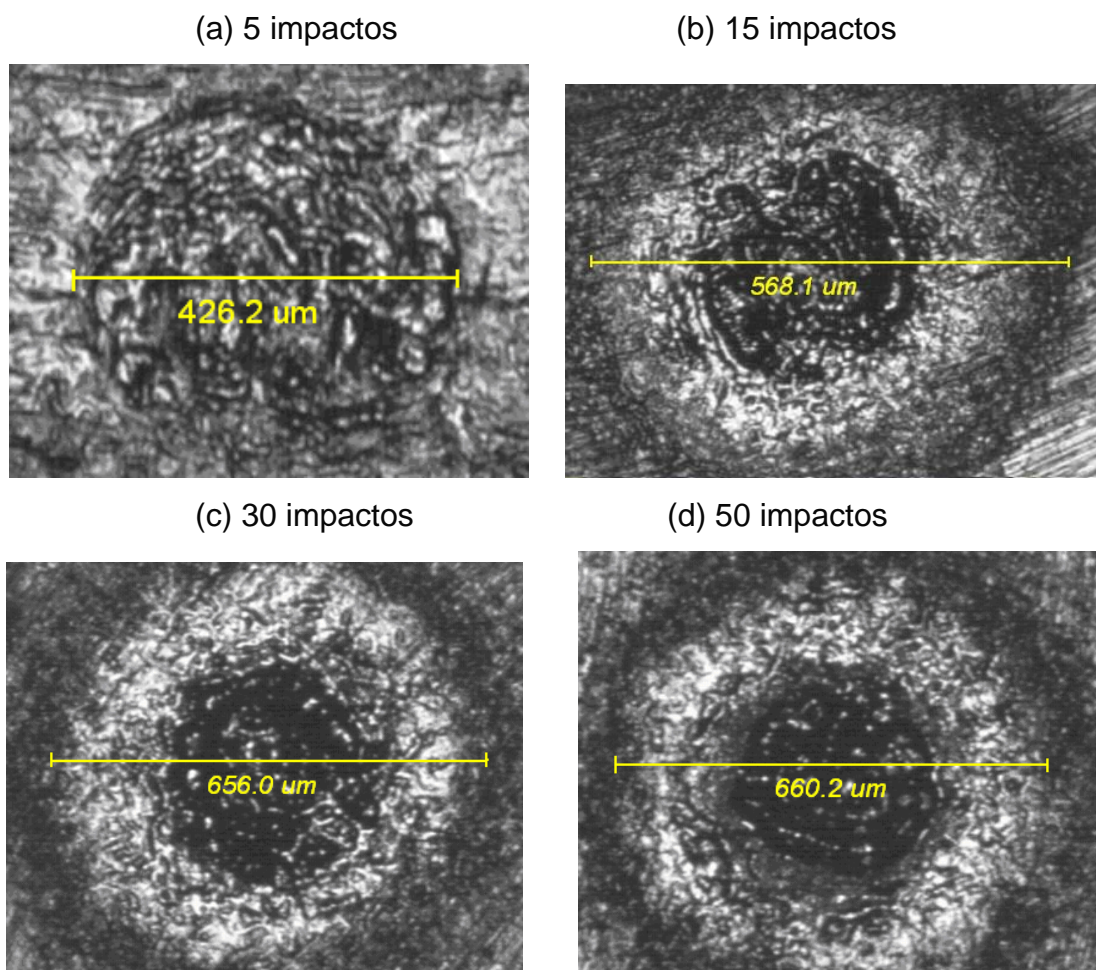


**Figura 3.** Espectro del acero martensítico correspondiente a la ventana 340.



**Figura 4.** Espectro del acero AISI 1045 correspondiente a la ventana 340.

En la figura 5, se observan los cráteres formados sobre la superficie de la muestra de acero AISI 304, en general, presentan cráteres de poco diámetro con lo que comprobamos que la técnica LIBS puede ser considerada como no destructiva. A medida que aumenta el número de impactos, se observa fundición, deformación del material alrededor del cráter y aumento del diámetro de impacto. La profundidad de los cráteres no pudo ser medida con los instrumentos que se tenían a disposición.



**Figura 5.** Cráteres resultantes después de 5, 15, 30 y 50 impactos.

### 3.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Se realizaron curvas de calibración para el cromo, manganeso, níquel y cobre; que se presentan en las figuras 6 a 11. En el caso del calcio, aunque se encontraron líneas analíticas, no se contaban con puntos de referencia para realizar la curva de calibración.

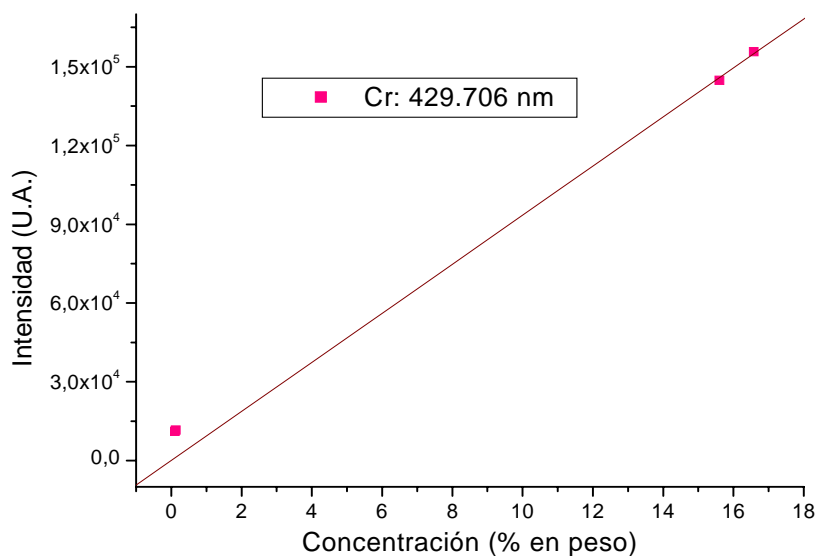
Para cada acero se realizaron tres tomas por cada ventana espectral, esto con el fin de observar las variaciones de intensidad de la señal analítica y calcular un promedio. Los resultados se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Intensidades de las señales analíticas de los elementos de interés.

ACERO	Intensidad Ni 341,447 nm	Intensidad Promedio	Intensidad Cr 429,706 nm	Intensidad Promedio	Intensidad Mn 403,076 nm	Intensidad Promedio	Intensidad Cu 324,754 nm	Intensidad Promedio
AISI 1045	6845,50	11759,08	11184,00	11144,69	80052,50	83546,17	30569,00	29137,00
	12883,25		12345,77		82691,50		27571,50	
	15548,50		9904,30		87894,50		29270,50	
AISI 1020	17020,29	21568,52	10601,90	11623,93	105287,50	91454,00	68681,00	74104,50
	24105,49		11650,90		89881,00		76589,00	
	23579,79		12619,00		79193,50		77043,50	
SS 430	17640,00	17107,50	161522,36	155778,70	70359,00	56095,33	23968,00	22857,00
	17233,50		156320,27		57139,50		22843,75	
	16449,00		149493,45		40787,50		21759,25	
martensítico	62989,00	61875,83	155006,41	144812,76	90381,00	85220,83	125664,00	121988,00
	62543,50		145421,86		75094,50		123518,50	
	60095,00		134010,00		90187,00		116781,50	
AISI 4140	43533,50	41030,50	57394,50	60672,39	96964,50	97656,50	52948,40	51202,78
	37824,00		61573,67		96122,50		47918,75	
	41734,00		63049,00		99882,50		52741,20	
AISI 304	74624,50	73712,67	172245,50	165337,03	101723,00	101935,00	51972,00	51448,17
	78124,50		163673,73		102584,00		54028,00	
	68389,00		160091,86		101499,00		48344,50	
ASSAB DF2	19117,98	21330,49	19913,80	21808,27	72785,00	58991,00	40370,41	45698,48
	23036,50		24542,40		51738,50		48634,05	
	21837,00		20968,60		52449,50		48091,00	

Para construir la curva de calibración del cromo, figura 6, se cuenta con cuatro puntos, dos de ellos presentan una concentración muy similar y baja por lo que se observa como si fuera un mismo punto. Los otros dos, presentan una concentración mucho más alta dejando un espacio intermedio vacío. Por esta razón, el único comportamiento que se puede predecir es una línea recta. Los resultados que se obtienen al calcular las concentraciones para las muestras de análisis, tabla 5, a través de la ecuación resultante de la regresión lineal, están fuera del rango que especifica la norma para el caso de los aceros AISI 4140 y ASSAB DF2.

**Figura 6.** Curva de calibración para el cromo  $\lambda = 429.706nm$

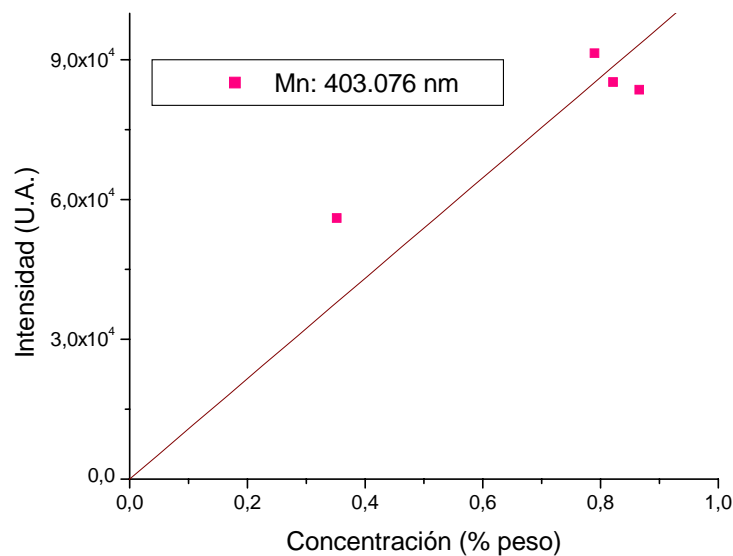


La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$Y = 9347,30X \quad R^2 = 0.999 \quad (4)$$

Para la curva de calibración del manganeso, figura 7, se cuenta con cuatro puntos, cuyas concentraciones están más proporcionadas, que en el caso del cromo. Las concentraciones calculadas a través de la ecuación resultante de la regresión lineal, concuerdan con la norma en el caso de los aceros AISI 304 y AISI 4140, para el caso del acero ASSAB DF2, la concentración encontrada es baja.

**Figura 7.** Curva de calibración para el manganeso  $\lambda = 403.076nm$

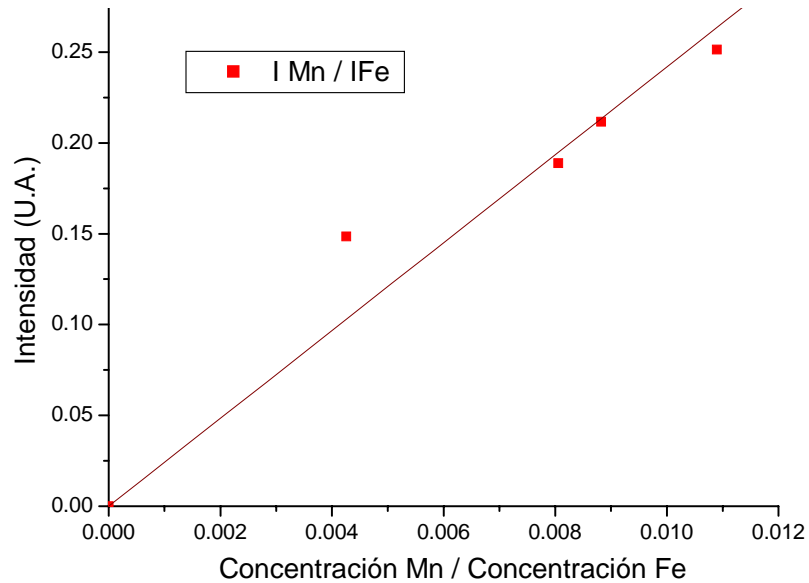


La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$Y = 107878,16X \quad R^2 = 0.942 \quad (5)$$

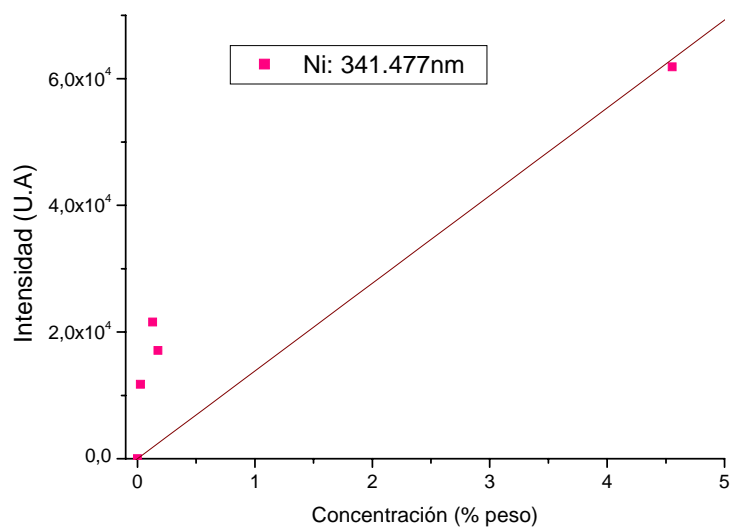
En la curva de calibración para el manganeso, se observa que en los últimos tres puntos la intensidad disminuye cuando aumenta la concentración, esto se debe a fenómenos de la ablación, incluidos en la  $K$  de los parámetros experimentales, pero mejora, figura 8, cuando se utiliza una analítica línea de hierro, dentro de la misma ventana, como estándar interno. La línea usada fue Fe: 404.582 nm. Las concentraciones a partir de esta gráfica nos dan en

función del hierro, cuya concentración también es desconocida para las muestras de análisis.



**Figura 8.** Curva de calibración para el manganeso, con estándar interno.

Para la curva de calibración del níquel, figura 9, se cuenta con cuatro puntos, tres de ellos de concentraciones similares y uno de concentración mayor. Nuevamente observamos un espacio en la gráfica que nos deja sin información acerca del comportamiento de las intensidades en ese rango de concentraciones. Esto influye para que la concentración calculada en el acero AISI 304, a partir de la regresión lineal, sea menor a lo que exige la norma. En los otros dos aceros, la norma no especifica rango, por lo que no podemos establecer que tan precisos son los resultados.

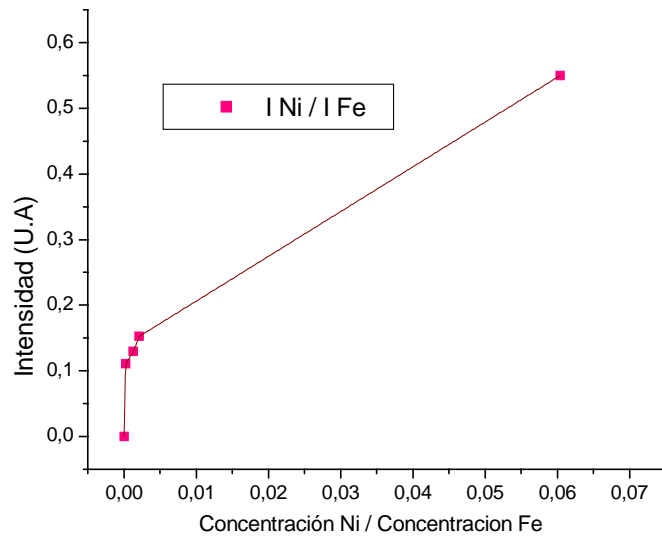


**Figura 9.** Curva de calibración para el níquel  $\lambda = 341.477\text{nm}$

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

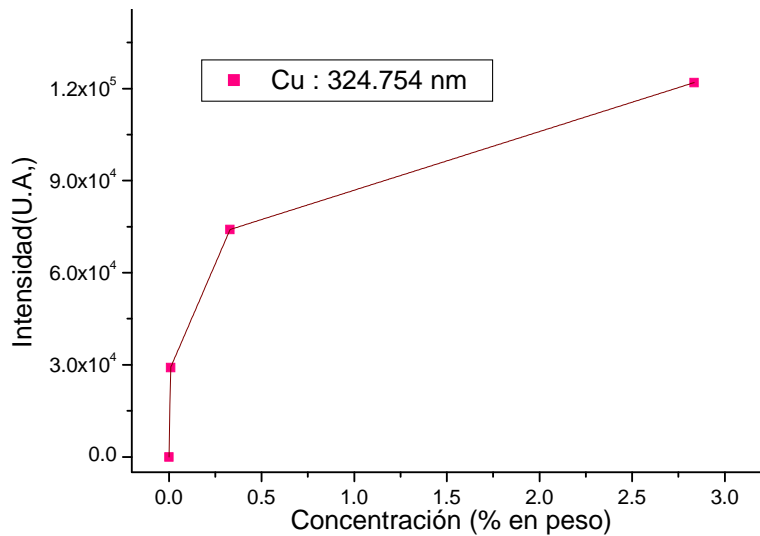
$$Y = 13847,83X \quad R^2 = 0.987 \quad (6)$$

Al igual que en el caso del manganeso, la curva de calibración para el níquel, mejora, figura 10, cuando se utiliza una analítica línea de hierro como estándar interno. La línea usada es Fe: 330.597 nm. Los resultados de las concentraciones calculadas con esta gráfica nos da en función del hierro, cuya concentración también es desconocida para las muestras de análisis.



**Figura 10.** Curva de calibración para el níquel, con estándar interno.

Por último, para la curva de calibración del cobre, figura 11, se cuenta con tres puntos, de concentraciones mejor proporcionadas que en los casos anteriores. Vemos que la curva presenta autoabsorción, así que se utiliza la interpolación, incluyendo el punto (0,0), para calcular la concentración de los aceros de análisis. En el caso del cobre, la norma no indica un rango de concentración para ningún acero, por lo que no podemos establecer que tan precisos son los resultados.



**Figura 11.** Curva de calibración para el cobre  $\lambda = 324.754nm$

### 3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Se usa la ecuación de *Sheibe-Lomakin* (2) para realizar el análisis cuantitativo.

Los resultados de la cuantificación de los elementos de interés se observan en la tabla 5, y la norma para cada acero se presentó en la tabla 2. La muestra SS 430, es una muestra patrón para las curvas de calibración de cromo, níquel y manganeso, por eso sólo se cuantificó el cobre.

**Tabla 5.** Resultados de concentración de los elementos.

Muestra	Cr	Ni	Mn	Cu
SS 430	---	---	---	0.007
AISI 304	17.688	5.322	0.944	0.167
ASSAB DF2	2.333	1.540	0.546	0.123
AISI 4140	6.490	2.962	0.905	0.166

Todas las composiciones se dan en contenido porcentual de peso.

#### 4. CONCLUSIONES

- A pesar de que el espectro del acero generado por la técnica Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser –LIBS- en atmósfera aire, es rico en líneas atómicas de hierro, que solapan las líneas analíticas de los elementos que hacen parte de la aleación, se identificaron y cuantificaron elementos importantes para el acero como el cromo y níquel. También se cuantificó el manganeso y cobre. Se encontró una señal claramente identificable del calcio, pero no se cuantificó por la ausencia de parámetros para realizar la curva de calibración. Otros elementos como el azufre, posee líneas atómicas, en una región del espectro que no abarca LIBS en atmósfera aire. Se identificaron líneas de molibdeno, aluminio y carbono pero interferidas por líneas de hierro o de poca intensidad, que no permite la cuantificación. Los demás elementos como vanadio, wolframio, niobio, estaño, fósforo, titanio presentan bajas concentraciones, y no se lograron identificar.
- Se observó buena repetibilidad al calcular la señal analítica, en los espectros resultantes de las tres tomas que se realizaron para cada ventana espectral, en cada acero. Con lo cual, podemos observar que las fluctuaciones de energía del haz láser y las condiciones del plasma, varían poco entre toma y toma.
- Se comprobó la sencillez, rapidez y no destructividad de la técnica, pues permitió el análisis directo en el acero en fase sólida, y los cráteres formados después de la irradiación, fueron superficiales y de poco diámetro.

#### 4.1 RECOMENDACIONES

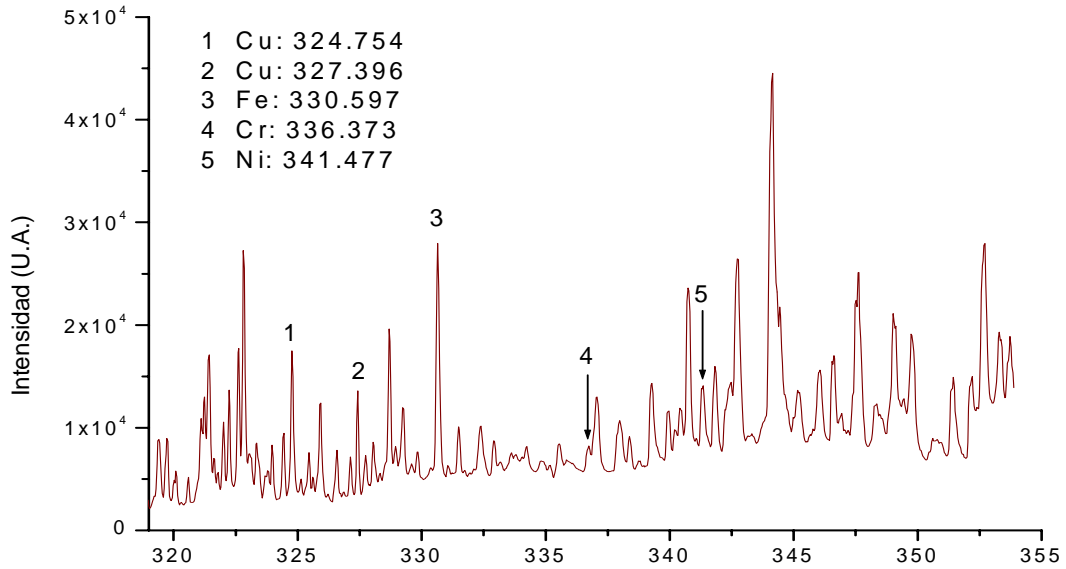
- Construir curvas de calibración con un mayor número de muestras patrón, que posean concentraciones más proporcionadas, para mejorar los resultados del proceso de cuantificación.
- Realizar el análisis químico por medio de otras técnicas, para evaluar la precisión del método.
- Utilizar como detector una cámara intensificada (ICCD), la cual permite registrar señales de elementos que no son observados con el detector usado en este proyecto. De igual manera sería interesante la información que se obtendría con un detector de resolución temporal.
- Mejorar la resolución del sistema para evitar solapamientos, y así realizar la cuantificación de un mayor número de elementos.
- Desarrollar nuevos proyectos de investigación del acero, en el que aprovechen otras ventajas de la técnica LIBS como el análisis local de defectos e inclusiones.
- Automatizar el sistema para disminuir el tiempo de análisis.
- Realizar análisis de multivariable, para incluir la influencia que ejercen todos los elementos en la intensidad de una línea analítica, para mejorar las curvas de calibración y los resultados analíticos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

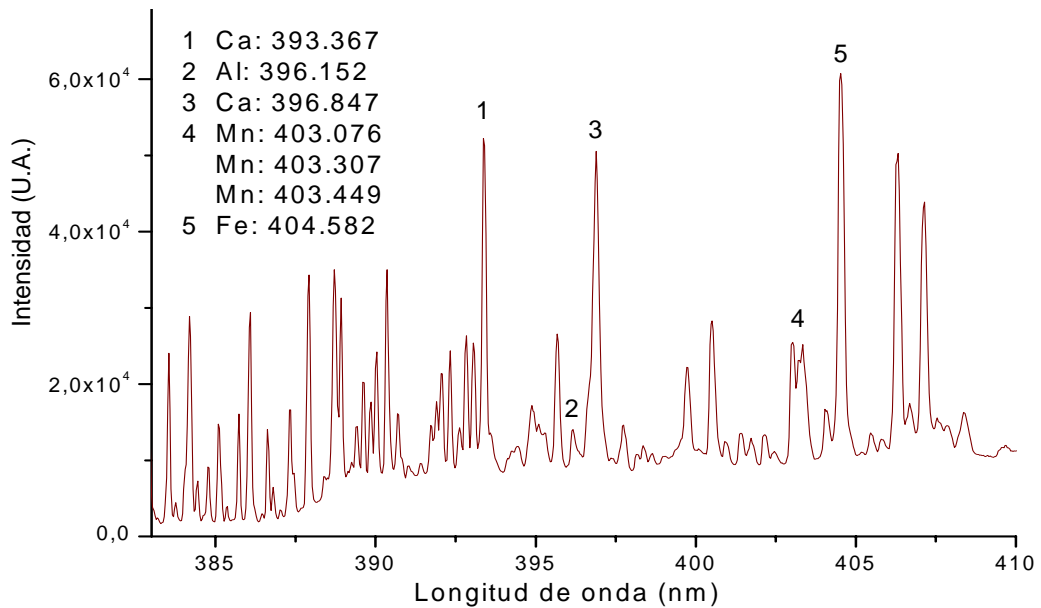
- [1] L. Radziemski. *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 1109-1113, (2002).
- [2] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, N. Ramaseder. *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 685-693, (2001).
- [3] K. Loebe, A. Uhl and H.Lucht. *Appl. Optics*, **42**, 6166-6172, (2003).
- [4] R. Noll, H. Bette, A. Brysh, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm. *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 637-649, (2001).
- [5] D. Bulajic, G. Cristoforetti, M. Corsi , et al. *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 1181-1192, (2002).
- [6] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, and M. Hemmerlin. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 451 – 456, (2004)
- [7] L. St-Onge , E. Kwong , M. Sabsabi and E.B. Vadas. *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 1131-1140, (2002)
- [8] S. Palanco , J. J. Laserna. *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 1321 – 1327, (2000).
- [9] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino. *Spectrochimica Acta B*, **57**, 1219-1234, (2002).
- [10] L. St-Onge , E. Kwong , M. Sabsabi and E.B. Vadas. *Spectrochim. Acta Part B* **57**, 1131-1140, (2002).
- [11] A. Jurado-Lopez, M.D. Luque de Castro. *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 1291-1299, (2003).
- [12] Informe de análisis de carbones colombianos del LEAM.
- [13] I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, M kompitsas. *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 671-683, (2004).
- [14] K. Rai, F. Yueh, and J. Singh. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3589 – 3599, (2002)

- [15] M. Sabsabi, L. St-Onge, V. Detalle J.M. Lucas. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A new tool for process control". Comunicación interna.
- [16] R. Russo. *Appl. Spectrosc.* **49**,14A - 28A, (1995).
- [17] Spectral Product Catalog. July, 1997.
- [18] D. Padilla. "Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP)". Tesis, UIS, 2001.
- [19] Anonymous, *Machine Design*; Jun 1994; 666-683
- [20] Parker Charles. "Metalurgia de los aceros de calidad". 1951
- [21] E. Mejía. "Implementación de un método analítico por Espectroscopía de Emisión utilizando una línea de fotodiodos como detector en el análisis de metales en carbones colombianos". Tesis, UIS, (1994).
- [22] M. Sabsabi, P. Cielo. *Appl. Spectrosc.* **49**, 499 - 506, (1995).
- [23] M. Mateo, L. Cabalín, and J. Laserna. *Appl. Spectrosc.* **57**, 1461 - 1467, (2003).
- [24] M. Kraushaar, R. Noll, H.Schmitz. *Appl. Spectrosc.* **57**, 1282-1288, (1995).

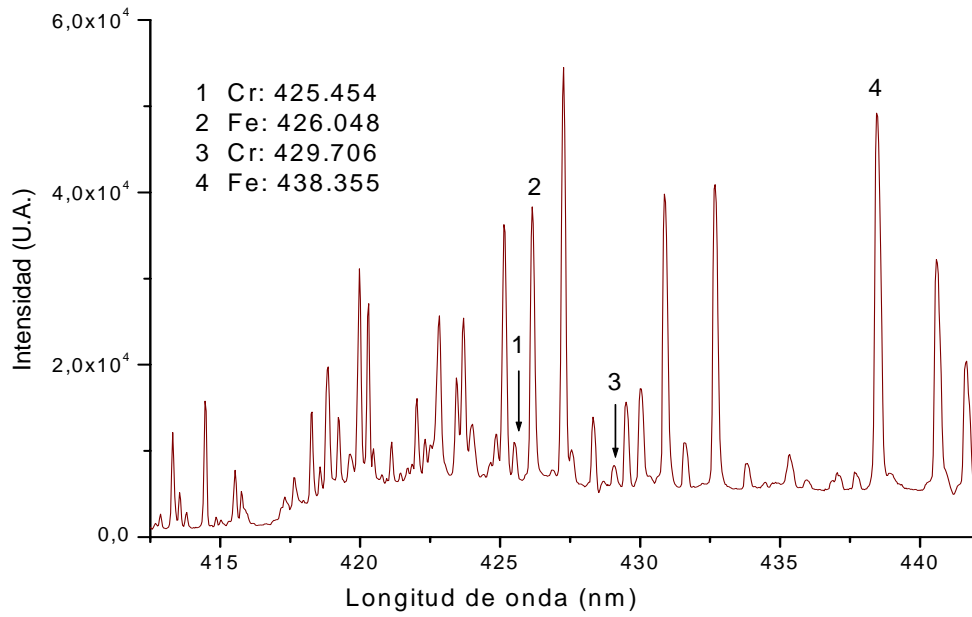
## 6. ANEXO 1



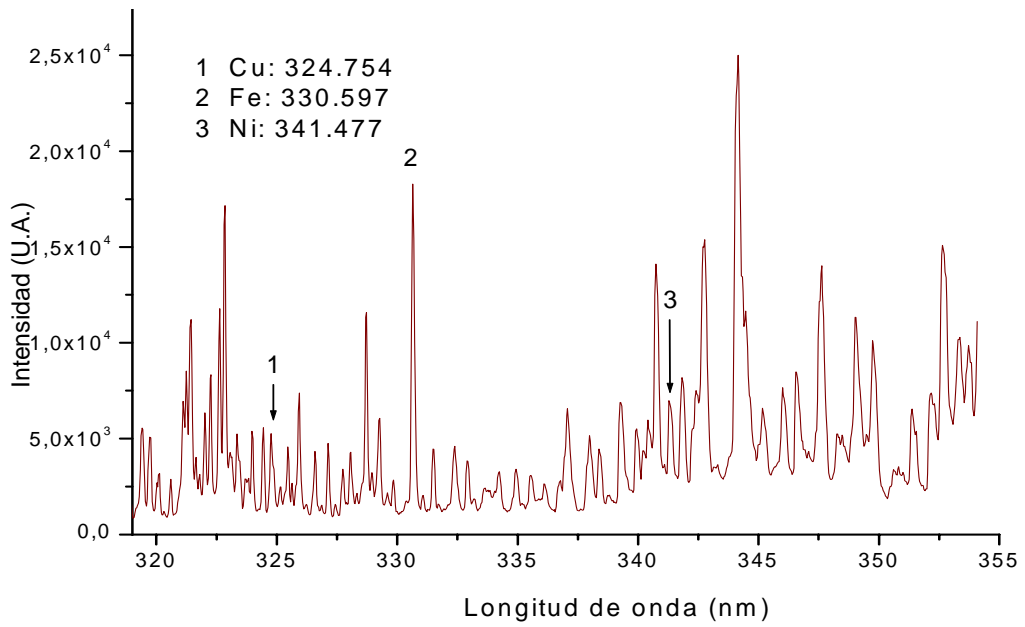
**Figura A.1.** Ventana 340 para el acero AISI 1020.



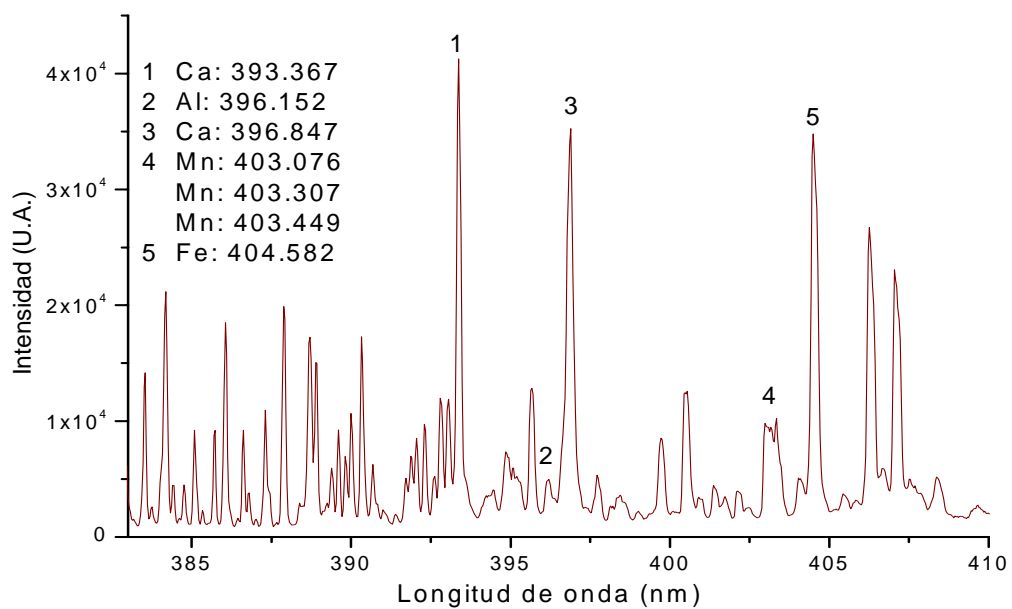
**Figura A.2.** Ventana 400 para el acero AISI 1020.



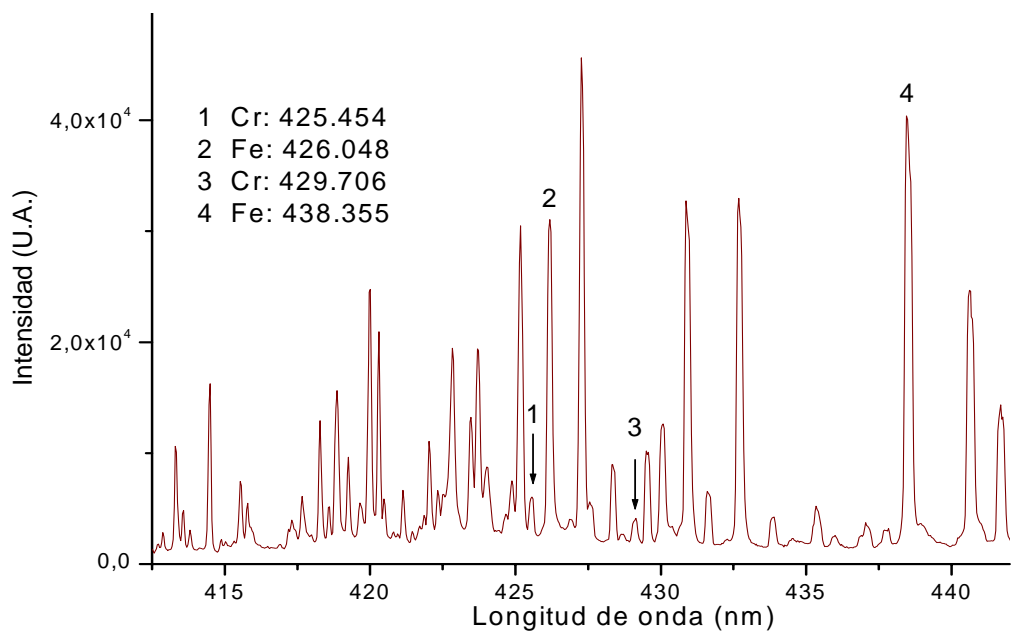
**Figura A.3.** Ventana 430 para el acero AISI 1020



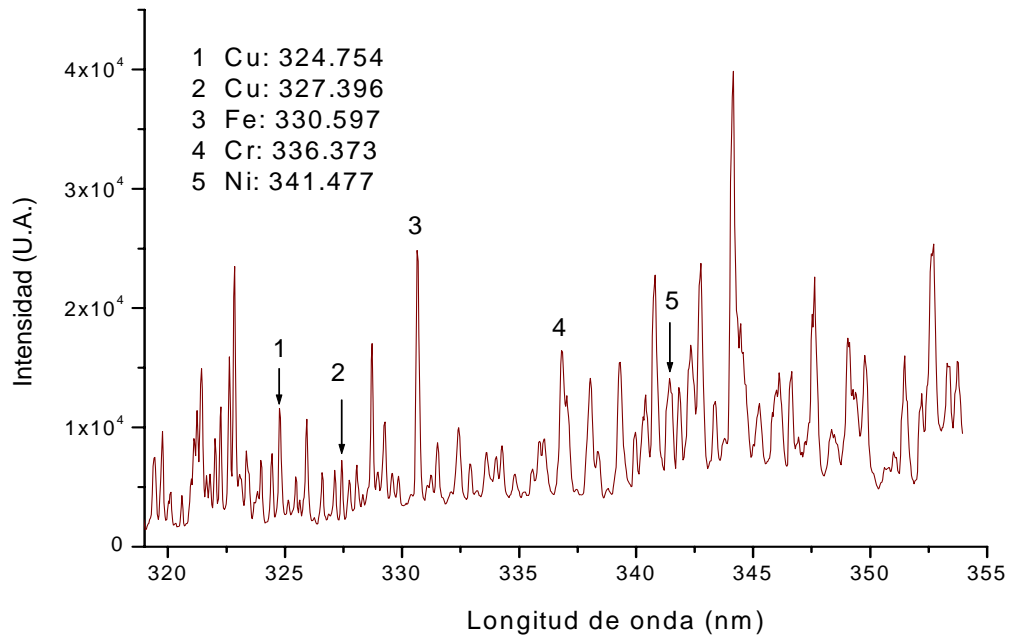
**Figura A.4.** Ventana 340 para el acero AISI 1045.



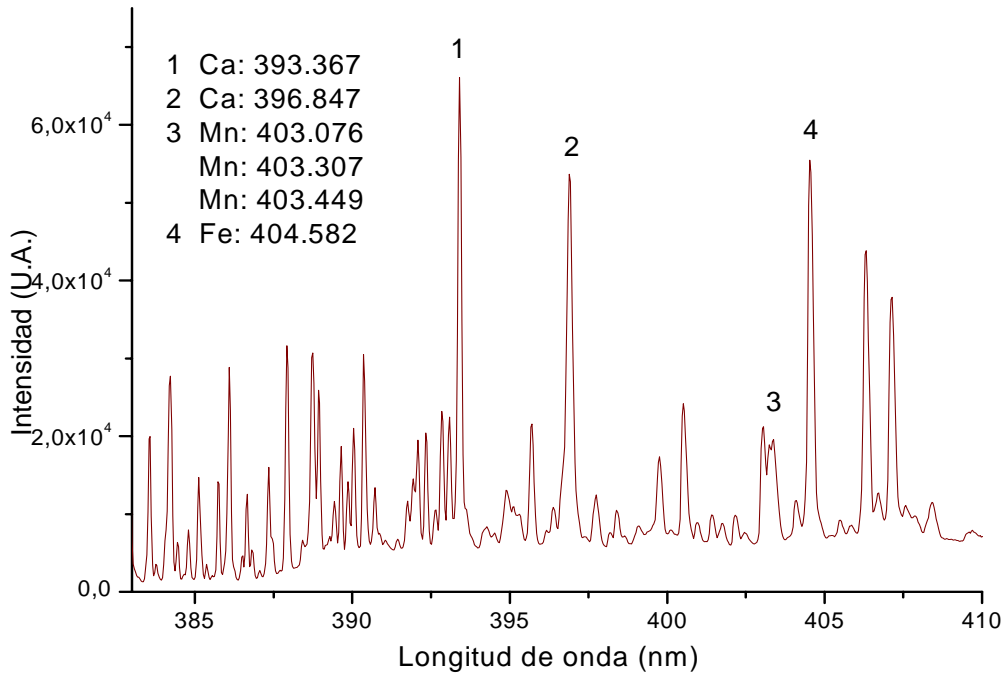
**Figura A.5.** Ventana 400 para el acero AISI 1045.



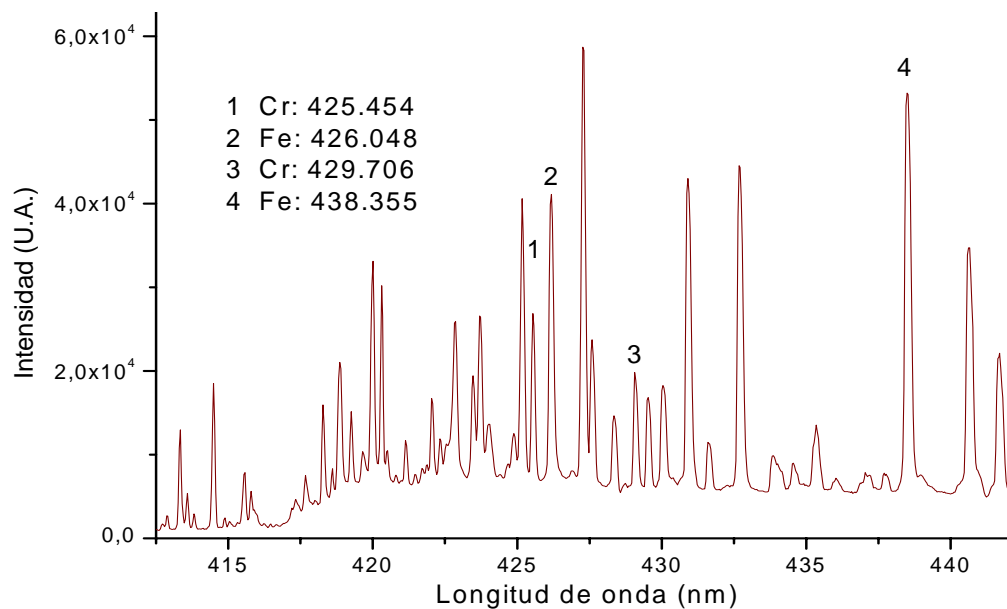
**Figura A.6.** Ventana 430 para el acero AISI 1045.



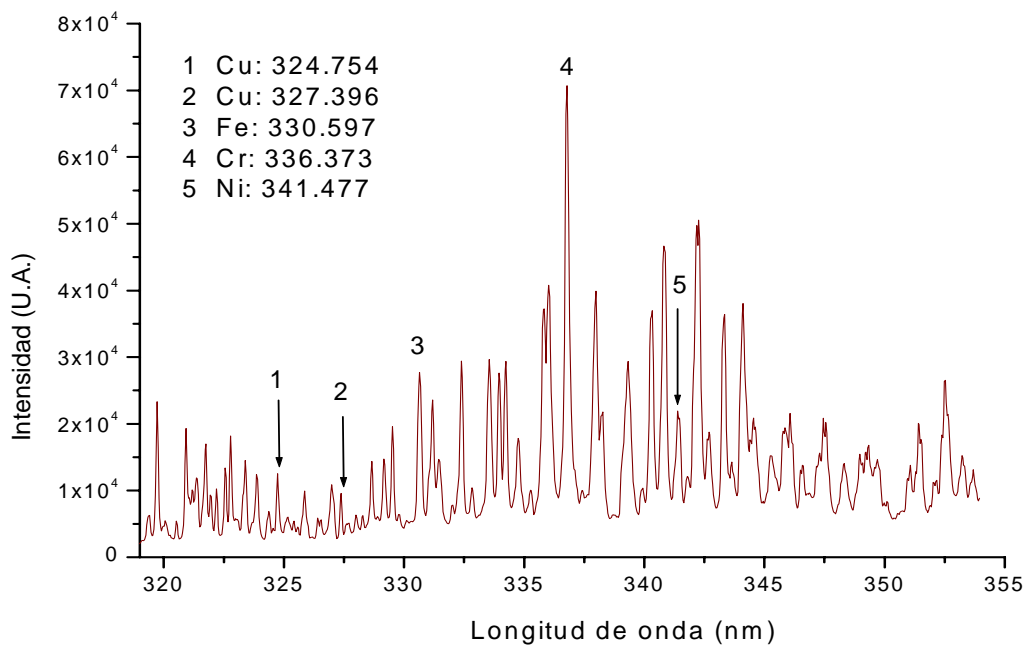
**Figura A.7.** Ventana 340 para el acero AISI 4140.



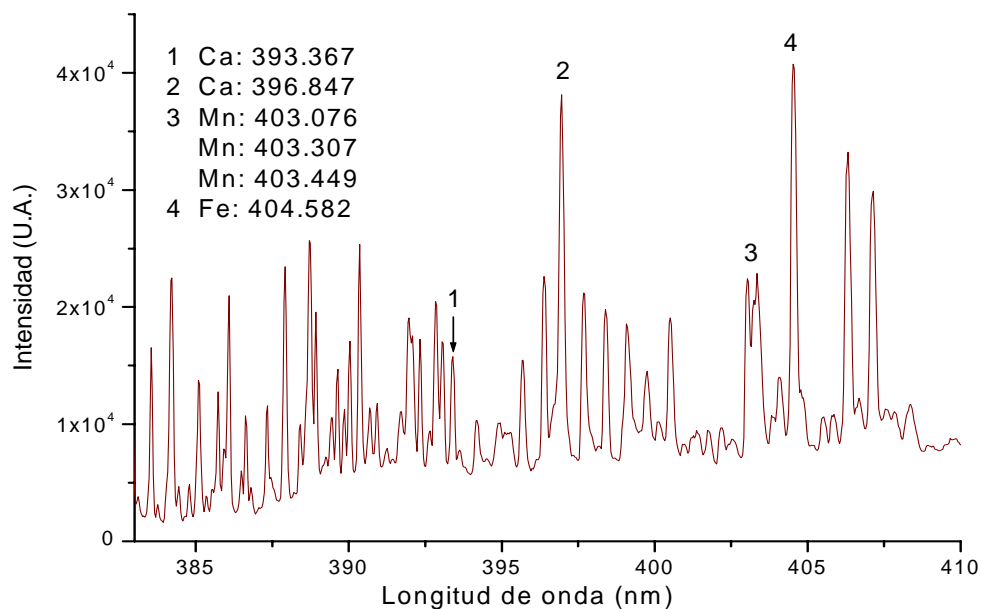
**Figura A.8.** Ventana 400 para el acero AISI 4140.



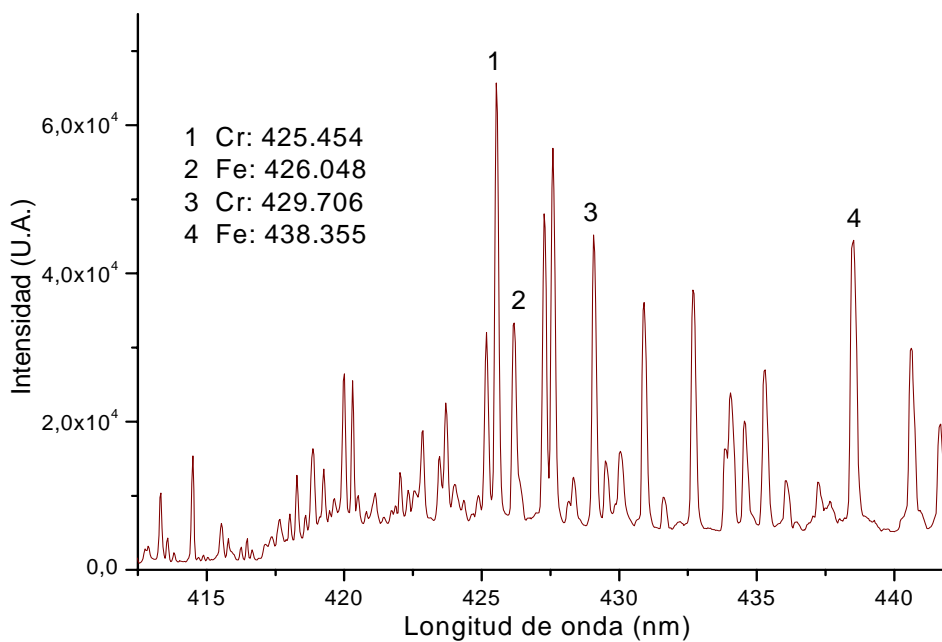
**Figura A.9.** Ventana 430 para el acero AISI 4140.



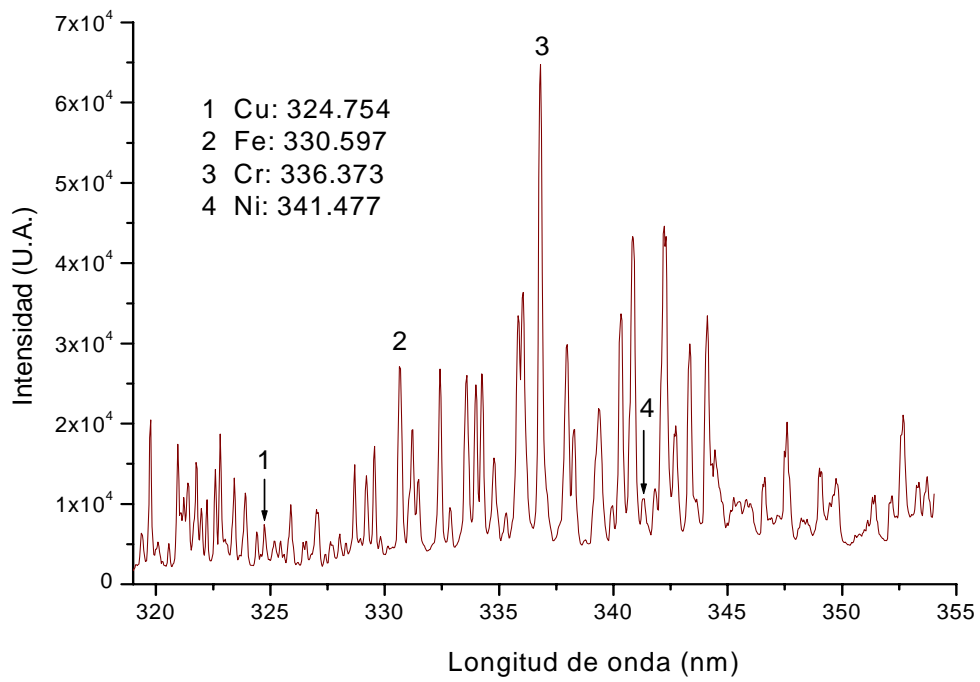
**Figura A.10.** Ventana 340 para el acero AISI 304.



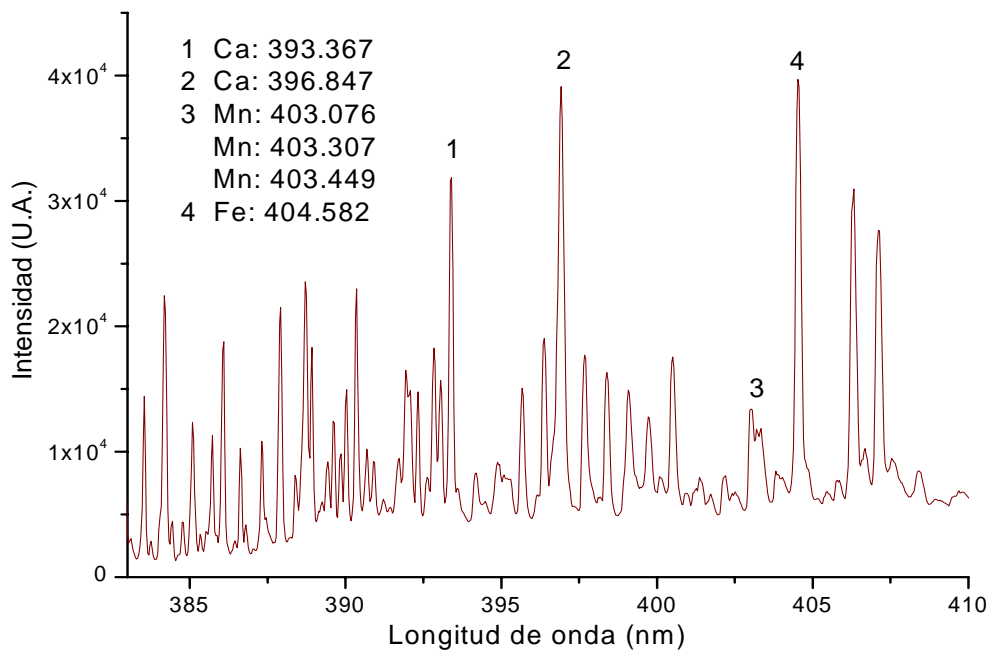
**Figura A.11.** Ventana 400 para el acero AISI 304.



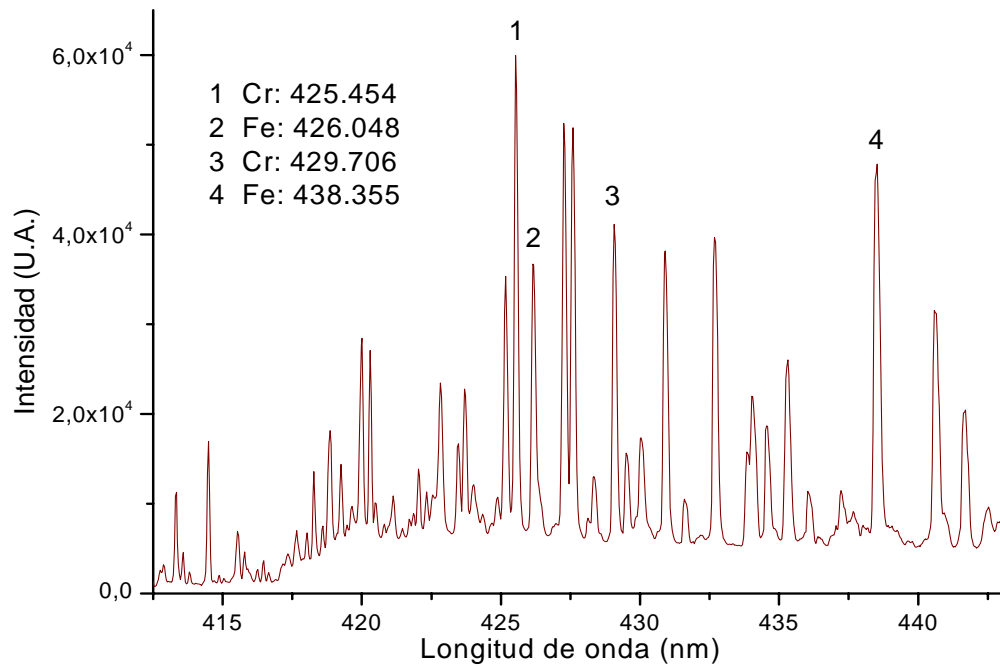
**Figura A.12.** Ventana 430 para el acero AISI 304.



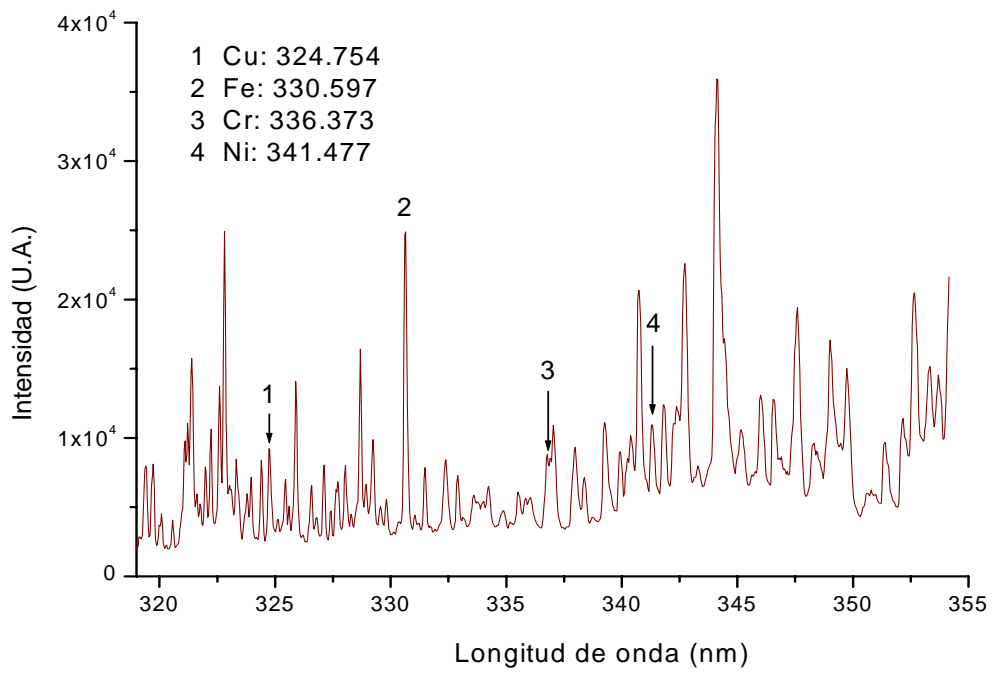
**Figura A.13.** Ventana 340 para el acero SS 430.



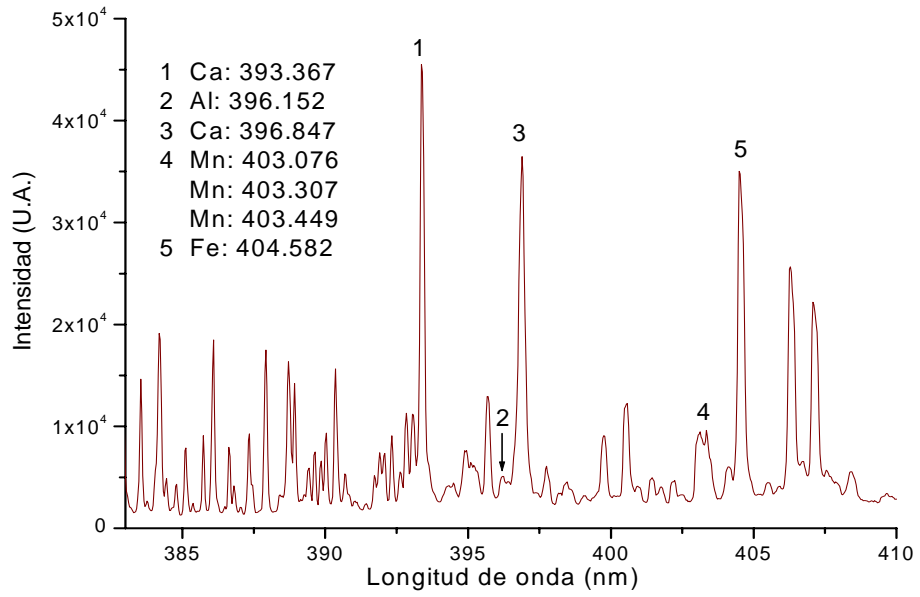
**Figura A.14.** Ventana 400 para el acero SS 430.



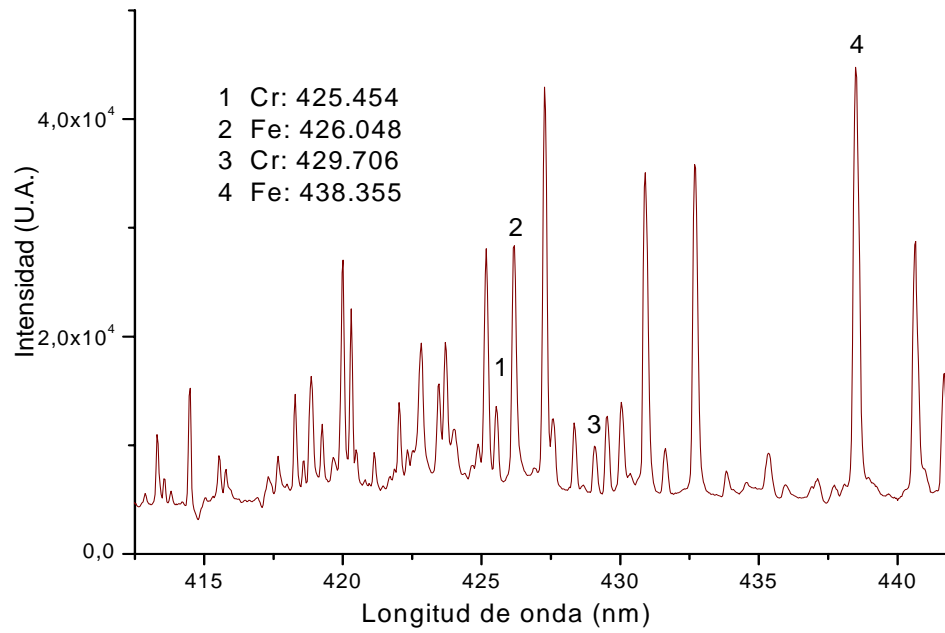
**Figura A.15.** Ventana 430 para el acero SS430.



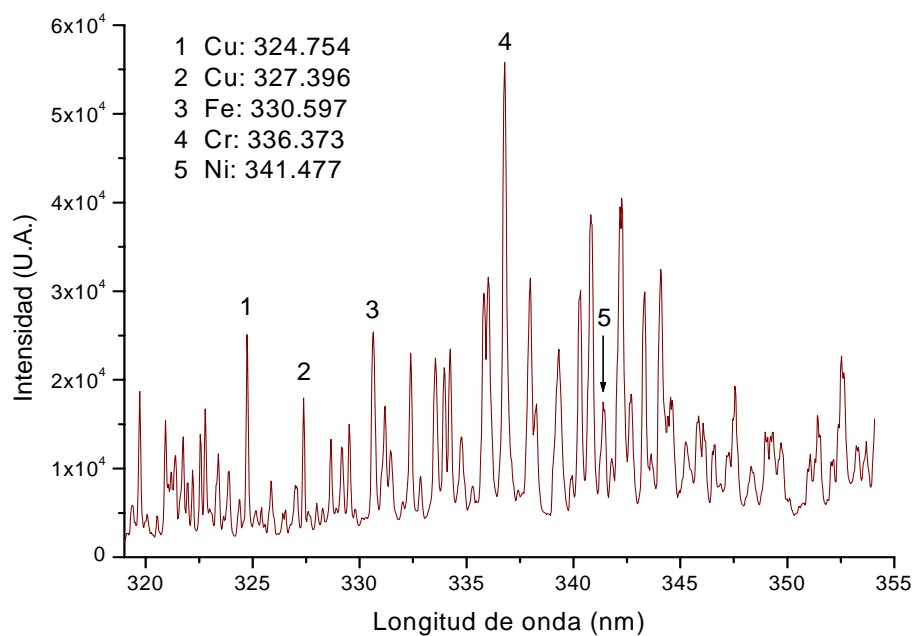
**Figura A.16.** Ventana 340 para el acero ASSAB DF2



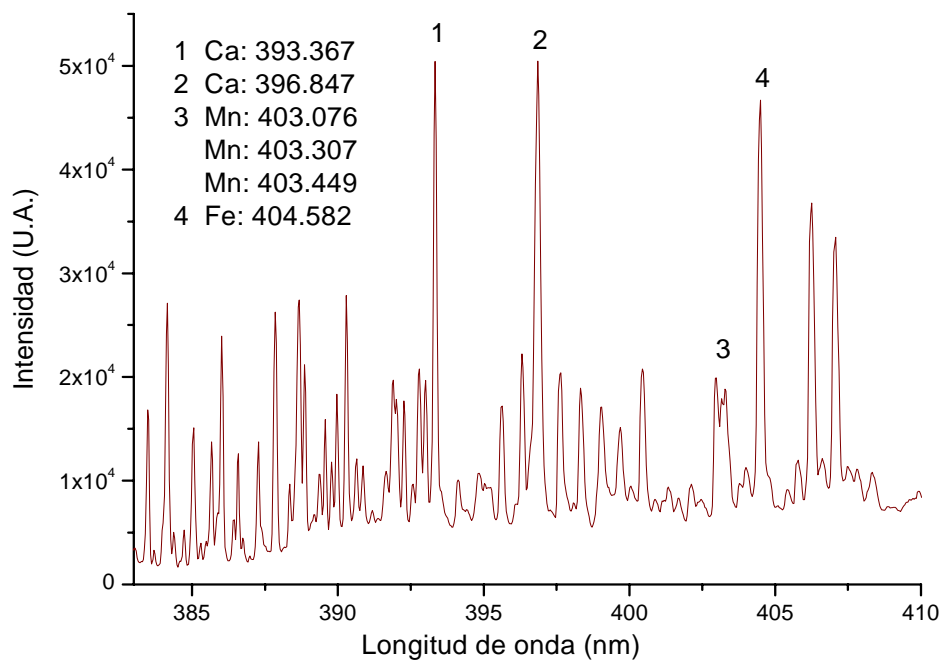
**Figura A.17.** Ventana 400 para el acero ASSAB DF2



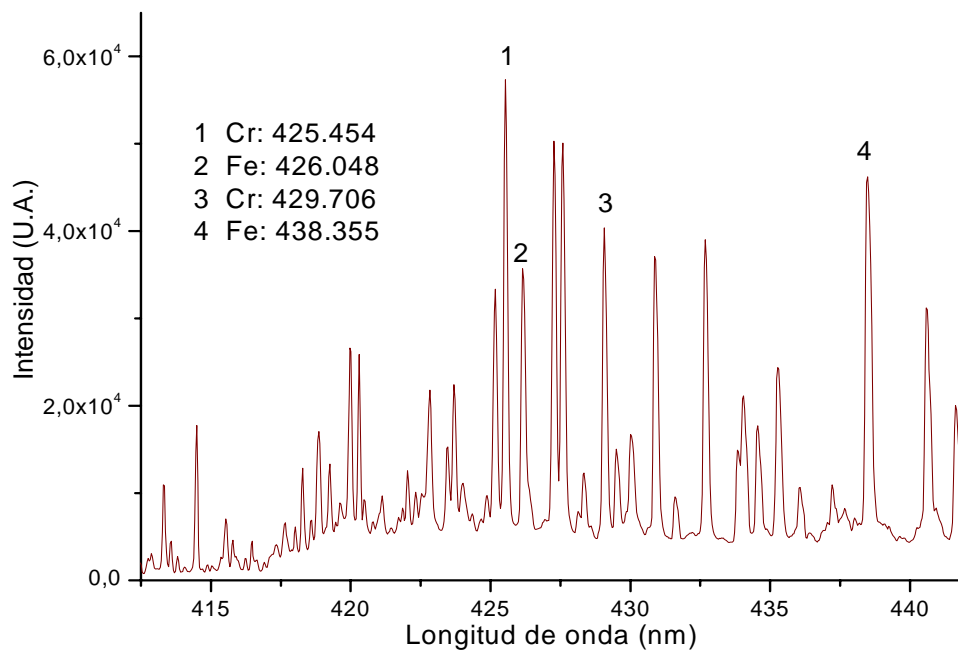
**Figura A.18.** Ventana 430 para el acero ASSAB DF2.



**Figura A.19.** Ventana 340 para el acero martensítico.



**Figura A.20.** Ventana 400 para el acero martensítico.



**Figura A.21.** Ventana 430 para el acero martensítico.