

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO INOXIDABLE HP-40  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE  $\mu$ -PLASMA INDUCIDO POR LÁSER  
( $\mu$ -LIBS).

MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR  
LEIDY XIMENA CALDERÓN CASCAVITA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2013

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO INOXIDABLE HP-40  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE  $\mu$ -PLASMA INDUCIDO POR LÁSER  
( $\mu$ -LIBS).

MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR  
LEIDY XIMENA CALDERÓN CASCAVITA

Trabajo de grado para optar al título de QUIMICO

Director  
ENRIQUE MEJIA OSPINO  
Ph.D. Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2013

## DEDICATORIA

*A mis padres José Daniel y Blanca Cecilia por su amor, valores, perseverancia y por el valor mostrado para salir adelante.*

*A mis hermanos Daniel, Laura y Blanca por sus consejos, y apoyo incondicional.*

**MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR**

## DEDICATORIA

*A mi mami Rosa por ser la mujer que a pesar de nuestras diferencias, ha sido un pilar importante en mi formación como ser humano brindándome su cariño y apoyo incondicional.*

*A mi papito Alfonso Pinto, por ser el mejor padre del mundo por haberme brindado la oportunidad de crecer con su sabiduría, valores, consejos, logros y por su incondicional apoyo a pesar de las dificultades.*

*A mi papa José porque aunque no compartimos mucho, de él he aprendido que cuando se cae hay que levantarse al siguiente día.*

*A mi abuela Isabel por ser la mujer más tierna de este mundo, la que siempre ve por mí y lo da todo por nosotros.*

*A mis hermanos Fernando, Luisa y Oscar, porque siempre han creído en mí, los quiero mucho.*

**XIMENA CALDERON CASCAVITA**

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestras familias por el apoyo emocional y económico brindado en todas las etapas de nuestras vidas.

Al profesor Enrique Mejía Ospino director de este proyecto por su esfuerzo y dedicación quien con sus conocimientos orientó el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Rafael Cabanzo por la paciencia, su aporte intelectual y humano, y su enorme apoyo en la realización de este trabajo.

Y a todas las personas que han formado parte de nuestras vidas por su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles.

## CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	18
1 CONCEPTOS GENERALES.....	21
1.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER(LIBS).....	21
1.2 INSTRUMENTACIÓN DE LA TECNICA LIBS.....	22
1.2.1 Fuente de excitación.....	22
1.2.1.1 Ablación laser.....	23
1.2.1.2 Laseres de nanosegundos.....	24
1.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma.....	24
1.2.3 Analisis de la radiación emitida por el plasma.....	25
1.2.3.1 Espectrómetro.....	25
1.2.4 Sistemas de detección de luz.....	26
1.2.4.1 Charge Couple Device (CCD).....	26
1.3 APLICACIÓN DE LA TECNICA LIBS.....	27
1.4 HORNO Y TUBOS.....	27
1.5 ACERO HP-40.....	29
1.5.1 Influencia de los elementos básicos.....	29
1.5.1.1 Carbono(0.37% a 0.45%).....	29
1.5.1.2 Cromo (23.5% a 26.5%) y niquel (34% a 37%).....	29
1.5.1.3 Molibdeno (0.5% máx).....	30
1.5.1.4 Manganeso (1.25% a 2%).....	30
1.5.1.5 Silicio (1.5% a 2%).....	30
2 ESTADO DEL ARTE.....	31
3 OBJETIVOS.....	33
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	33

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	34
4.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS.....	35
4.2 DESCRIPCIÓN MONTAJE EXPERIMENTAL.....	37
4.2.1 El láser.....	37
4.2.2 Montaje óptico.....	39
4.2.3 Espectrógrafo.....	41
4.2.4 Adecuación del microscopio.....	41
4.2.5 Encontrar los parámetros adeados para la obtención de espectros.....	45
4.3 TOMA DE ESPECTROS.....	48
4.3.1 Realizando un mapeo en la superficie de la muestra.....	48
4.3.2 Identificar microscópicamente el punto exacto del impacto láser.....	50
4.4 ANALISIS DE RESULTADOS.....	50
4.4.1 Analisis cualitativo.....	50
4.4.2 Analisis técnica implementada.....	50
4.4.3 Caracterización superficial.....	50
5 RESULTADOS Y ANALISIS.....	51
5.1 ANALISIS CUALITATIVO.....	51
5.2 DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA $\mu$ -LIBS.....	54
5.2.1 Daño superficial.....	54
5.2.2 Observación microscópica.....	56
5.3 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	60
5.3.1 Mapeo.....	60
6 CONCLUSIONES.....	71
7 RECOMENDACIONES.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	73
ANEXOS.....	79

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Diagrama de bloques de la técnica LIBS.....	22
Figura 2. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner.....	26
Figura 3. Arreglo físico de un horno de reforma.....	28
Figura 4. Diagrama desarrollo del trabajo.....	34
Figura 5. Esquema del horno ubicando las zonas de donde se tomaron las muestras.....	35
Figura 6. Montaje experimental.....	37
Figura 7. . Láser pulsado Nd: YAG, Ubicado en el laboratorio de espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS).....	38
Figura 8. (C) Atenuador de energía.....	39
Figura 9. (D) Reductor de haz laser.....	39
Figura 10. (E) Prisma.....	40
Figura 11. (G) Microscopio-estereoscopio.....	40
Figura 12. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD.....	41
Figura 13 Soporte de hierro para el microscopio.....	42
Figura 14. Platina del microscopio.....	43
Figura 15. Fotografía del sistema porta fibra.....	43
Figura 16. Tuerca en teflón para adaptar la cámara.....	44
Figura 17. Acople Cámara-microscopio.....	44
Figura 18. Fotografía del montaje final para la observación de la estructura microscopia del acero.....	45
Figura 19. Espectros LIBS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo y tiempo de integración. (a) $t_d=0.3 \mu s$ y $t_b= 4 \mu s$ (b) $t_d= 0.3 \mu s$ y $t_b= 5 \mu s$ (c) $t_d= 1 \mu s$ y $t_b= 5 \mu s$ (d) $t_d= 1 \mu s$ y $t_b= 1 \mu s$ .....	46
Figura 20. Fotografía Adaptación de las probetas a la platina.....	49

Figura 21. Mapeo superficial en acero HP-40.....	49
Figura 22. Espectro de emisión atómica (356-401nm).Las flechas indican la ubicación de las emisiones más intensas de los elementos que componen la aleación.....	52
Figura 23. Imagen superficial del cráter de ablación producido por LIBS.....	55
Figura 24. Imagen superficial del cráter de ablación producido por $\mu$ -LIBS.....	55
Figura 25. Fotografía microscópica del acero HP-40 a 10x, muestra TSEC 863A1 proveniente de la zona E (ver figura 5). (a) Zona con precipitaciones. (b) cráter formado después del disparo láser sobre la precipitación.....	57
Figura 26. Espectro de emisión atómica (356-401nm) de una precipitación de la muestra proveniente de la zona B (Ver figura 5).....	58
Figura 27. Espectros de emisión atómica (356-401nm) de una precipitación de la muestra proveniente de la muestra E.....	59
Figura 28. Imagen de la superficie del acero muestra los cráteres construidos en filas cada 0.5mm con 5 disparos láser.....	61
Figura 29. Gráfica de distribución para la muestra sin uso (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e) Hierro.....	62
Figura 30. Gráficas de distribución para la zona E uso (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e) Hierro .....	65
Figura 31. Graficas de distribución para la zona B uso (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e) Hierro .....	68

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
Tabla 1. Principales logros en el desarrollo de la técnica LIBS.....	32
Tabla 2. Descripción de las muestras representativas que fueron tomadas del horno.....	36
Tabla 3. Composición elemental de la aleación HP-40.....	36
Tabla 4. Elementos identificados en el espectro $\mu$ -LIBS de las muestras de acero HP-40.....	51
Tabla 5. Lista de líneas de emisión atómica empleadas para confirmar la presencia de los elementos que componen el acero.....	53
Tabla 6. Condiciones de medida.....	56
Tabla 7. Tratamiento de datos.....	60

## LISTA DE ANEXOS

Pág

Anexo A. Gráficas de distribución para el cromo (381.95 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	79
Anexo B. Gráficas de distribución para el silicio (386.25 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	82
Anexo C. Gráficas de distribución para el niobio (382.47 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	85
Anexo D. Gráficas de distribución para el manganeso (384.38 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	88
Anexo E. Gráficas de distribución para el carbono (392.06nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	91
Anexo F. Gráficas de distribución para el plomo (373.99 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	94
Anexo G. Gráficas de distribución para el hierro (382.43nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	97
Anexo H. Gráficas de distribución para el molibdeno (382.86 nm) (a) muestra tsec 861a1. (b) muestra tsec 861c2. (c) muestra tsec 862c1. (d) muestra tsec 862a1. (e) tsec 863a1. (f) muestra sin uso.....	100

## RESUMEN

### TÍTULO

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO INOXIDABLE HP-40 UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE  $\mu$ -PLASMA INDUCIDO POR LÁSER ( $\mu$ -LIBS).\*

### AUTORES

MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR, LEYDI XIMENA CALDERON CASCAVITA. \*\*

### PALABRAS CLAVES

$\mu$ -LIBS, ACERO, ABLACIÓN LÁSER, ANALISIS CUALITATIVO

### DESCRIPCIÓN

Los hornos de reformado se utilizan en la industria petroquímica para producir hidrógeno. Sus componentes más críticos son los tubos radiantes, donde las condiciones de presión y temperaturas extremas requirieron el empleo de la aleación con grado HP, por su resistencia a la corrosión y a la ruptura por fluencia. Sin embargo, estas aleaciones de alta resistencia sufren daños cuando las condiciones de proceso permiten procedimientos de deposición y mantenimiento de coque no se realizan correctamente. Con referencia a lo anterior surge el hecho de analizar los cambios microestructurales que se presentan en los aceros utilizando espectroscopia de plasma inducido por láser.

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) es una técnica espectroscópica que se basa en la generación de plasmas mediante pulsos láser. Esta técnica ha demostrado ser una herramienta efectiva para el análisis químico cualitativo y semi-cuantitativo de muestras en diferentes estados de agregación. En este trabajo se acopló la microscopía óptica en modo estereoscópico con espectroscopia de plasma inducido por laser ( $\mu$ -LIBS) la cual es una nueva área que emplea pulsos láser de baja energía para la generación del plasma. La técnica implementada fue aplicada para la caracterización superficial de aceros inoxidables de tipo HP-40, la cual permitió la realización de un mapeo en la superficie de las muestras tomando espectros en la ventana de 356-401nm, región donde se observan la mayoría de los elementos que componen la aleación, permitiendo construir mapas de distribución de estos elementos, como también la realización de microanálisis localizado.

---

\*Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino.

## ABSTRACT

**TITLE:** SURFACE CHARACTERIZATION OF STAINLESS STEEL HP-40 USING LASER INDUCED  $\mu$  - BREAKDOWN SPECTROSCOPY ( $\mu$  -LIBS).\*

### AUTHORS

MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR, LEYDI XIMENA CALDERON CASCAVITA. \*\*

### KEY WORDS

$\mu$ -LIBS, STEEL, LASER ABLATION, QUALITATIVE ANALYSIS.

### DESCRIPTION

Reformer furnaces are used in the petrochemical industry to produce hydrogen. Their most critical components are the radiant tubes, where extreme temperature and pressure conditions required the deployment of high alloyed HP grade steels, owing to their superior strength to creep rupture and good corrosion resistance. Nevertheless, these high strength alloys undergo damage when process conditions allow coke deposition and maintenance procedures are not carried properly. With reference to the foregoing arises the fact analyze microstructural changes that occur in steels using laser-induced breakdown spectroscopy.

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a spectroscopic technique based on the generation of plasmas using laser pulses. This technique has proven to be an effective tool for the qualitative and semi-quantitative chemical analysis of samples in different States of aggregation. In this work was coupled optical microscopy in stereoscopic mode with laser-induced  $\mu$ -breakdown spectroscopy ( $\mu$ -LIBS) is a new area that uses low energy pulses for the generation of plasma laser. Implemented technique was applied to the surface characterization of stainless steels of type HP-40, which enabled the realization of a mapping on the surface of samples taking spectra in the window of 356-401nm, region where most of the elements that compose the alloy are observed, allowing to build maps of distribution of these elements, and also the realization of localized microanalysis.

---

\*Work Degree.

\*\*Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejía Ospino.

## INTRODUCCIÓN

Se entiende como superficie de un material a la región que comienza en la última capa de átomos del sólido que se encuentra en contacto con la fase adyacente (vapor, líquido u otro sólido) y se extiende hacia el interior del mismo hasta que alcanza las propiedades de volumen. Descrita así, el espesor de esta superficie puede alcanzar las decenas de micrones, dependiendo del problema a tratar.

Existe una gran variedad de técnicas específicas para el estudio de superficies restringidas a espesores menores a algunas decenas de nanómetros. La mayoría de estas técnicas utilizan haces de partículas (electrones, iones, fotones, átomos) como sonda para excitar los átomos superficiales a estados que emitan una o más de una variedad de partículas secundarias, o bien excitación térmica, campos eléctricos intensos o fuerzas mecánicas (microscopio de fuerza atómica). Todas estas técnicas analíticas y espectroscópicas poseen serias limitaciones para análisis de piezas únicas o para su implementación en líneas de producción industrial. Fundamentalmente porque, en la mayoría de los casos requieren preparación de la muestra con dimensiones y estructuras particulares, atmósferas de vacío o controladas y no pueden ser aplicadas a cualquier tipo de material. Estas técnicas suelen ser además muy caras, requieren condiciones de manipulación en laboratorio sofisticadas, poseen escasa resolución espacial y no permiten detectar inhomogeneidades.

Un problema que se presenta en la industria y la producción es la determinación de la composición de tratamientos superficiales y sustratos. Este requerimiento exige poder contar con técnicas y procedimientos analíticos que puedan realizar microanálisis en regiones muy localizadas de las muestras. Adicionalmente estas técnicas deben ser sencillas de operar, que no requieran preparación previa de las muestras, que sean no destructivas, que puedan ser implementadas in-situ y en

línea de producción. Por otro lado, el problema fundamental que presenta la determinación de la composición de piezas de interés patrimonial es que las técnicas analíticas deben ser no destructivas, y no requieran preparación previa de las muestras a estudiar. Las técnicas analíticas que se basan en ablación láser son candidatos a resolver estos problemas.

La ablación de superficies con láseres de pulsos cortos, ha abierto nuevas posibilidades en la caracterización y modificación de propiedades de superficies de, en principio, cualquier tipo de material. Un área de fuerte demanda es la relacionada con la identificación de composición de superficies y sustratos. En este caso una de las técnicas más promisorias es la espectroscopia de plasma inducidos por láser, LIBS (Laser Breakdown spectroscopy). La técnica LIBS se basa en la ablación con láser de una pequeña área de la muestra y del análisis por espectroscopia de emisión óptica del plasma formado. Esta técnica es reconocida como un método analítico versátil que proporciona resultados precisos; algunas de las ventajas de la técnica LIBS son su alta velocidad, la ausencia de preparación de muestras y su costo es relativamente bajo. <sup>2</sup>

En este trabajo se introduce un acople con microscopia óptica que genera un dispositivo  $\mu$ -LIBS. Posteriormente se caracteriza superficialmente el acero inoxidable HP-40, que después de envejecer en servicio, la aleación presenta precipitaciones en su microestructura.

El acero HP-40 es utilizado en hornos de reforma, los cuales son empleados en la industria petroquímica para producir hidrogeno a partir de hidrocarburos. Sus componentes más críticos son los tubos radiantes, los cuales trabajan a extremas temperaturas y altas presiones. Es aplicado este tipo de acero por su alta resistencia a la fluencia y a la corrosión. Sin embargo, estas aleaciones de alta resistencia tienden a sufrir daños cuando las condiciones del proceso permiten la

deposición de coque y procedimientos de mantenimiento no se realizan adecuadamente; por lo que la microestructura inicial sufre una serie de transformaciones asociadas al tiempo y temperatura de servicio, esperándose una precipitación masiva de carburos y una variación de dureza y resistencia a la fluencia, estos cambios en la microestructura inicial representan pérdida de las propiedades mecánicas.<sup>1</sup>

Con referencia a lo anterior surge el hecho de analizar los cambios microestructurales que se presentan en los aceros utilizando espectroscopia de plasma inducido por láser acoplado a la microscopía óptica.

## 1. CONCEPTOS GENERALES

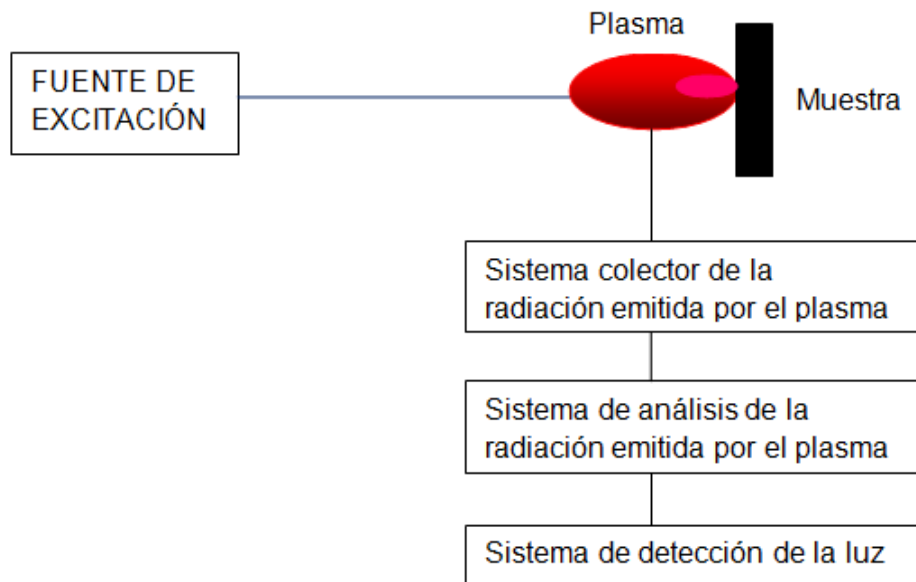
### 1.1 Espectroscopia de plasma inducido por laser (LIBS).

La espectroscopia de plasma inducido por laser (LIBS por su acrónimo en inglés) es una técnica capaz de analizar la composición atómica de cualquier material sin importar el estado de agregación en que se encuentre. En el caso de materiales sólidos, cuando un pulso láser de alta potencia golpea una superficie, la energía del láser se transforma en calor y la temperatura del material sólido se incrementa produciendo una rápida fusión y/o evaporación del material. Debido a que el vapor producido está formado por átomos, iones y electrones y puede alcanzar temperaturas muy altas (del orden de  $1 \times 10^4$  K) se produce un plasma. En el caso de pulsos de algunos nanosegundos (o de mayor duración), parte del pulso láser es absorbido por el plasma aumentando su ionización y temperatura. Después de este proceso conocido como ablación láser, prosigue una emisión continua (bremsstrahlung) producida principalmente por el choque entre electrones libres, una emisión por recombinación de electrones e iones y una emisión de líneas espectrales generada por el decaimiento de electrones a niveles permitidos de los átomos que componen el plasma. En general, la mayoría de los elementos emiten múltiples líneas a longitudes de onda características de cada elemento en el rango ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Debido a que el bremsstrahlung y la emisión por recombinación decaen temporalmente primero que las líneas espectrales, es posible identificar mediante LIBS los elementos del plasma monitoreando el espectro de emisión en la fase final del decaimiento del plasma. En la actualidad LIBS representa una de las técnicas más prominentes en la industria acerera como herramienta de monitoreo rápido e in-situ durante el proceso de producción tanto en muestras de prueba sólidas<sup>3</sup> como en acero fundido a altas temperaturas<sup>4</sup>. Gracias a su proceso de ablación laser inherente, la técnica es capaz de generar un perfil de profundidad del material analizado en función de su composición química, lo que permite identificar y/o eliminar capas o revestimientos de manera controlada y con gran precisión.<sup>3, 5,6</sup>

## 1.2. Instrumentación de la técnica LIBS.

En la Figura 1 se muestra un diagrama en bloque de la instrumentación que normalmente se emplea en experimentos LIBS. El mismo está compuesto por una fuente de excitación; un sistema de recolección de la luz, un sistema de análisis de la radiación emitida y un sistema de detección de la luz. En lo que sigue se describirá en detalle cada uno de estos bloques y los dispositivos que los conforman.

Figura 1. Diagrama de bloques de la técnica LIBS.



**1.2.1 Fuente de Excitación.** Las fuentes de excitación más comúnmente empleadas en experimentos LIBS son los láseres de pulsos cortos cuya duración es típicamente del orden de los nanosegundos y en los últimos años ha habido un gran incremento en las publicaciones que emplean láseres de femtosegundos, particularmente de Ti: zafiro. Dentro de los láseres de nanosegundos, los más ampliamente utilizados son los de estado sólido de Nd: YAG, si bien existen trabajos realizados con otro tipo de láseres, e incluso con láseres de

microsegundos. En la presente discusión nos restringiremos a describir los láseres de Nd: YAG (pulsos cortos) no solo porque son los más utilizados, sino porque son los que se van a emplear en este trabajo.

**1.2.1.1 Ablación láser.** El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia. En general el proceso de ablación está acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido.

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma. Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ $\mu$ s) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 108 Pa, generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica LAIP (Photoacoustic Induced by Laser Ablation), que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser<sup>7-8</sup>.

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material, y de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza y su tensión de evaporación. Cuando se trabaja con láseres de pulsos cortos es común determinar los umbrales de ablación en términos de fluencia láser, la que se define como la energía del pulso por unidad de área y puede estar expresada como J/cm<sup>2</sup>.

**1.2.1.2 Láseres de nanosegundos.** Los sistemas de pulsos cortos más utilizados son los láseres de estado sólido de Nd:YAG. Estos láseres emiten pulsos que pueden tener una duración entre 5 y 20 ns y potencias de emisión que pueden ir desde los 10 MW hasta un GW. El láser de Nd:YAG emite a una longitud de onda de 1064 nm y mediante la adición de cristales no lineales, es posible obtener emisión en 532, 355 y 266 nm. Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos ( $\mu\text{s}$ ) en lo que se llama régimen libre (free running) o en un pulso corto de nanosegundos (Q-switch). El mecanismo de Q-switch puede ser de dos tipos: activo (requieren de una diferencia de potencial externa para funcionar) o pasivos (no requieren de estimulación externa). Los Q-switch activos generalmente consisten de un cristal tipo KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) que posee propiedades electro-ópticas (cambio del índice de refracción en función del campo eléctrico aplicado). En tanto que los dispositivos tipo Q-switch pasivos son absorbentes saturables, que dejan pasar la radiación cuando han alcanzado la saturación. Los sistemas con Q-switch pasivos tienen la posibilidad de emitir múltiples pulsos con unos cuantos microsegundos de separación entre ellos.

**1.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma.** La recolección de la luz que se genera en el plasma, como consecuencia de la interacción del láser con el material en estudio debe ser realizada de la manera más eficiente posible. Esta recolección generalmente se realiza empleando alguno de los siguientes sistemas: 1) un sistema de lentes que enfocan la radiación directamente en la rendija de entrada del monocromador, 2) utilizando una fibra óptica que recoge directamente la luz del plasma y la conduce al monocromador. La fibra óptica presenta la desventaja de disminuir la resolución espectral del sistema de detección. Esto se debe, a que al utilizar una fibra óptica para llevar la luz hasta el monocromador, no es posible utilizar la rendija de entrada del monocromador, con lo cual la resolución del instrumento de detección en general será menor si se compara con el caso de enfocar la luz con un sistema de lentes y emplear el menor tamaño posible de rendija del monocromador. Por lo tanto, si se

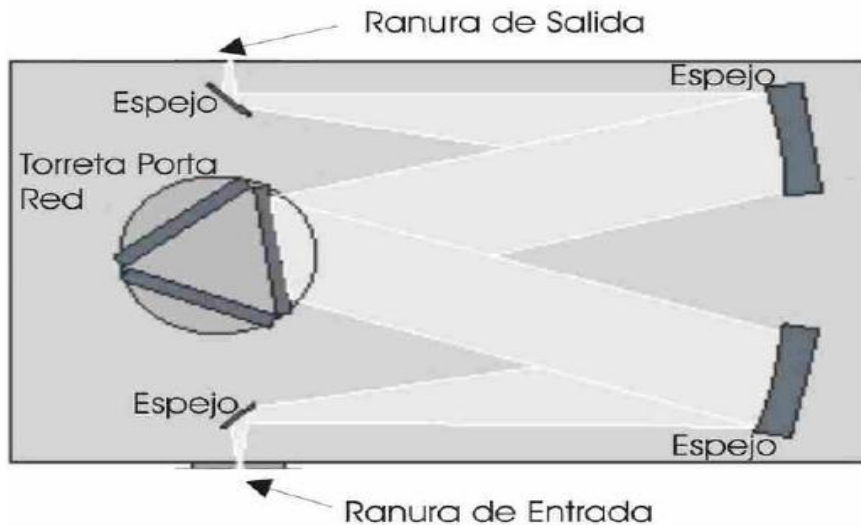
desea realizar experimentos donde se deban determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma y por lo tanto se requiere de la mayor resolución posible que presente el instrumento de detección, el sistema de recolección más adecuado en este caso son los sistemas compuestos por lentes. Por otro lado, si se está realizando un experimento con el objetivo de determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un determinado material, sería más adecuado utilizar una fibra óptica. En este caso la resolución no es un factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar líneas de emisión espectral, lo que puede ser realizado sin mayores inconvenientes mediante el empleo de fibra óptica.

**1.2.3 Análisis de la radiación emitida por el plasma.** Los sistemas de análisis de la luz pueden estar basados en filtros interferenciales o monocromadores. Los sistemas que emplean filtros, transmiten luz en un rango acotado de longitudes de onda, que normalmente es de aproximadamente 10 nm. En el caso de los monocromadores estos pueden ser de diverso tipo.

**1.2.3.1 Espectrómetro Czerny-Turner.** En los monocromadores que emplean esta configuración óptica la luz que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la luz incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que la enfoca en la ranura de salida del monocromador. Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De esta manera se dota al equipo de una cierta versatilidad, ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm y presentar una buena resolución espectral, pero con ella se tiene solo un rango limitado del espectro. Por el contrario, una red con pocas líneas por mm presentara una resolución menor pero un rango más amplio que en el caso anterior. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se

requiera decidirá qué tipo de red de difracción resulta la más adecuada para el experimento en cuestión.

**Figura 2. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner.**



**1.2.4 Sistemas de detección de luz.** Se han utilizado diversos sistemas para la detección de la luz dispersada, entre ellos fotomultiplicadores, diodos, etc. Sin embargo hoy en día prácticamente casi todos los sistemas LIBS, tanto los desarrollados en laboratorio como los comerciales utilizan dispositivos CCD (Charge Coupled Device).

**1.2.4.1 Charge Coupled Device (CCD).** Un CCD es una disposición matricial o lineal de píxeles que se puede adosar por ejemplo a la salida de un monocromador. En esta aplicación la función primaria de un detector tipo CCD es la de convertir los fotones de una determinada longitud de onda en una señal eléctrica que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital. Los píxeles están compuestos de un material que emite electrones cada vez que sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos son proporcionales a la cantidad de

fotones incidentes y quedan atrapados en un pozo de potencial eléctrico. Mediante la manipulación adecuada de este pozo de potencial se logra que transmitan la carga hacia un sistema amplificador (en la mayoría de los casos este amplificador se encuentra montado sobre el mismo chip). La señal generada es enviada generalmente, a una computadora, permitiendo de esta manera visualizar los espectros.

### **1.3 Aplicaciones de la técnica LIBS.**

La técnica LIBS ha sido aplicada para la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales, productos y procesos en las más diversas áreas. En algunas de estas aplicaciones como técnica alternativa a otras ya existentes. En otros casos como una técnica complementaria. Entre las áreas de más desarrollo en las que se investigan activamente las aplicaciones de LIBS se encuentran las farmacéuticas<sup>9-10</sup>, medicas y biomédicas<sup>11-12</sup>, el análisis de aerosoles<sup>13</sup>, el análisis de muestras medioambientales<sup>14-15</sup> y el análisis forense.<sup>16-17</sup> Sin embargo hay muchas situaciones en las que LIBS ofrece ventajas únicas tales como su capacidad para realizar microanálisis en regiones muy localizadas; la caracterización a tiempo real de superficies por capas, la determinación de ciertos elementos trazas en piezas únicas, o el análisis remoto. Algunas de estas posibilidades que distinguen a esta técnica tienen particular importancia en campos como la industria, la producción y el análisis de objetos de interés patrimonial.

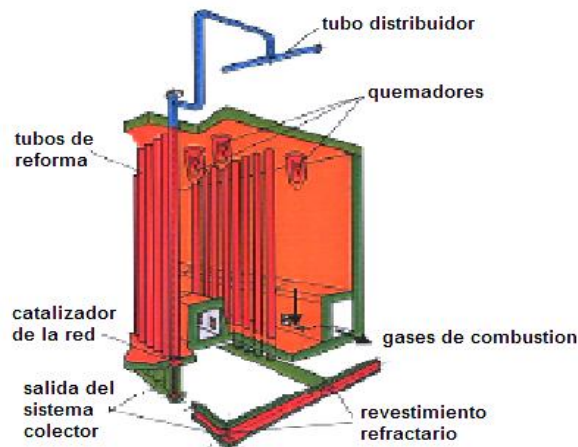
### **1.4 Horno y tubos**

Los hornos de reforma se destinan a producir en régimen de operación continua un gas rico en hidrogeno a partir de una mezcla de hidrocarburos que pueden ser gas natural, nafta, gas oleo y etano mezclado con vapor de agua y ocasionalmente CO<sub>2</sub>. En la zona de irradiación ocurre el rompimiento de hidrocarburo resultando la formación del H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, productos petroquímicos y el coque.<sup>18</sup>

La disposición física del horno depende exclusivamente del proceso, puesto que la reacción de rompimiento de la molécula ocurre en presencia de un catalizador, se tiene que el gas de reacción atraviesa la cámara de irradiación una sola vez, el flujo gaseoso en el horno, circula a través de una columna de reforma y es calentado a temperaturas entre 800 y 1200 °C. La temperatura del gas aumenta rápidamente, y circula por el tubo a alta velocidad con escaso tiempo de permanencia dentro de él. Para lo cual, cuenta con un conjunto de tubos verticales dispuestos en paralelo; Tales tubos que forman la columna de reforma reciben la carga a través de un tubo distribuidor dispuesto sobre el techo del horno (Figura 3).

El gas alcanza cada columna de reforma por intermedio de un tubo de unión siendo encaminada para las siguientes etapas del proceso a través de un tubo colector. Un arreglo físico de un horno pequeño de reforma contiene 20 columnas y 10 quemadores dispuestos en el techo, aunque en algunos hornos los quemadores están dispuestos en las paredes laterales.

**Figura 3. Arreglo físico de un horno de reforma.**



Fuente: Hill, Tim, quest reliability, Automated Inspection, Fitness for Service, and Remaining Life Assessment of Reformer Heater Tubes.

Para la fabricación de los tubos que componen los hornos de reforma se utiliza acero inoxidable de alto contenido de carbono; su composición básica es 0.4% C, 25% Cr, 35% Ni. Se identifican de acuerdo a la norma ASTM A297 con grado HP-40. Los cuales son fabricados por centrifugación en longitudes de 2 a 6 metros y unidos por soldadura hasta alcanzar la longitud deseada. <sup>19</sup>

## **1.5 Acero HP-40**

La aleación HP40 tiene una microestructura formada por una matriz austenítica, compuesta básicamente por una solución aproximada de 25% Cr, 35% Ni, 0.4C%, con una vida de diseño de unos 11,4 años (100000h), a una temperatura de servicio de 1173K (900°C). El cromo en la aleación, mejora su resistencia a la corrosión y al daño por termo fluencia. La resistencia a la fluencia de estas aleaciones es dependiente de la composición química y sobre la distribución de las fases que se forman durante la colada o que transforman dentro de ellos durante el servicio.<sup>4</sup>

### **1.5.1 Influencia de los elementos básicos.**

**1.5.1.1 Carbono (0,37 a 0,45 %).** La concentración de carbono define el tamaño de grano de esa clase de material. Durante la solidificación parte del carburo es consumido en forma de carburos ricos en cromo y otra parte forma una solución sólida. Durante la operación del horno, a temperaturas elevadas este carbono en solución posibilita la formación de precipitados dispersos en la matriz. <sup>20, 21</sup>

**1.5.1.2 Cromo (23,5 a 26,5 %) y Níquel (34 a 37 %).** La aleación tiene suficiente Cromo como para asegurar una buena resistencia a la corrosión por gases calientes, incluyendo gases que contienen azufre en condiciones oxidantes o reductoras mientras que los porcentajes de Níquel hacen de la aleación una de las más resistentes a temperaturas del orden de 1150 °C, por esto se utilizan para aplicaciones que demanden elevada resistencia al calor. <sup>22, 21</sup>

**1.5.1.3 Molibdeno (0,5% máx.).** El molibdeno no es intencionalmente adicionado en estos aceros ya que es un elemento ferritizante en la misma proporción que el cromo, cuando se presenta proviene de la materia prima utilizada, siendo admisible un máximo de 0,5% en la aleación. <sup>20,22</sup>

**1.5.1.4 Manganeso (1,25% máx.).** Además de promover el endurecimiento de la matriz por solución sólida, el Manganeso también actúa como neutralizador del Azufre, formando Sulfuro de Manganeso. <sup>21</sup>

**1.5.1.5 Silicio (1,5 a 2%).** En estos aceros, el Silicio aumenta la resistencia a la carburización. El silicio aumenta la tendencia a la formación de la fase sigma en servicio. Además de la influencia que tienen estos elementos en el acero, el desempeño de las aleaciones utilizadas a altas temperaturas es afectado por la presencia de elementos que se encuentran normalmente en pequeñas cantidades o cantidades residuales. <sup>23, 20</sup>

Entre los elementos residuales que tienen una mayor influencia en el comportamiento de estas aleaciones están el Azufre y el Fósforo. El azufre influye sobre las propiedades mecánicas en forma nociva a altas temperaturas, favoreciendo el crecimiento de cavidades. <sup>22</sup>

El Fósforo puede afectar la cantidad y la morfología de precipitados en la matriz austenítica y de esa forma interfiere de modo indirecto con el comportamiento del material. <sup>20</sup>

## 2. ESTADO DEL ARTE

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste en generar un plasma mediante ablación láser y analizar espectroscópicamente su emisión. Sus inicios se dan con la aparición del láser y ya en la literatura de la década del 60 aparecen reportes referidos al análisis de plasmas generados por la interacción de láseres con medios gaseosos y sólidos).<sup>24-25</sup> Durante la década del 70 se publicaron aplicaciones LIBS al análisis de metales, como Aluminio y estudios básicos relacionados con el proceso de interacción láser-materia <sup>26</sup>. En lo que respecta a medios líquidos, no fue hasta la década del 80 cuando se reportó la primera aplicación, la que consistió en determinar la presencia de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, B, y Al en agua. Por otro lado, entre las décadas del 60 y 80, se hicieron avances fundamentalmente en el desarrollo de láseres y en particular, a mediados de la década del 60, se desarrollaron los láseres pulsados de Nd:YAG, que continúan siendo en la actualidad los más empleados para realizar experimentos LIBS.

En los últimos años gran parte del trabajo de investigación en relación con esta técnica se ha centrado por un lado en el desarrollo instrumental, lo cual permitió que hoy pueda contarse con equipos comerciales compactos, portátiles y sistemas para uso en laboratorio con múltiples posibilidades. Por otro lado se han desarrollado muchas aplicaciones a problemas concretos en diversos campos, por ejemplo en la industria y la producción para control de calidad de productos y procesos, en el monitoreo de contaminación ambiental, en el control del maquinado de materiales, en arte, arqueología y en sistemas para exploraciones geológicas interplanetarias<sup>27</sup>.

En los últimos 5 años ha crecido considerablemente el interés por la utilización de láseres de femtosegundos como fuente de excitación para LIBS. Cabe mencionar como antecedente que a mediados de la década del 70 ya se había intentado utilizar láseres de pulsos ultracortos, pero las energías empleadas, del orden de los nJ, eran insuficientes para producir ablación<sup>28</sup>. Fue con el

desarrollo de la amplificación de pulsos ultracortos mediante chirping (Chirping Pulse Amplifier, CPA) que se pudo generar radiación láser de femtosegundos de suficiente energía para realizar ablación<sup>29</sup>. Este tipo de instrumentos permite depositar sobre las muestras bajo análisis potencias muy altas (del orden de los 106 W) concentradas en un área del orden de las decenas de micrómetros cuadrados, lo que significa densidades de energía capaces de producir la ablación de material y posterior excitación de las especies ablacionadas. En la tabla 1 se muestra un resumen de los principales logros que se registran en la literatura, relativos al desarrollo de la técnica LIBS.

**Tabla 1. Principales logros en el desarrollo de la técnica LIBS.**

<b>Año</b>	<b>Descripción</b>
1960	Primer láser en funcionamiento. <sup>30-24</sup>
1964	Primer reporte de un plasma generado por láser en un gas <sup>31</sup> .
1964	Se inventa el láser de Nd: YAG, el láser más empleado para realizar LIBS <sup>32</sup> .
1966	Se emplea LIBS para el análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe <sup>33</sup> .
1970	Se comparan los regímenes Q-switch y free running de láseres de estado sólido para su empleo en LIBS. <sup>34</sup>
1972	Análisis de aceros empleando un laser de Nd:YAG en modo Q-switch. <sup>35</sup>
1984	Se demuestra la aplicabilidad de LIBS al análisis de líquidos <sup>36</sup> .
1987	Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear <sup>37</sup> .
1996	Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para analizar contaminantes. <sup>38</sup>
1997	Aplicación de LIBS para realizar la identificación de pigmentos en obras de arte <sup>39</sup> .
2000	Diseño y construcción de un equipo LIBS automatizado para exploración espacial <sup>40</sup> .
2004	Utilización de filamentación en aire (por auto enfoque de un pulso de luz láser de femtosegundos) para realizar experimentos LIBS a distancia <sup>41</sup> .
2006	Aplicación de femto LIBS en la detección de bacterias. <sup>42</sup>
2009	Se utiliza fs-LIBS para detección de explosivos <sup>43</sup> .

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo general**

Implementar la técnica espectroscopia de  $\mu$ -plasma inducido por un láser para la caracterización superficial del acero inoxidable HP-40.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Ensamblar el montaje experimental adecuado para la obtención de espectros de emisión atómica inducidos por  $\mu$ -LIBS.

Realizar un mapeo por la superficie del acero inoxidable HP-40.

Caracterizar las precipitaciones presentes en el acero inoxidable HP-40 después de su envejecimiento en servicio.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo de grado fue necesario establecer los procedimientos teóricos y prácticos que guiaran el proceso con miras al cumplimiento de los objetivos planteados. La metodología que se desarrolló durante la ejecución del proyecto se muestra en la figura 4.

Figura 4. Diagrama desarrollo del trabajo.

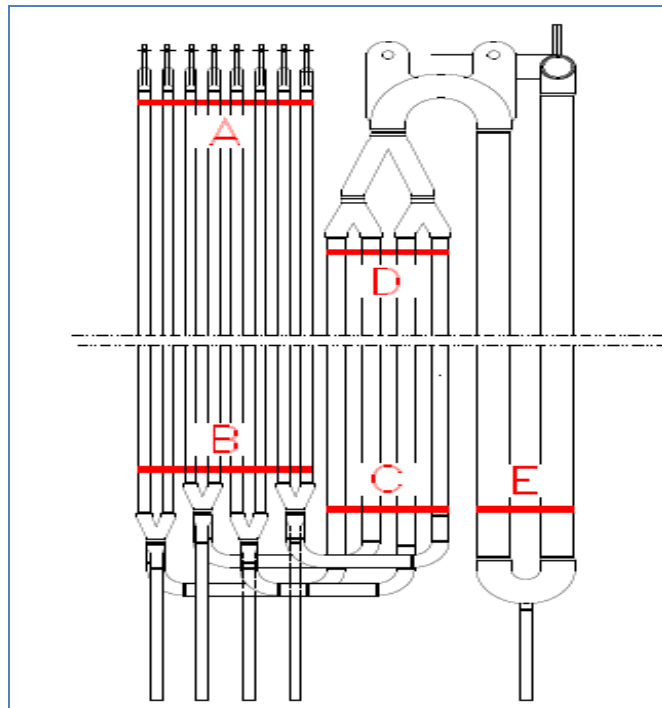


#### 4.1 Obtención de las muestras

Un total de 6 muestras, las cuales fueron proporcionadas por la escuela de metalúrgica en forma de Probetas de Acero inoxidable HP-40, provenientes de Rio de Janeiro Brasil, donadas por Tito Silveira engenharia e consultoria Ltda. Rua Couto Magalhães.

Estas muestras son representativas de la batería de tubos del horno y fueron tomadas según la figura 5 y descritas en la tabla 2, estas fueron envejecidas en servicio durante 65000h, 66000h.

**Figura 5. Esquema del horno ubicando las zonas de donde se tomaron las muestras.**



Fuente: R. Jaimes, M. Eliecer, "caracterización microestructural de tubos de columnas en hornos de reforma de la aleación hp-40 a altas temperaturas envejecidos en servicio.

**Tabla 2. Descripción de las muestras representativas que fueron tomadas del horno.**

HORNO BA-215	
TSEC 861A1	Representa tubos T1 a T8, entrada. Superficie interna lisa, sin particularidades. (zona A)
TSEC 861C2	Representa tubos T1 a T8, salida. Superficies externa e interna lisas. (zona B)
TSEC 862A1	Representa tubos T9 a T12, salida. Superficies externa e interna lisas.(zona D)
TSEC 862C1	Representa tubos T9 a T12, entrada. Superficies externa e interna lisas. (zona C)
TSEC 863A1	Representa tubos T13 o T14, la región superior. Muestra la deformación localizada y la pérdida de espesor. Los depósitos de la superficie interior de exfoliación y tiene un depósito de coque de aspecto cristalizado que ocupa un cuadrante.  corresponde a la región de sobrecalentamiento (zona E)

En la tabla 3, se presenta la composición elemental de la aleación HP-40.

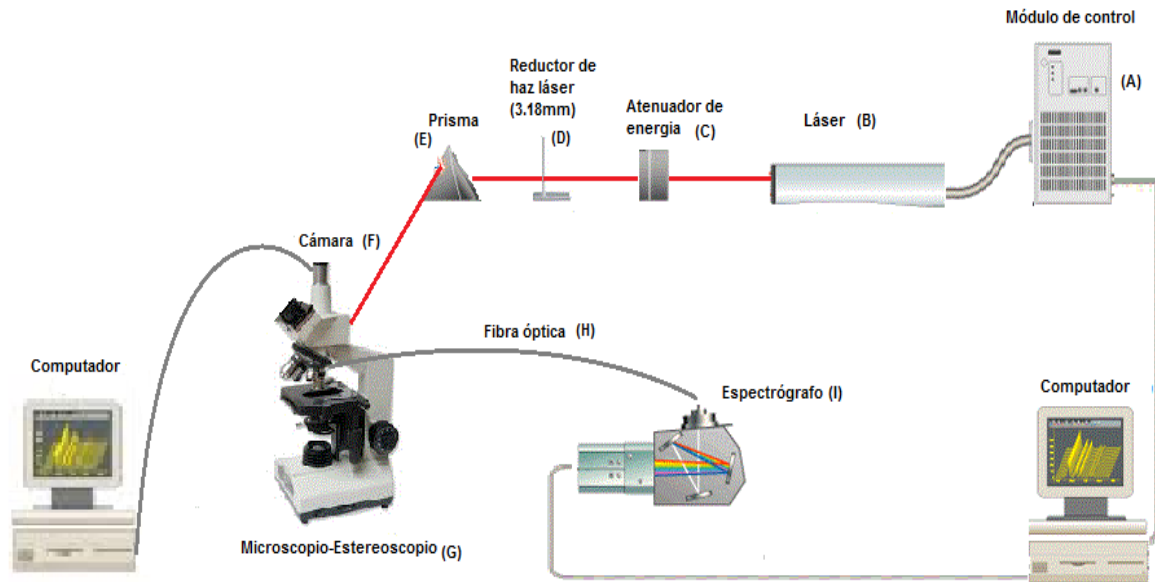
**Tabla 3. Composición elemental de la aleación HP-40**

Composición elemental de la aleación HP-40								
Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	C (%)	Mn (%)	S (%)	Pb	Nb (%)	Mo (%)
				Máx.	Máx.	Máx.		Máx.
23,5a26,5	34,0a37,0	1,5a2	0,37a0,45	1,25	0,003	100ppm	0,7a1,5	0,5

## 4.2 Descripción del montaje experimental

En la figura 6, se puede observar el esquema general del montaje utilizado para la caracterización de los aceros inoxidable HP-40.

Figura 6. Montaje experimental.



El esquema general del montaje experimental utilizado para el trabajo de grado, se muestra en la figura (6), y consiste de:

### 4.2.1 Láser

**(A) Modulo de control.** En el control del láser se encuentra todo el sistema electrónico y la base del sistema de refrigeración. El sistema eléctrico controla los botones de encendido, el botón de apagado en caso de emergencia.

**(B) El Laser Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).** Se utilizó como fuente de excitación un laser pulsado de Nd: YAG (Quanta-Ray INDI). Perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido.

Estos láseres emiten pulsos que pueden tener una duración entre 5 y 10 ns y potencias de emisión que pueden ir desde los 10 MW hasta un GW. El láser de Nd: YAG emite a una longitud de onda de 1064 nm y mediante la adición de cristales no lineales, es posible obtener emisión en 532, 355 y 266 nm. Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos ( $\mu\text{s}$ ) en lo que se llama régimen libre (free running) o en un pulso corto de nanosegundos (Q-switch).

El sistema de disparo de los pulsos láser llamado Q-switch es un obturador electro-óptico que cambia sus propiedades de transmisión de luz de forma controlada permitiendo al ser activado evitar que la radiación siga amplificándose entre los espejos y permita que salga en forma de un pulso. El Q-switch permite pasar a los fotones acumulados en el medio activo, dando paso al pulso emitido por el láser.<sup>45</sup>

**Figura 7. Láser pulsado Nd: YAG, Ubicado en el laboratorio de espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM-UIS)**

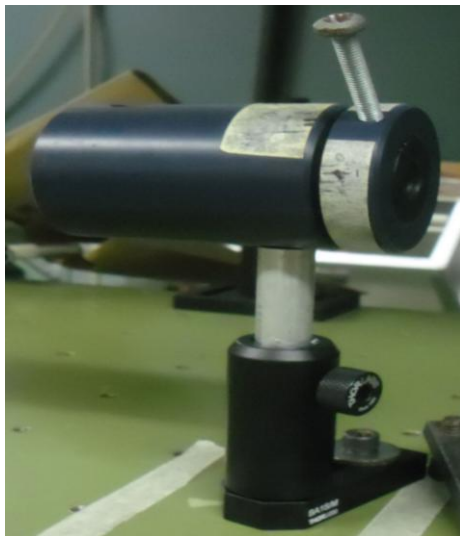


**4.2.2 Montaje óptico.** El sistema de enfoque empleado está diseñado de manera que el haz láser se direcciona por medio de un prisma triangular (E) hacia la entrada lateral de un microscopio SM-LUX-POL (Leitz Wetzlar, Germany) (G), el cual permitió asegurar la ubicación sobre el área de interés y la formación del  $\mu$ -plasma.

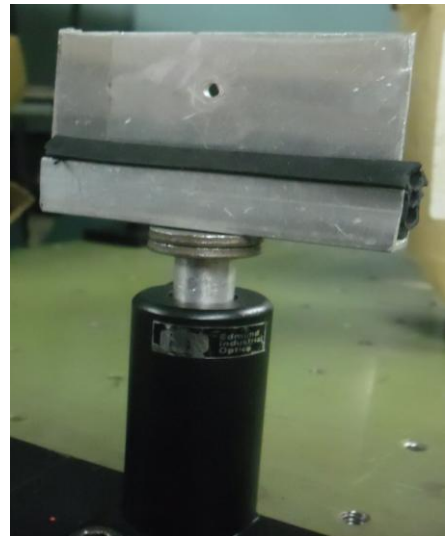
Este Dispositivo no funcionó como un microscopio óptico normal, por el contrario se utilizó en modo estereoscopio, es decir con una fuente de luz externa.

Previo a la formación del plasma sobre la muestra y su análisis, se dispuso de un atenuador (C), Este dispositivo permite controlar la irradiancia con la que se focaliza el haz, se puede variar la energía transmitida en un rango entre 5 y 95% del pulso sin atenuar, en este caso se atenuó un 50%. Posterior a este se requirió de un reductor de haz láser, el cual consiste de una lámina de aluminio con un orificio centrado de 3.18 mm de diámetro. (D)

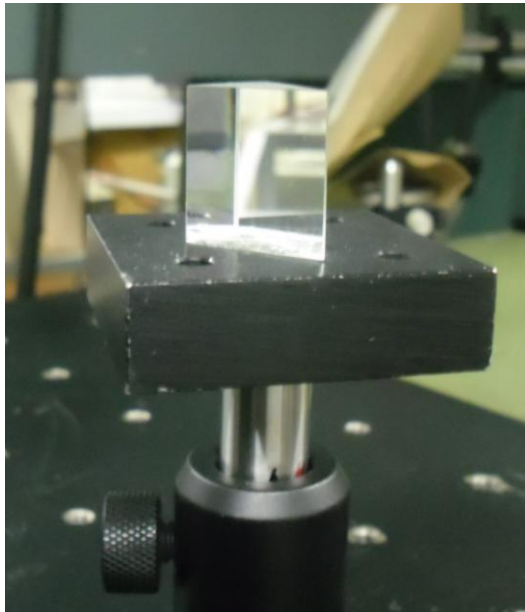
**Figura 8. (C) Atenuador de energía.**



**Figura 9. (D) Reductor de haz láser**



**Figura 10. (E) Prisma**



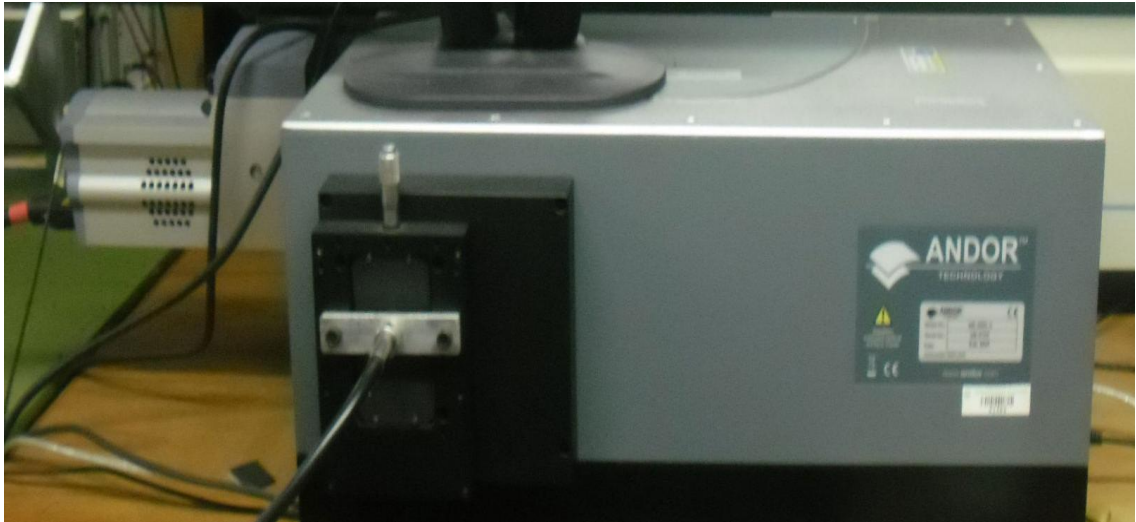
**Figura 11. (G) Microscopio-estereoscopio.**



**(H)Cables de fibra óptica.** Los cables de fibra óptica son utilizados en LIBS por su eficiencia para transmitir información mediante señales ópticas. Están compuestos por un material transparente muy fino por los que se envían pulsos de luz provenientes del láser. Los cables de fibra óptica están compuestos de un núcleo de plástico recubierto de un material similar pero con un menor índice de refracción que el núcleo. La luz se refleja cuando choca con una superficie con índice de refracción menor por el fenómeno de la reflexión interna total, que provoca que los pulsos de luz se reflejen con ángulos abiertos contra las paredes del cable, viajando largas distancias sin mayores pérdidas. Los cables de fibra óptica no transmiten calor o electricidad. Las siete fibras de equipo se juntan en un fibrado dentro de la cámara de muestras.<sup>45</sup>

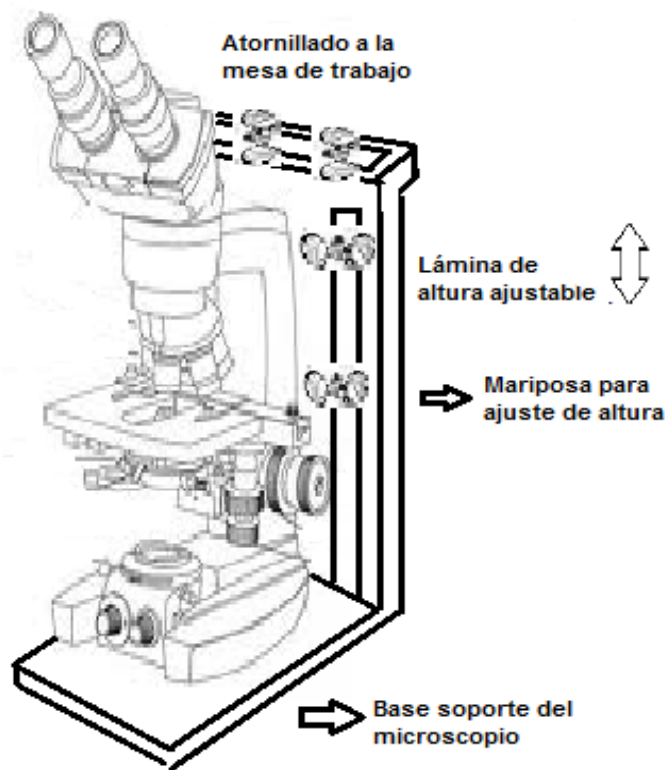
**4.2.3 Espectrógrafo (I).** El espectrógrafo utilizado es el Shamrock 500i (Andor Technology), acoplado a un detector ICCD (por sus siglas en ingles, intensified charge-coupled device) iStart 720 Gen II de Andor Technology, de 1024x256 pixeles y con detectores de 26x26 $\mu$ m.

**Figura 12. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD**



**4.2.4 Adecuación del microscopio.** El microscopio se encuentra sobre un soporte, el cual asegura la estabilidad de la señal emitida y el  $\mu$ -plasma generado. Este soporte en hierro forjado, fue diseñado de manera que se encontrara fijo sobre la mesa de trabajo, el cual sirve como base del microscopio y además de esto admite el cambio de altura, permitiendo ajustar el haz láser de manera que este atraviese la entrada lateral del microscopio exactamente en el centro de la misma, posibilitando la entrada de la mayor cantidad de radiación posible al sistema óptico.

**Figura 13. Soporte de hierro para el microscopio**



La capacidad de desplazar la muestra en el plano XY está dada por la platina del microscopio, en el cual son ubicadas las muestras bajo el objetivo. Este dispositivo permite el movimiento de la muestra en el plano X Y al girar dos perillas ubicadas en la parte inferior derecha del microscopio, directamente debajo de la platina. Las perillas se encuentran acopladas a un sistema de regletas, las cuales son muy útiles para la ubicación exacta de la muestra y para la realización del mapeo de la misma que consiste en la generación de una imagen espectral que describe su comportamiento a medida que se avanza sobre ella.

**Figura 14. Platina del microscopio.**



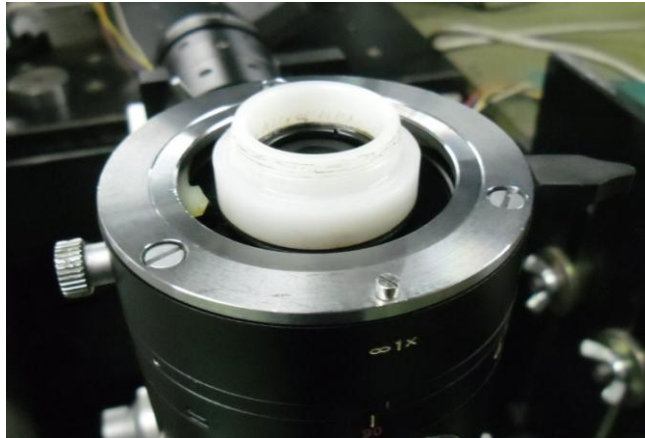
Como un requisito esencial en esta técnica es la relación señal ruido de los espectros generados, para ello se requiere mantener la fibra óptica de manera estable y lo más cerca posible del plasma sin que el láser tenga contacto con ella. En estudios anteriores a este con la misma técnica realizados en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) se diseñó un sistema que soportara la fibra óptica de manera que los resultados obtenidos fueran lo más exactos posibles.

**Figura 15. Fotografía del sistema porta fibra**



Para tener una observación microscopía del acero se retiraron los oculares del microscopio y se adaptó una cámara Guppy GF046C marca Allied. Para ello se construyó una tuerca en teflón, la cual se puede retirar.

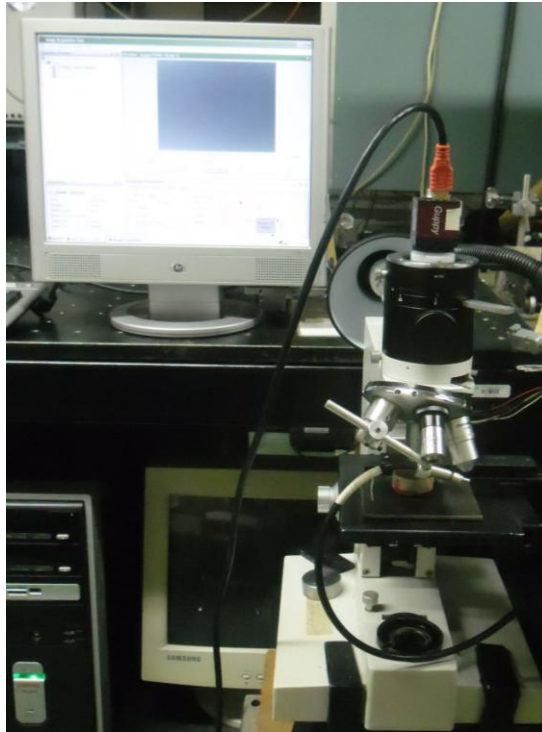
**Figura 16. Tuerca en teflón para adaptar la cámara**



**Figura 17. Acople Cámara-microscopio.**



**Figura 18. Fotografía del montaje final para la observación de la estructura microscopía del acero.**



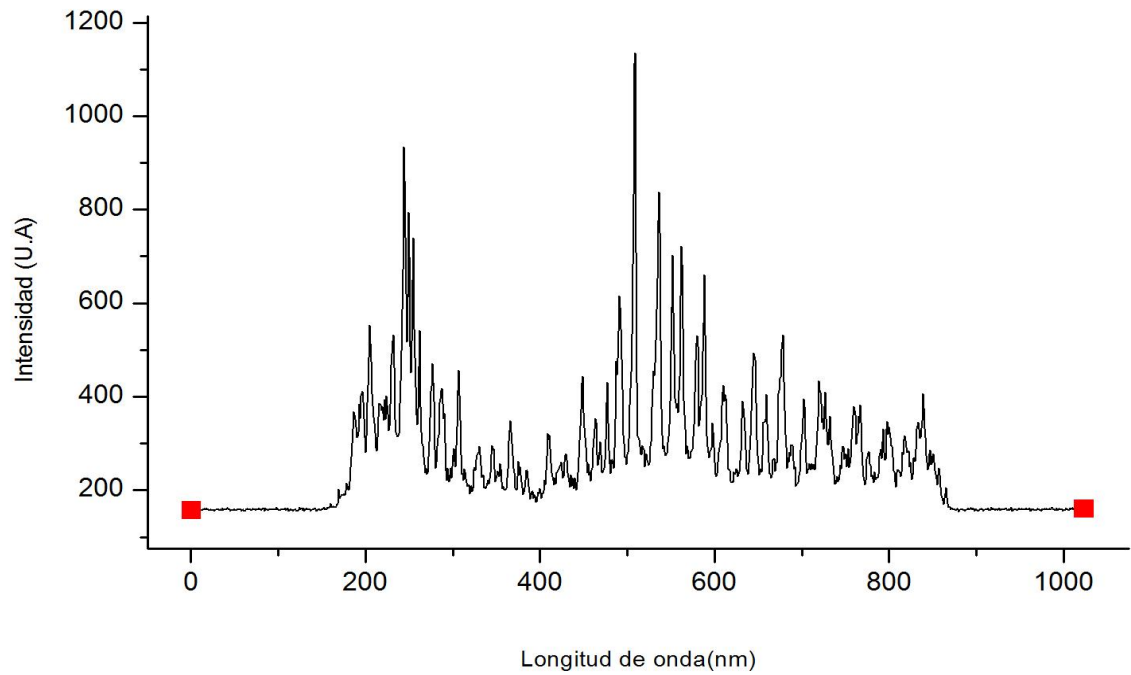
#### **4.2.5 Encontrar los parámetros adecuados para la obtención de espectros.**

Se debe calibrar el parámetro de distancia de la fibra y la muestra puesto que de esto depende la calidad de los espectros LIBS. Utilizando una muestra de Aluminio, se adquiere un espectro de emisión centrado en 466nm para encontrar los parámetros importantes como el tiempo de retardo ( $t_d$ ), que es el tiempo del inicio de la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz emitida, y el periodo sobre el cual se recoge la radiación o tiempo de integración ( $t_b$ ), ambos del orden de microsegundos.

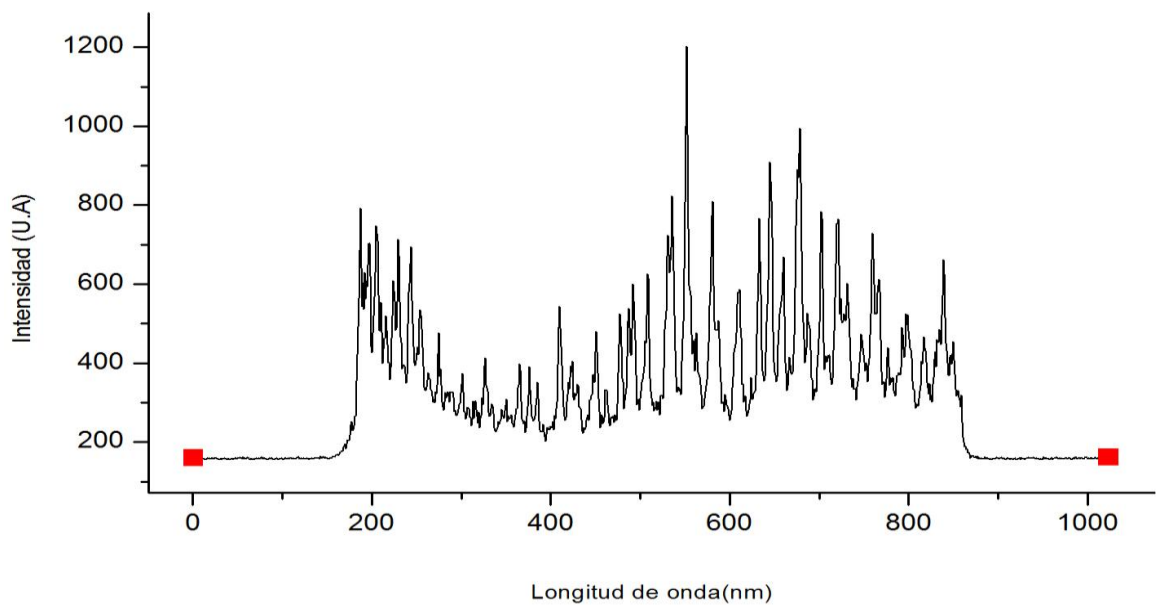
Se variaron los parámetros  $t_d$  y  $t_b$  hasta encontrar los indicados para que los espectros tuvieran una buena relación señal/ruido.

**Figura 19. Espectros LIBS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo y tiempo de integración. (a)  $t_d=0.3 \mu s$  y  $t_b=4 \mu s$  (b)  $t_d=0.3 \mu s$  y  $t_b=5 \mu s$  (c)  $t_d=1 \mu s$  y  $t_b=5 \mu s$  (d)  $t_d=1 \mu s$  y  $t_b=1 \mu s$ .**

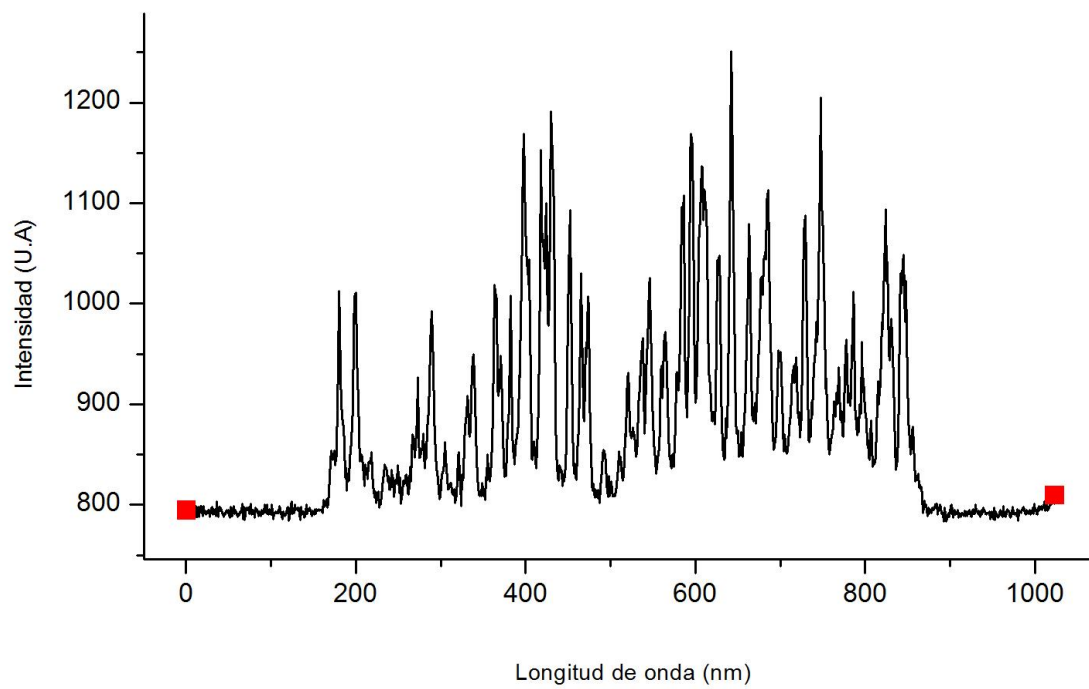
(a)



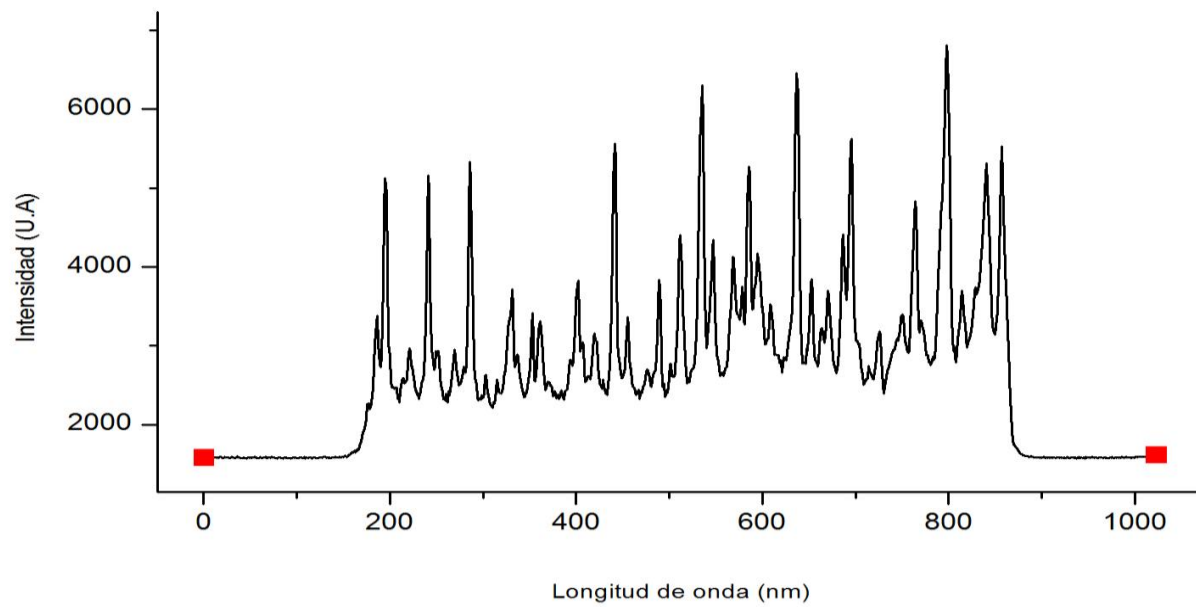
(b)



(c)



(d)



Para la elección de los parámetros se tendrán en cuenta que en este trabajo se busca en la medida de lo posible un compromiso entre un aumento de la sensibilidad y una mejora de la relación señal/ruido. Teniendo en cuenta estos factores se escogió un tiempo de retardo de 1  $\mu$ s y un tiempo de integración de 1 $\mu$ s. Es importante optimizar la relación señal/ ruido y minimizar los errores producidos por variaciones pulso a pulso en el experimento. Una manera de optimizar la señal es acumulando los espectros generados por diferentes pulsos, por ello se decidió acumular 5 espectros en todas las muestras.

### **4.3 Toma de espectros**

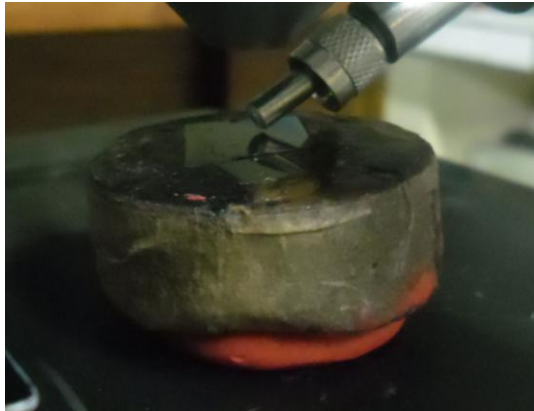
**4.3.1 Realizando un mapeo en la superficie de la muestra.** Tomando una muestra de acero en estado nuevo, se realizó un barrido espectral entre 200 nm y 1400 nm, empleando la rejilla de 1200 líneas /mm. Los espectros se tomaron cada 20 nm, para un total de 31 espectros. La obtención de los espectros de emisión se llevó a cabo utilizando el software Andor Solis.

Se asignaron las correspondientes líneas de emisión de todas las especies atómicas presentes en la composición de la aleación. Esta identificación se realizó comparando las longitudes de onda e intensidades de cada señal, con los valores reportados en la base de datos de espectroscopia atómica NIST (National Institute of Standards and Technology).<sup>46</sup>

Una vez clasificadas las líneas de emisión se tomó una zona espectral entre 356nm y 401nm para realizar el mapeo.

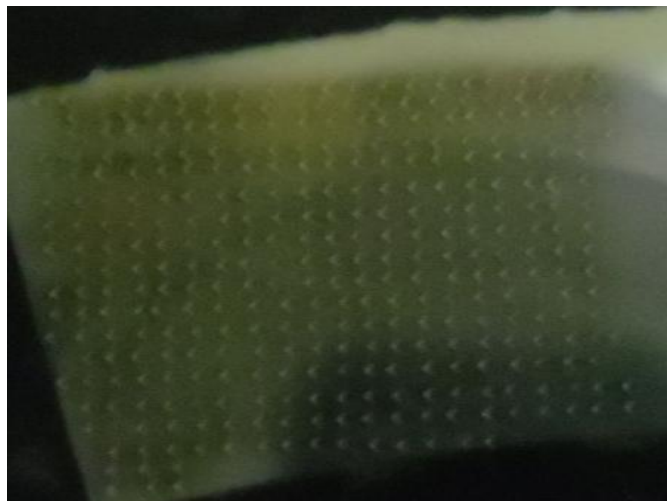
Es un factor indispensable en el mapeo una superficie plana en la muestra, por ello fue necesario implementar plastilina y un nivel para la adaptación de estas a la platina.

**Figura 20. Fotografía Adaptación de las probetas a la platina**



Desplazando la muestra por el eje x aproximadamente cada 0.05cm se realizaron 5 disparos en un mismo punto obteniendo espectros en modo acumulate, alcanzando una mejor resolución y una mayor intensidad de las líneas espectrales más importantes. Para el mapeo se tomó un área de aproximadamente  $1\text{cm}^2$  en todas las muestras.

**Figura 21. Mapeo superficial en el acero HP-40.**



#### **4.3.2. Identificar microscópicamente el punto exacto del impacto del láser.**

Para identificar las precipitaciones presentes en las muestras y obtener espectros de ellas se implementó una cámara (Guppy GF046C marca Allied) ubicada en la parte superior del microscopio, la cual por medio de la herramienta matlab 7.0.4 se obtenía la imagen a través de un objetivo (Olympus, Japan) aumentada 40 veces el tamaño real de la muestra, distinguiendo el punto exacto donde se requería impactar para generar el  $\mu$ -plasma.

#### **4.4 Análisis de resultados**

**4.4.1 Análisis Cualitativo.** Una vez adquiridos la totalidad de los espectros se realizó un análisis cualitativo de todas las muestras suministradas, con el fin de identificar la composición elemental del acero.

El análisis cualitativo se realiza contando con una base de datos de las líneas de emisión de los elementos, particularmente se utiliza la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology).

El uso posterior de los datos espectroscópicos fue llevado a cabo para la caracterización espacial de las muestras.

**4.4.2 Análisis de la técnica implementada.** En esta parte se describen los métodos e instrumentos empleados para medir la energía laser que incide sobre la muestra y se analiza el área de los cráteres provocados por el haz láser después de la ablación.

**4.4.3 Caracterización superficial.** Se realizó un mapeo en toda la superficie de la muestra para posteriormente realizar gráficas de distribución elemental, la cual nos muestra la homogeneidad o heterogeneidad de la muestra.

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS

### 5.1 Análisis cualitativo

Una vez optimizadas las condiciones de operación del montaje  $\mu$ -LIBS y de realizar el mapeo superficial a todas las muestras se procede a llevar a cabo el análisis cualitativo de estas.

Al comparar los espectros de las 6 muestras, se encontró que todas presentaron las mismas líneas de emisión pero con diferentes intensidades. En la tabla 4, se reportan los picos más intensos de los elementos identificados en la figura 22, para el acero HP-40.

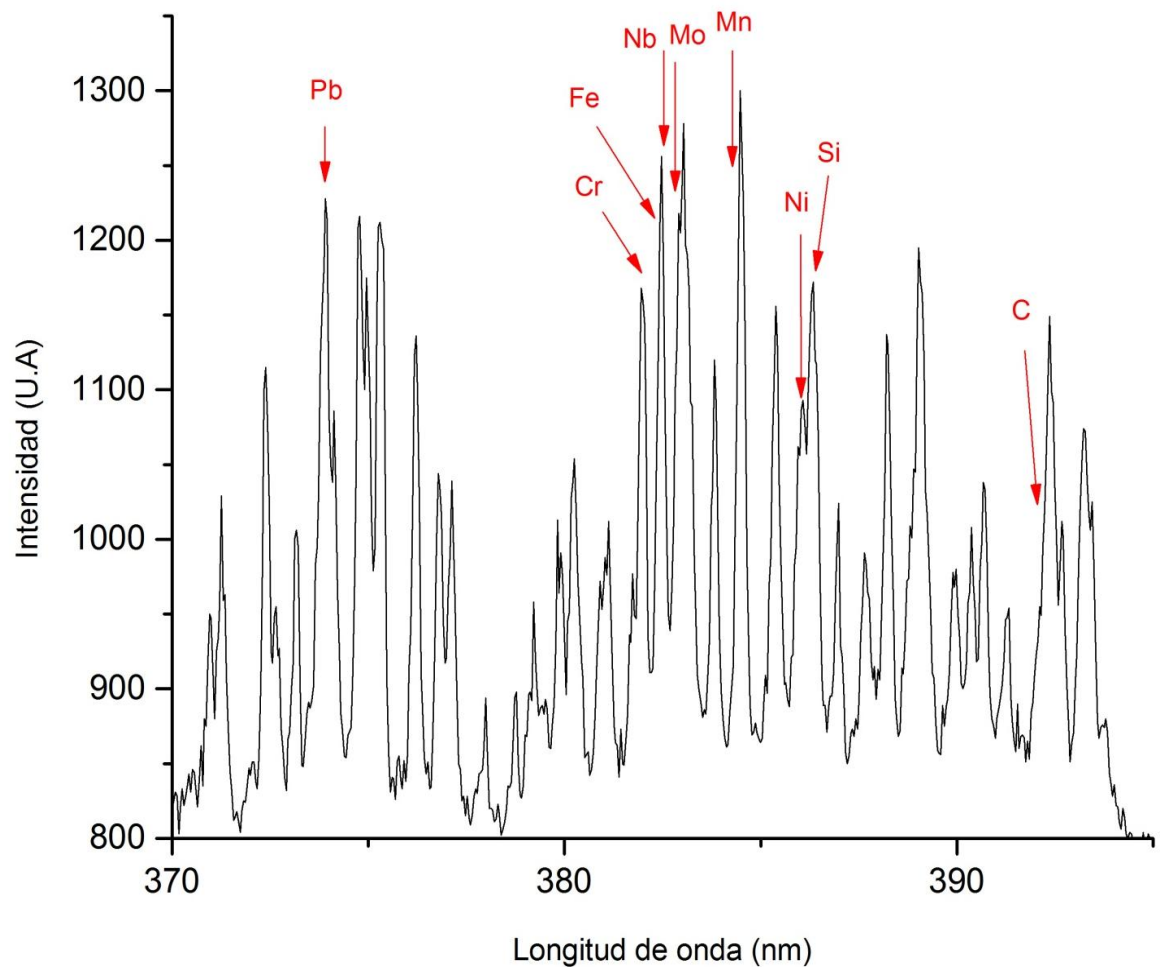
Los análisis  $\mu$ -LIBS se realizaron manteniendo las mismas condiciones experimentales para todas las muestras, las mediciones de medida se presentan en la tabla 6.

**Tabla 4. Elementos identificados en el espectro  $\mu$ -LIBS de las muestras de acero HP-40.**

Elemento	Especie	Longitud de onda (nm)	Intensidad (U.A)					
			Muestra sin uso	Muestra Zona A	Muestra zona B	Muestra zona C	Muestra zona D	Muestra zona E
<b>Ni</b>	<b>(I)</b>	385.81	891	985	915	943	916	928
<b>Cr</b>	<b>(I)</b>	381.95	1119	1271	1197	1242	1176	1114
<b>Si</b>	<b>(II)</b>	386.25	1034	1186	1252	1222	1102	1101
<b>Nb</b>	<b>(I)</b>	382.47	1150	1410	1290	1314	1266	1211
<b>Mn</b>	<b>(I)</b>	384.38	1084	1195	1171	1128	1073	1081
<b>C</b>	<b>(II)</b>	392.06	914	990	906	956	901	968
<b>Pb</b>	<b>(I)</b>	373.99	1003	1162	1099	1218	1100	1030
<b>Fe</b>	<b>(I)</b>	382.43	1105	1311	1315	1309	1213	1200
<b>Mo</b>	<b>(I)</b>	382.86	1066	1238	1221	1218	1182	1093

\*(i) y (II) Corresponde a especies neutras e iónicas respectivamente.

Figura 22. Espectro de emisión atómica (356-401nm). Las flechas indican la ubicación de las emisiones más intensas de los elementos que componen la aleación.



En la tabla 5 se muestran las líneas de emisión mas intensas confirmatorias para los elementos reportados en la tabla 4 respecto a los datos espectroscopicos reportados en la NIST.

**Tabla 5. Lista de líneas de emisión atómica empleadas para confirmar la presencia de los elementos que componen el acero.**

<b>Elemento</b>	<b>Especie</b>	<b>Longitud de onda experimental (nm)</b>	<b>Longitud de onda reportada por la NIST (nm)</b>	<b>%Error</b>
Ni	(I)	378.34	378.35	0.002
		380.73	380.71	0.005
		385.81	385.82	0.002
Cr	(I)	374.91	374.90	0.002
		381.95	381.95	0.000
		385.42	385.42	0.000
Si	(II)	385.60	385.60	0.000
		386.25	386.25	0.000
Nb	(I)	382.47	382.48	0.002
		386.33	386.33	0.000
		389.11	389.13	0.005
Mn	(I)	382.34	382.35	0.002
		382.38	382.38	0.000
		384.38	384.39	0.002
C	(II)	391.89	391.89	0.000
		392.06	392.06	0.000
Pb	(I)	368.34	368.34	0.000
		371.38	371.39	0.002
		373.99	373.99	0.000
Fe	(I)	374.95	374.94	0.002
		382.03	382.04	0.002
		382.43	382.44	0.002
Mo	(I)	380.17	380.18	0.002
		382.86	382.88	0.005
		386.42	386.41	0.002

Como se observa en la tabla 5, las líneas de emisión confirmatorias corresponden casi en su totalidad a señales neutras (número 1 en romano). En general los porcentajes de error del conjunto de señales es inferior a 0.01%, lo que corrobora la identificación de cada uno de los elementos que componen la aleación.

## **5.2 Desarrollo e implementación de la técnica $\mu$ -LIBS**

**5.2.1. Daño superficial.** El daño superficial de las muestras analizadas depende principalmente de la longitud de onda del láser empleado, la energía por pulso láser utilizada, duración del pulso y el sistema de enfoque del pulso láser. En una versión simple de la teoría de ablación láser, la longitud de onda, energía y duración de los pulsos afectan la longitud de penetración o profundidad de daño sobre la muestra, mientras que el sistema de enfoque limitará el área superficial del cráter producido por la ablación láser. La ablación con láseres de pulsos cortos genera cráteres que suelen no tener límites perfectamente definidos, con crestas y con material re depositado en los bordes y el fondo proveniente de re solidificación.

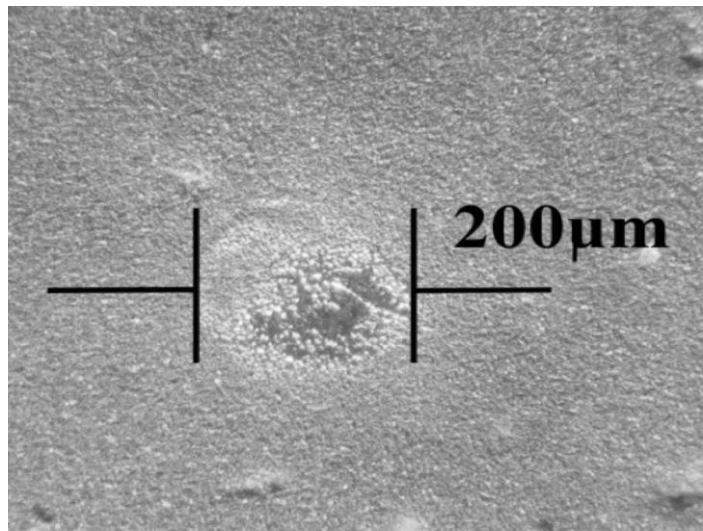
LIBS es una técnica considerada prácticamente no destructiva, ya que los cráteres producidos por los impactos de los pulsos láser, sobre superficies planas de acero, producen aproximadamente cráteres de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro y una profundidad de penetración menor de 1  $\mu\text{m}$ . Como lo podemos observar en la Figura 23.

Debido a que el área de enfoque se puede disminuir con la óptica adecuada, podríamos obtener información espectral de los aceros produciendo cráteres de menor área disminuyendo así el daño superficial en la muestra analizada.

Para la realización de este trabajo se ha implementado el uso de objetivos de microscopio como sistema de enfoque, un atenuador de energía con el cual se variaba la energía del láser y un reductor de haz láser, para conseguir producir diámetros de cráteres superficiales alrededor de 12  $\mu\text{m}$ , lo que se consiguió satisfactoriamente.

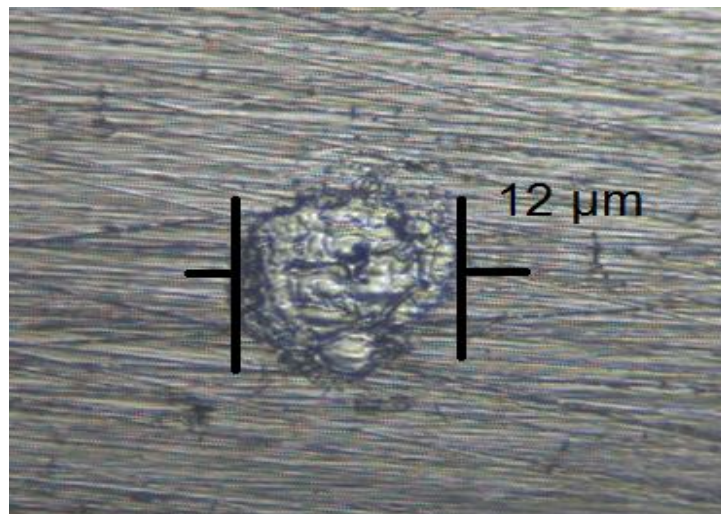
En la figura 23 podemos observar el cráter producido por un impacto de los pulsos láser con las condiciones que se muestran en la tabla 6 a una muestra de acero inoxidable HP-40.

**Figura 23. Imagen superficial del cráter de ablación producido por LIBS**



Fuente: U. Contreras, M.A. Meneses-Nava, D. Torres-Armenta, J. Robles-Camacho, O. Barbosa-García, Identificación de aceros por espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y análisis de componentes principales, Revista Mexicana de Física 58 (2012) 184–190.

**Figura 24. Imagen superficial del cráter de ablación producido por  $\mu$ -LIBS.**



Fuente: Autores

MicroLIBS ( $\mu$ -LIBS) es una creciente área de investigación en la cual se llegan a emplear energías del orden de microJoules ( $\mu$ J) para generar la ablación, lo que permite realizar microanálisis superficiales con resoluciones laterales (diámetro de cráteres) menores que los producidos por LIBS.

En la tabla 6 se muestran las condiciones experimentales con las cuales se realizaron los análisis  $\mu$ -LIBS.

**Tabla 6. Condiciones de medida**

<b>Longitud de onda del láser</b>	532 nm
<b>Energía Pulso</b>	2.2 mJ
<b>No. Acumulaciones</b>	5
<b>Tiempo de retardo (<math>\mu</math>s)</b>	1
<b>Longitud de la ventana temporal (<math>\mu</math>s)</b>	1
<b>Red de difracción</b>	1200 líneas/mm

**5.2.2 Observación microscópica.** El acero inoxidable HP-40 es una aleación muy utilizada en la industria petrolera, la cual es sometida a procesos que llevan condiciones extremas, por lo tanto esta aleación está expuesta a largos tiempos de exposición y a temperaturas elevadas por lo que la microestructura inicial sufre una serie de transformaciones asociadas al tiempo y temperatura de servicio, esperándose una precipitación masiva de carburos.

Por medio de una cámara (Guppy GF046C marca Allied) instalada en la parte superior del microscopio, se realizó la identificación de precipitaciones presentes en la muestra para luego disparar directamente en la zona afectada y así obtener los espectros correspondientes para su respectivo análisis.

Las muestras necesitaron de un pre tratamiento para su observación microscópica, la cual consistió en agregar a cada probeta una gota de solución

Groesbeck's (NaOH,  $\text{KMnO}_4$ , Agua destilada) dejándola 30 segundos y retirándola con agua.

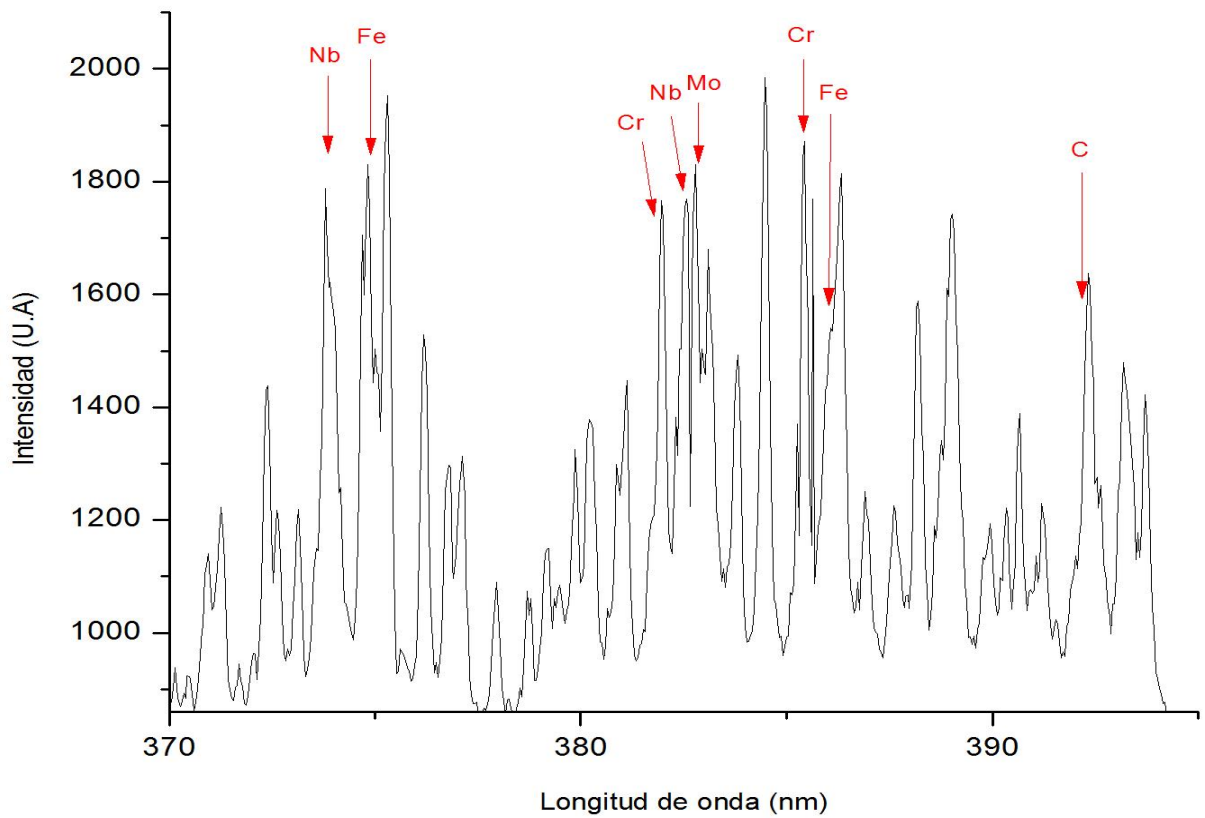
**Figura 25. Fotografía microscópica del acero HP-40 a 40x, muestra TSEC 863A1 proveniente de la zona E (ver figura 5). (a) Zona con precipitaciones. (b) cráter formado después del disparo láser sobre la precipitación.**



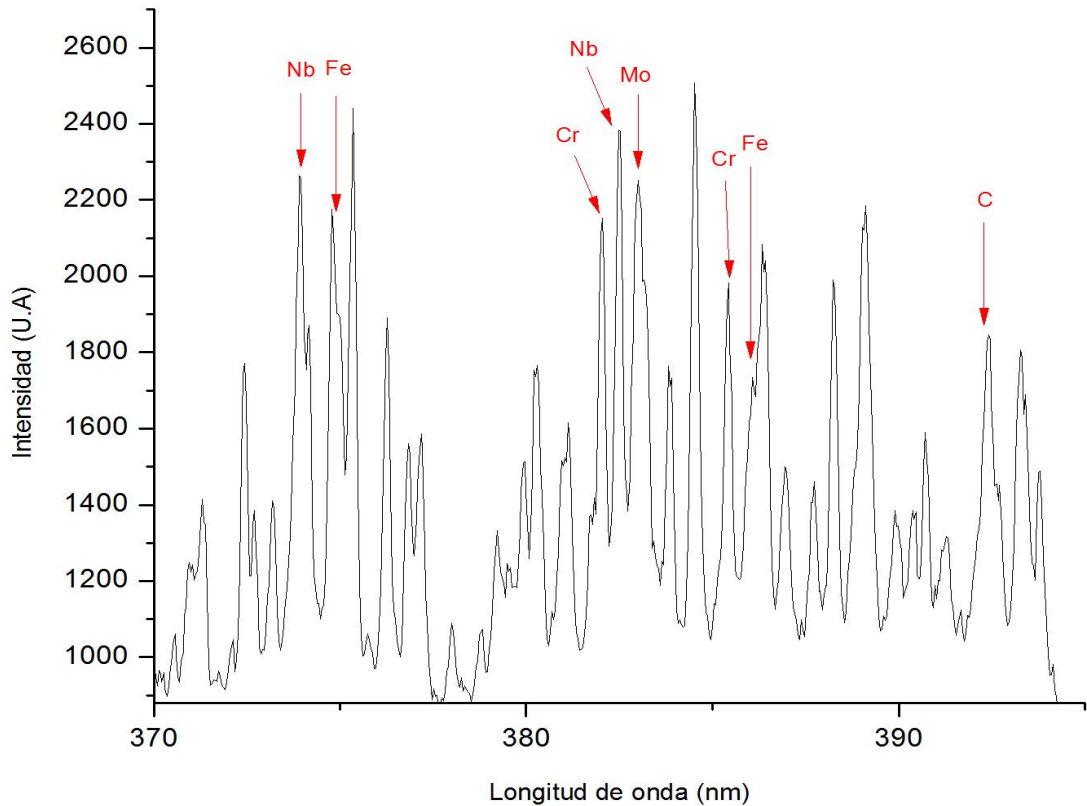
Una vez obtenidos los espectros de estas zonas afectadas por precipitados, las cuales se tomaron a las condiciones representadas en la tabla 6, se realizó un análisis cualitativo de los espectros identificando 8 de las líneas de emisión más intensas, las cuales corresponden a 5 elementos: Hierro, Niobio, molibdeno, cromo y carbono, observándose una diferencia en los espectros de las precipitaciones de las muestras de las zonas A, D y E, donde dos de las líneas de

emisión de mayor intensidad es la del Niobio y en los espectros de las muestras de las zonas B y C las líneas de emisión más intensas son para el cromo.

**Figura 26. Espectro de emisión atómica (356-401nm) de una precipitación de la muestra proveniente de la zona B (ver figura 5).**



**Figura 27. Espectro de emisión atómica (356-401nm) de una precipitación de la muestra proveniente de la zona E (ver figura 5).**



Se realizó un tratamiento de datos, para apreciar la variabilidad de las intensidades en las precipitaciones encontradas. Se halló la desviación estándar la cual es una medida del grado de dispersión de los datos con respecto al valor promedio.

Se puede observar una diferencia de intensidades en la zona con y sin precipitaciones, siendo más intensas las líneas de emisión en el espectro tomado en la precipitación.

**Tabla 7. Tratamiento de Datos**

Intensidad Promedio (U.A)			Desviación Estándar			Relación C/elemento			
	Muestra sin Uso	Muestra zona B	Muestra zona E	Muestra sin Uso	Muestra zona B	Muestra zona E	Muestra sin uso	Muestra zona B	Muestra zona E
Cr	1047,8	1392,6	1234	53,1089	57,1007	145,3335	0,8270	1,0580	0,9920
Fe	988,6	1578,8	1174,6	130,8405	142,8753	40,6920	0,8765	0,9333	1,0422
Nb	1083,2	1165	1396,2	31,5150	173,6725	247,0359	0,8000	1,2648	0,8768
Mo	1016,8	1078,6	1420,8	27,2514	105,1844	191,0576	0,8522	1,3661	0,8616
C	866,6	1473,5	1224,2	5,8172	88,2113	35,4141	1	1	1

La predicción principal que se tiene de la identidad de estas precipitaciones, es la de incrustaciones de carbono y de algunos de los elementos encontrados en mayor proporción en estas zonas, entre estos el hierro, el cromo, el molibdeno y el niobio, por lo que se realizó una relación C/elemento, encontrando que en las zonas de precipitación hay un crecimiento con respecto a las zonas donde éstas escasean, indicándonos que esta hipótesis puede ser correcta.

### 5.3 Caracterización superficial

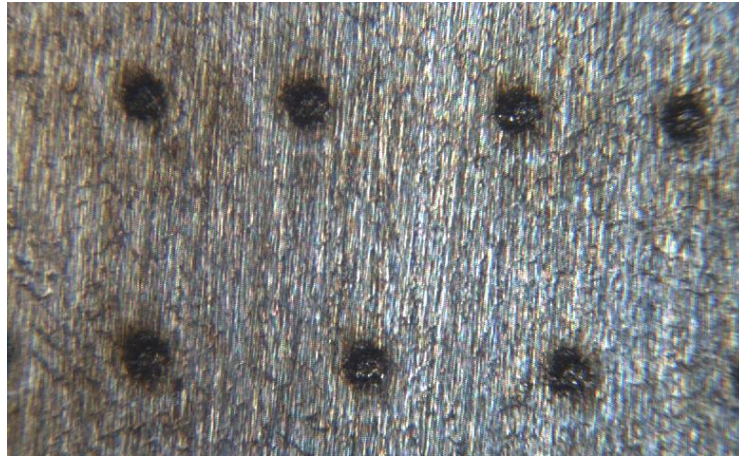
**5.3.1 Mapeo.** Una vez determinados los parámetros de operación de  $\mu$ -LIBS, se prosiguió a realizar el mapeo a todas las muestras, lo cual consiste en una diagnóstico espacial y estructural que permite analizar la composición elemental de la muestra y la realización de gráficas de distribución de los elementos presentes.

Para llevar a cabo la caracterización de las muestras se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

- ✓ Ubicación de la muestra sobre la platina del microscopio, dejándola lo más nivelada posible.
- ✓ Identificar la zona de inicio para el primer disparo
- ✓ 5 disparos iniciales en la misma zona.

- ✓ Movimiento sucesivo de aproximadamente 0.05cm y disparos en el eje x completando un área impactada de aproximadamente 1cm<sup>2</sup>

**Figura 28. Imagen de la superficie del acero muestra los cráteres construidos en filas cada 0.5mm con 5 disparos láser.**



El mapeo se le realizó tanto a la probeta de acero nueva como a las que tienen tiempo de uso. Con la identificación cualitativa realizada y mostrada en la tabla 5 de cada uno de los elementos presentes en la muestra, se realizaron matrices tomando la línea de emisión más intensa de cada uno de ellos.

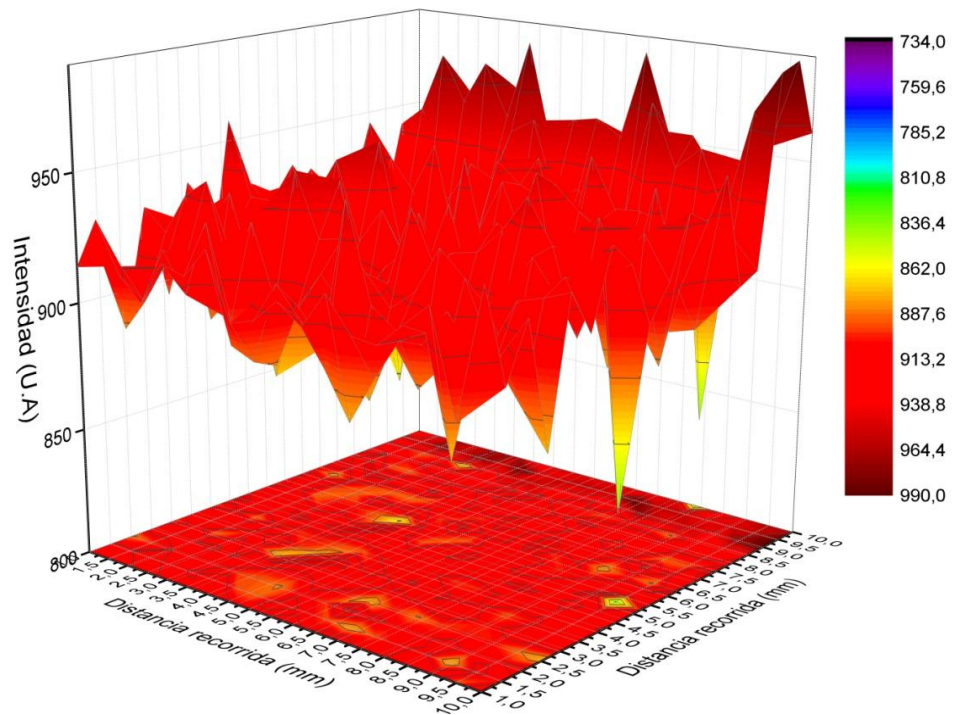
Se realizaron 9 matrices correspondientes a cada elemento presente en el acero para las 6 muestras, teniendo un total de 54 matrices donde se plasman las intensidades de las líneas características de cada elemento (tabla 5) y la distancia recorrida sobre la superficie de ésta.

Estos datos permitieron construir graficas de distribución espacial, lo cual permite saber donde hay mayor o menor cantidad de un elemento dado dentro de una misma muestra, en otras palabras permite saber si la distribución de una dada especie en la muestra es o no homogénea.

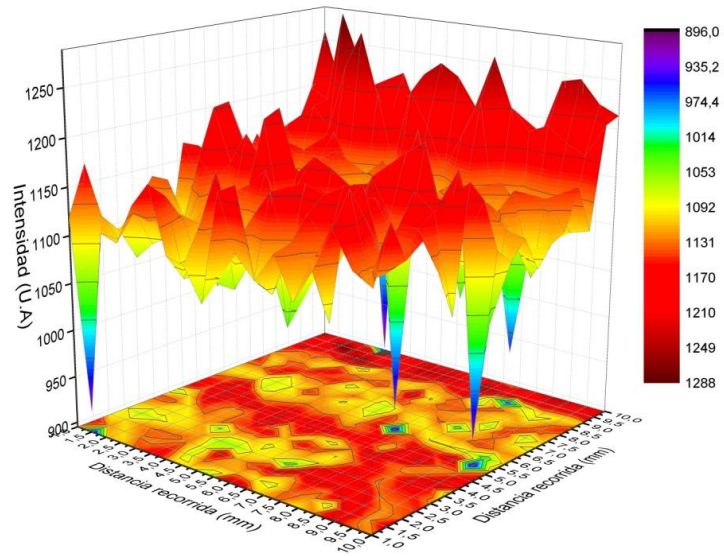
Tomando los resultados obtenidos para las precipitaciones (Enunciado 5.2.2) podemos hacer una comparación de la distribución espacial de los elementos encontrados en mayor proporción en la muestra sin y en aquellas con un determinado tiempo de uso.

**Figura 29. Gráfica de distribución para la Muestra sin uso. (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e) Hierro.**

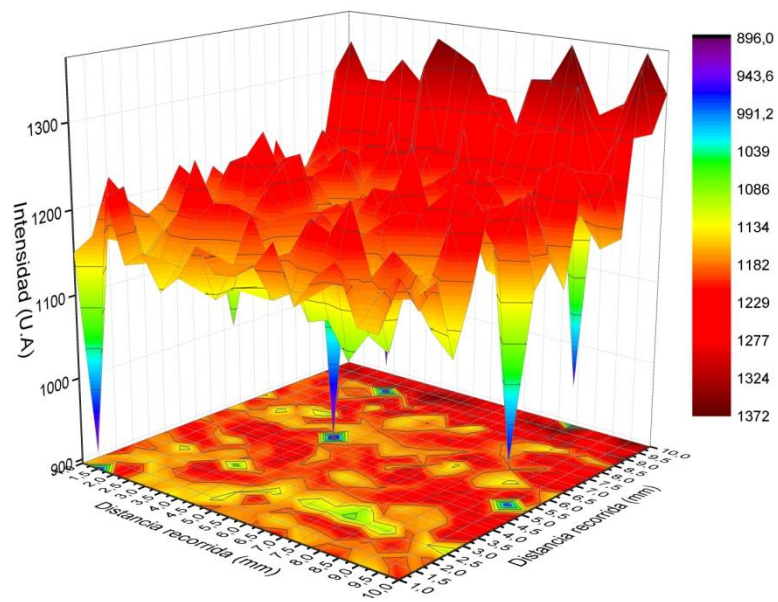
(a)



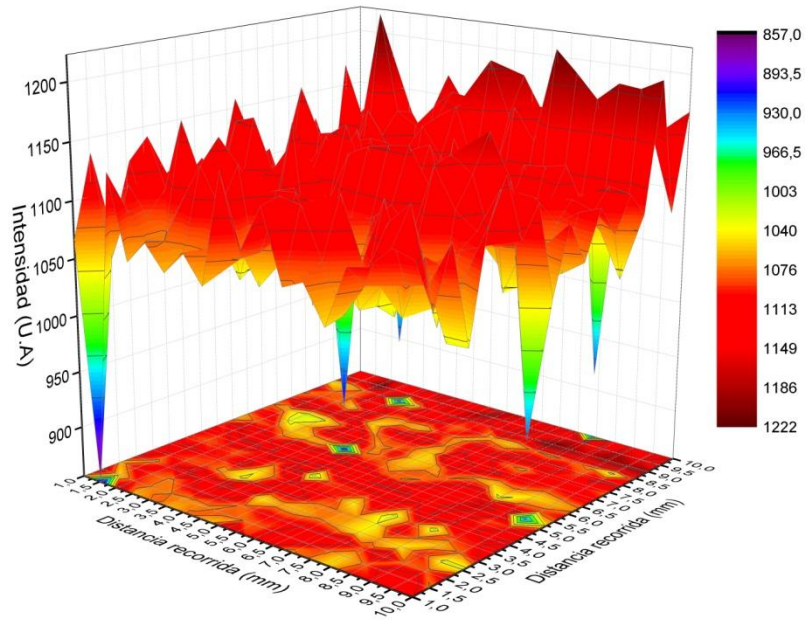
(b)



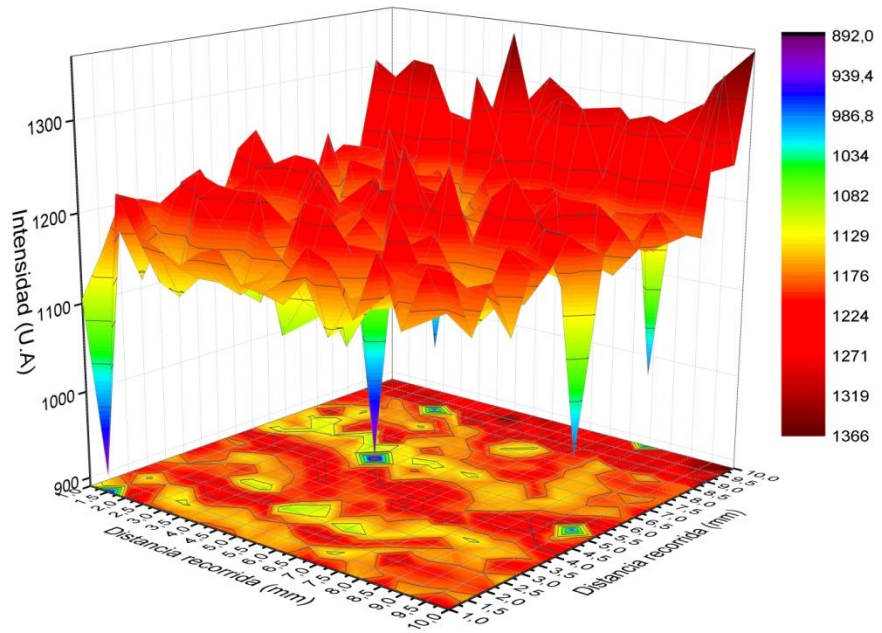
(c)



(d)



(e)

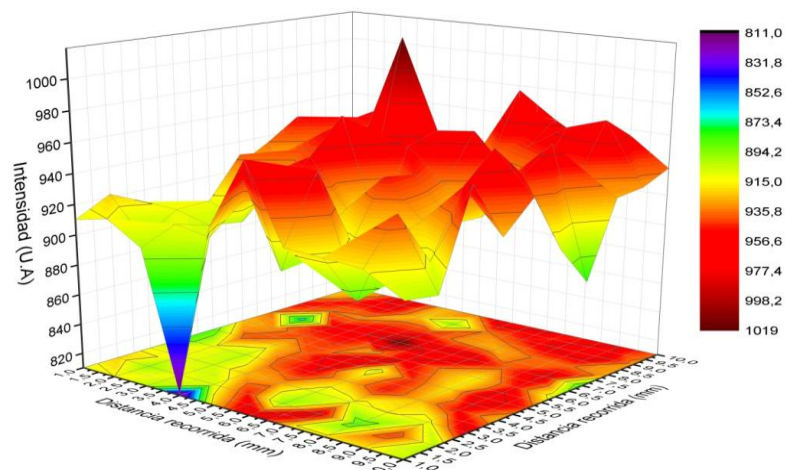


La grafica 29 nos muestra la distribución de los 5 elementos encontrados en mayor proporción en las precipitaciones de la muestra que no ha estado expuesta a ningún tipo de trabajo, encontrándose un patrón de homogeneidad para todos los elementos, unos más que en otros. El elemento con la mayor homogeneidad mostrada es el carbono, indicándonos una proporcionalidad equivalente en toda la superficie de la aleación cuando ésta no ha tenido ningún tipo de utilidad.

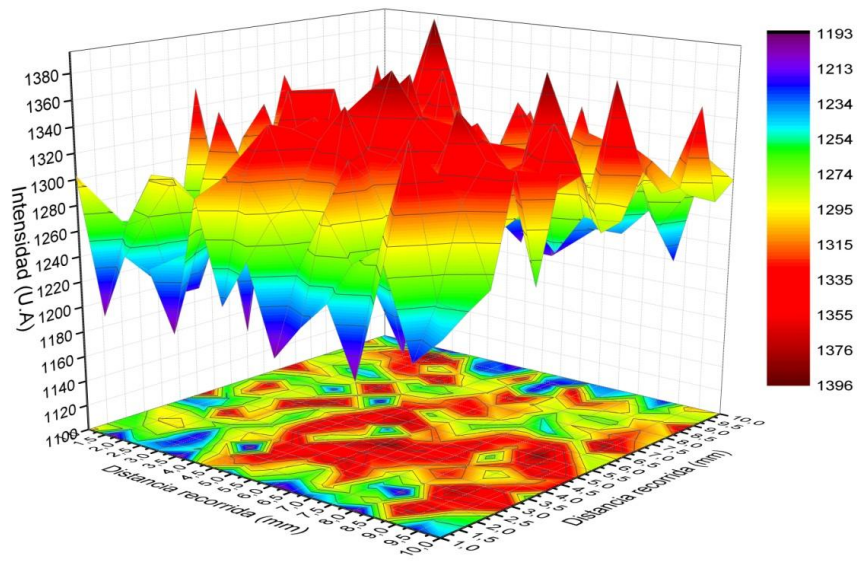
Si observamos la figura 30 y 31, la cuales pertenecen a la distribución espacial de los elementos más representativos para dos de las muestras, donde el daño a simple vista es notorio (muestra zona E) y otra que no presenta ningún daño (muestra zona B), vemos que la distribución de las especies es bastante inhomogenea sobretodo en la muestra de la zona E, lo cual nos indica un cambio superficial, lo que puede estar causando los cambios en la microestructura de la aleación, llevándola a la debilitación y posterior ruptura.

**Figura 30. Gráfica de distribución para la Muestra de la zona E (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e)Hierro**

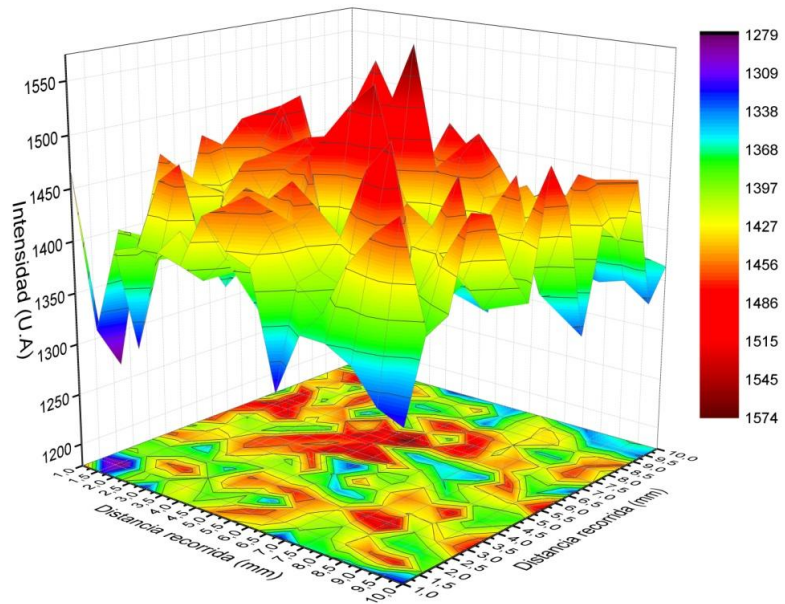
(a)



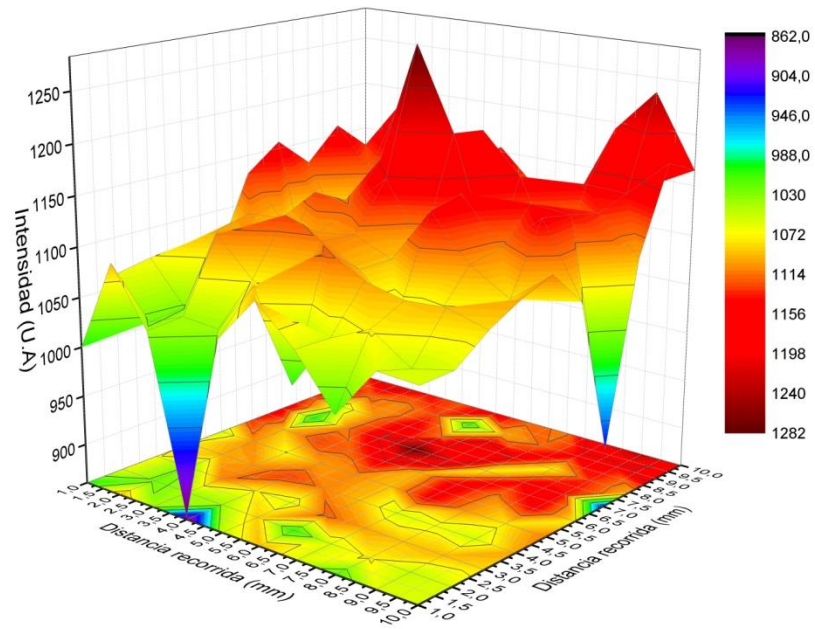
(b)



(c)



(d)



(e)

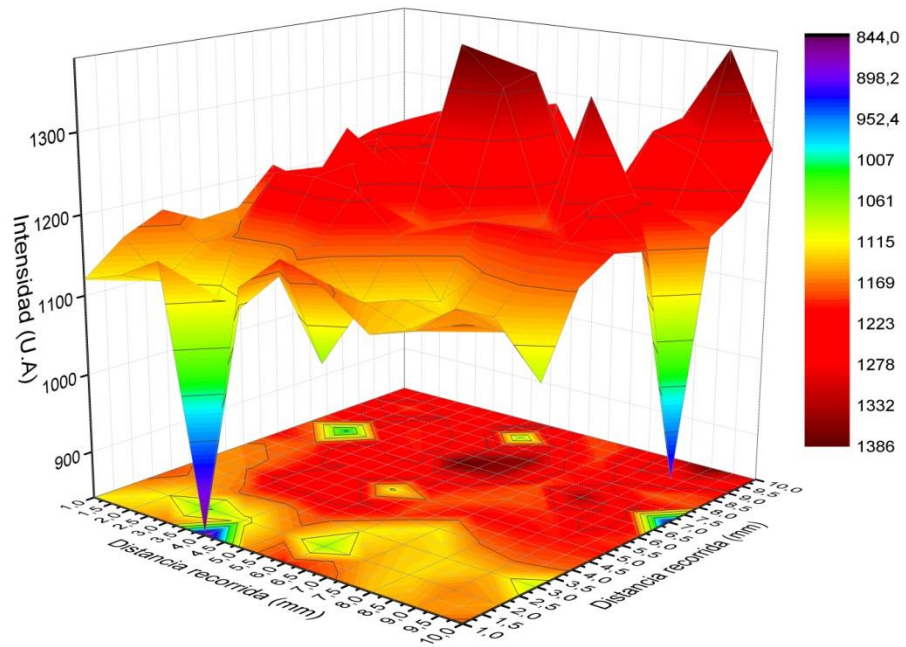
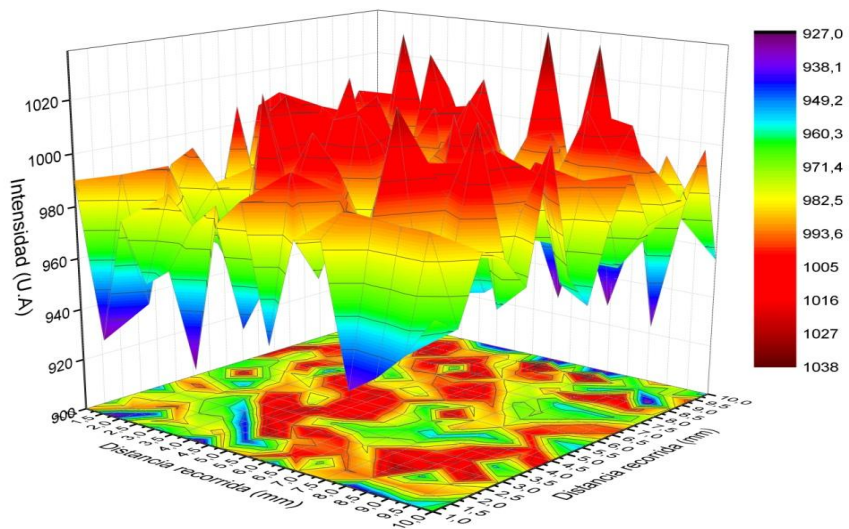
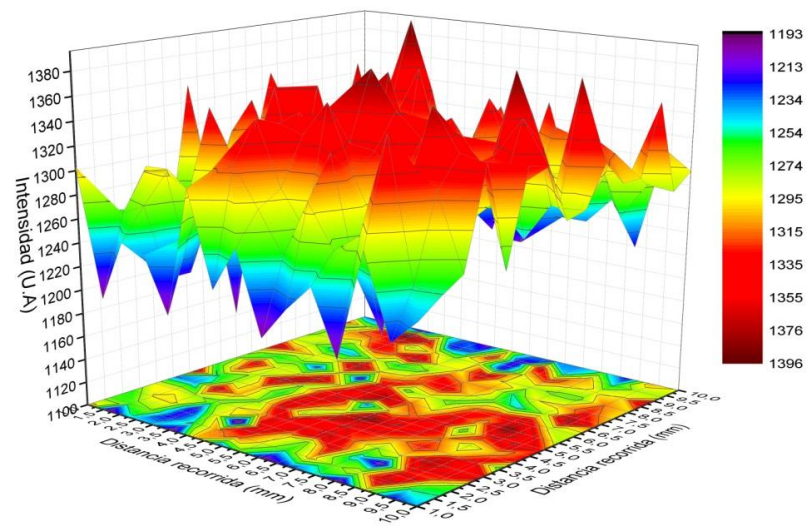


Figura 31. Gráfica de distribución para la Muestra de la zona B (a) Carbono (392.06nm) (b) cromo (381.95 nm) (c) niobio (382.47 nm) (d) molibdeno (382.86 nm) (e) Hierro

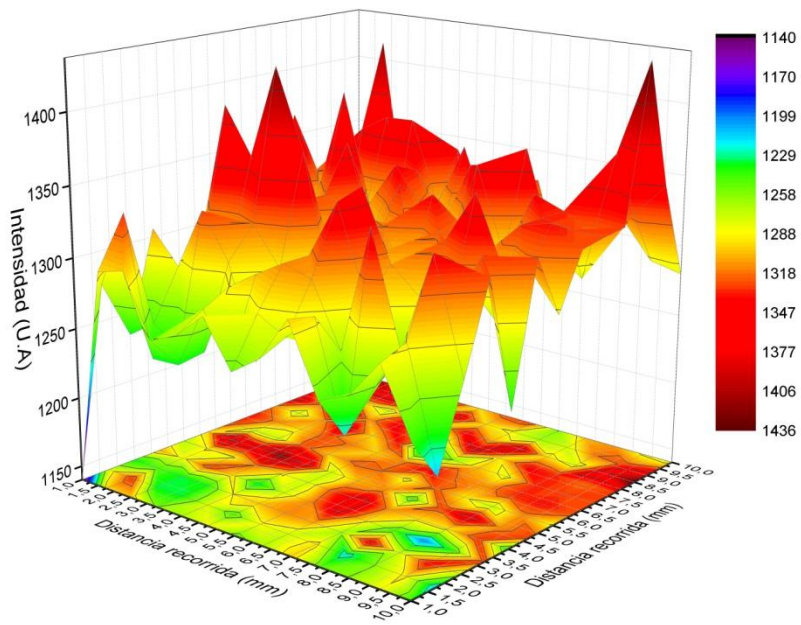
(a)



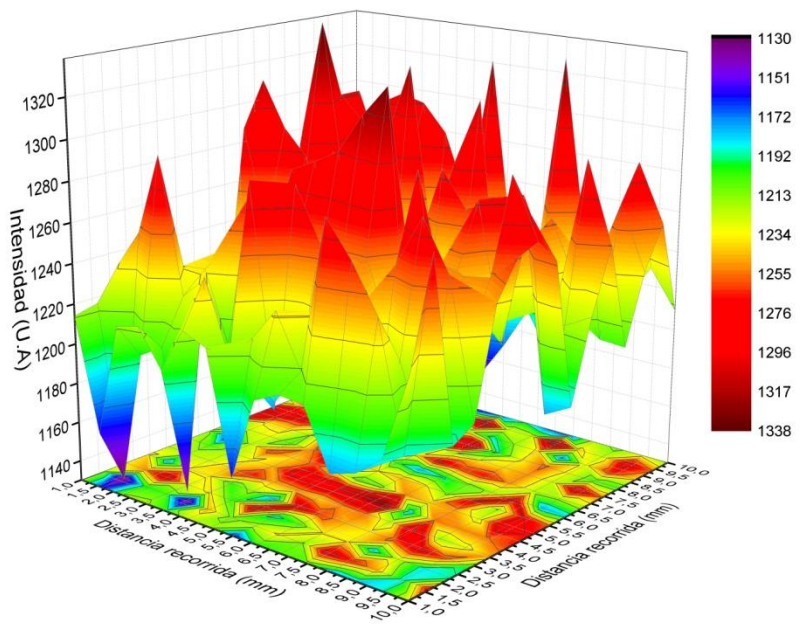
(b)



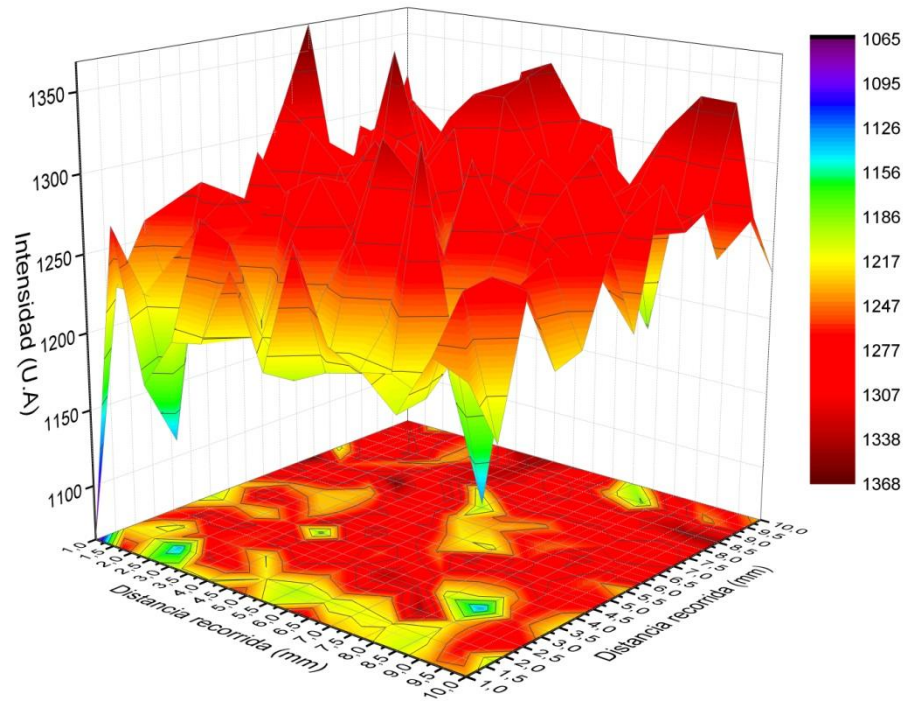
(c)



(d)



(e)



Se realizó lo mismo para los demás elementos presentes en la aleación (Ver anexos).

## 6. CONCLUSIONES

En esta tesis se desarrolló e implementó la técnica  $\mu$ -LIBS para la caracterización de la composición elemental de superficies de muestras de aceros inoxidables provenientes de la industria petrolera. Se aplicó la técnica desarrollada a la caracterización de la composición elemental de la aleación y comparación de su cantidad relativa. Estos resultados permitieron además construir graficas de distribución de estos elementos en las distintas regiones de la muestra a los fines de determinar la homogeneidad de ésta.

El presente trabajo demuestra las capacidades de esta técnica para la generación de mapas multielemental de los componentes de una muestra. La sensibilidad, la selectividad y la versatilidad de este enfoque analítico lo hace ideal para la caracterización de superficies. Los resultados indican que las condiciones focales del láser y la energía del pulso láser son parámetros importantes que determinan la resolución lateral. Las graficas generadas por LIBS proporcionan la información visual de la distribución espacial de los elementos constituyentes.

De este trabajo podemos concluir, que existe una correlación directa entre el tamaño del cráter de ablación con la energía del haz incidente. Pudiendo generarse cráteres de distintos tamaños para las mismas condiciones ópticas.

La investigación desarrollada en este trabajo ha sido muy productiva, ya que se pudo demostrar la validez de la técnica  $\mu$ -LIBS como una herramienta para la identificación de elementos químicos y el análisis microscópico localizado en aceros. Aunque LIBS presente un poco de dificultad en la cuantificación de los elementos localizados debido a la necesidad de poseer estándares certificados, está claro que LIBS como herramienta cualitativa para la identificación de elementos provee de una enorme cantidad de aplicaciones útiles hacia la industria.

## 7. RECOMENDACIONES

En la realización de mapeos utilizando esta técnica es importante que las muestras para analizar tengan superficies planas ya que de esto depende la buena relación señal/ruido debido a la posición del plasma.

Se recomienda en microanálisis localizado trabajar con un objetivo de menor tamaño que permita capturar la imagen e impactar, ya que al tener que utilizar uno para observar la imagen y otro para disparar puede causar movimientos en la fibra y por tanto esta puede arrojar espectros con una señal/ruido baja.

El sistema Micro-LIBS implementado es generado por medio de un microscopio-estereoscopio, el cual requiere de una luz externa para obtener imágenes óptimas y claras, por lo cual se recomienda utilizar una buena fuente de iluminación.

Se tiene que garantizar que el haz de luz que genera el laser ingrese por el centro del estereoscopio, de no ser así, ocurre una pérdida de energía que influye en la generación del  $\mu$ -plasma.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Alvino, D. Lega, F. Giacobbe, V. Mazzocchi, A. Rinaldi, Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions, *Engineering Failure Analysis* 17 1526-1541 (2010).
- [2] C. Aragon, V. Madurga, J.A. Aguilera, Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of the composition of thin films produced by pulsed laser deposition, *Applied surface science*, 197-198(2002).
- [3] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll y M. Hemmerlin, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 451.
- [4] C. Aragon, J. A. Aguilera, J. Campos, *Applied spectroscopy* 47 (1993) 606
- [5] H. Balzer, H. Holters, V. Sturm y R. Noll, 385 (2006) 234.
- [6] H. Balzer, H. Holters, V. Sturm y R. Noll, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 1172.
- [7] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, and J. Gonzalez, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 9, 1084 (2004).
- [8]. E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* 32, 1101 (1974).

- [9] E. K. L. St-Onge, M. Sabsabi, E.B. Vadas, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1131 (2002).
- [10] M. D. Mowery, R. Sing, J. Kirsch, A. Razaghi, S. Béchar, and R. A. Reed, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 28, 5, 935 (2002).
- [11] O. Samek, H. H. Telle, and D. C. S. Beddows, *BMC Oral Health* 1, 1 (2001).
- [12] Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, *Talanta* 52, 2, 293 (2000).
- [13] R. E. Neuhauser, U. Panne, and R. Niessner, *Analytica Chimica Acta* 392, 1,47 (1999).
- [14] N. Yamaguchi, H. Hotokezaka, S. Nagasaki, and S. Tanaka, *Soil Science and Plant Nutrition* 51, 6, 911 (2005).
- [15] M. F. Bustamante, C. A. Rinaldi, and J. C. Ferrero, *Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy* 57, 2, 303 (2002).
- [16] C. R. Dockery and S. R. Goode, *Applied Optics* 42, 30, 6153 (2003).
- [17] J. R. Almirall, S. Umpierrez, W. Castro, I. Gornushkin, and J. Winefordner, "Forensic elemental analysis of materials by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)", in *Technologies for Homeland Security and Homeland Defense IV* (SPIE, Orlando, USA, 2005), p. 657.

[18] TITO LUIZ DA SILVEIRA TSEC 01 -12 – 64 de Tito Silveira engenharia e consultaría Ltda Rua Couto Magalhães, Rio de janeiro Brasil. Ed digital PDF 2011.

[19] AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS, Standard specifications for steel casting, Iron-Chromium, Iron-Chromium- Nickel, heat resistant for general applications ASTM A297-10.

[20] CASTAÑEDA ANDRADE JESUS DAVID. Conceptos de Daño por Fluencia, facultad de ingeniería, Universidad del VALLE, Marzo de 1989. Pág. 124-143

[21] RIGUEIRA, G., ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE AÇOS 2,25Cr-1Mo COM ESTRUTURA FERRITAPERLITA E FERRITA-BAINITA A PARTIR DA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONETOS, Tesis de Maestría Universidad Federal de Rio de Janeiro, Julio de 2010, Págs. 1-25.

[22] ACUÑA G. MAURICIO, FUENTES A. DIEGO E, Daño en Tubería de Hornos de Reforma Catalítica, Tesis de pregrado Universidad Industrial de Santander, 1994.

[23] Study of Selective Etching of Carbides in Steel Buehler Ltd, Lake Bluff, Illinois, Polzunov Central Boiler and Turbine Institute, St. Petersburg, Sandia National Laboratory, Albuquerque, New Mexico

[24] A. L. Schawlow and C. H. Townes, Physical Review 112, Copyright (C) 2009 The American Physical Society, 1940 (1958).

[25] T. H. Maiman, Nature 187, 4736, 493 (1960).

- [26] C. T. Walters, R. H. Barnes, and R. E. Beverly Iii, *Journal of Applied Physics* 49, 5, 2937 (1978).
- [27] F. C. Alvira, D. J. O. Orzi, and G. M. Bilmes, *Applied Spectroscopy* 63, 2, 192 (2009).
- [28] E. P. Ippen and C. V. Shank, *Applied Physics Letters* 27, 9, 488 (1975).
- [29] D. Strickland and G. Mourou, *Optics Communications* 55, 6, 447 (1985).
- [30] T. H. Maiman, *Physical Review Letters* 4, 11, 564 (1960).
- [31] P. D. Maker, R. W. Terhune, and C. M. Savage., in *Third International Conference on Quantum Electronics*, (Columbia University Press, New York, 1964), p. 1559.
- [32] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters* 4, 10, 182 (1964).
- [33] E. F. Runge, R. W. Minck, and F. R. Bryan, *Spectrochimica Acta* 20, 4, 733 (1964).
- [34] R. H. Scott and A. Strasheim, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 25, 7, 311 (1970).
- [35] A. Felske, W. D. Hagenah, and K. Laqua, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 27, 1 (1972).

- [36] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, *Applied Spectroscopy* 38, 5, 721 (1984).
- [37] D. A. Cremers and J. R. Wachter, "ANALYSIS OF URANIUM SOLUTIONS USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY.", (1987), p. 28.
- [38] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris, and L. E. Foster, *Applied Spectroscopy* 50, 2, 222 (1996).
- [39] D. Anglos, S. Couris, and C. Fotakis, *Applied Spectroscopy* 51, 7, 1025 (1997).
- [40] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, *Applied Spectroscopy* 54, 3, 331 (2000).
- [41] K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J. P. Wolf, and L. Wöste, *Applied Physics Letters* 85, 18, 3977 (2004).
- [42] M. Baudalet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fr+ijafon, and P. Laloi, *Journal of Applied Physics* 99, 8, 9 (2006).
- [43] F. C. De Lucia Jr, J. L. Gottfried, and A. W. Miziolek, *Optics Express* 17, 2, 419 (2009).
- [44] Kaishu Guan, Hong Xu, Zhiwen Wang (2005). Quantitative study of creep cavity area of HP40 furnace tubes. En: *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 235, pp.1447-1456.

[45] Tufiño Z., Gabriela F., “Aplicación de espectroscopia de ruptura inducido por laser (LIBS) para el análisis de la composición elemental de la chatarra usada en la fundición de aluminio”, tesis de grado, escuela politécnica nacional, quito-ecuador (octubre 2010)

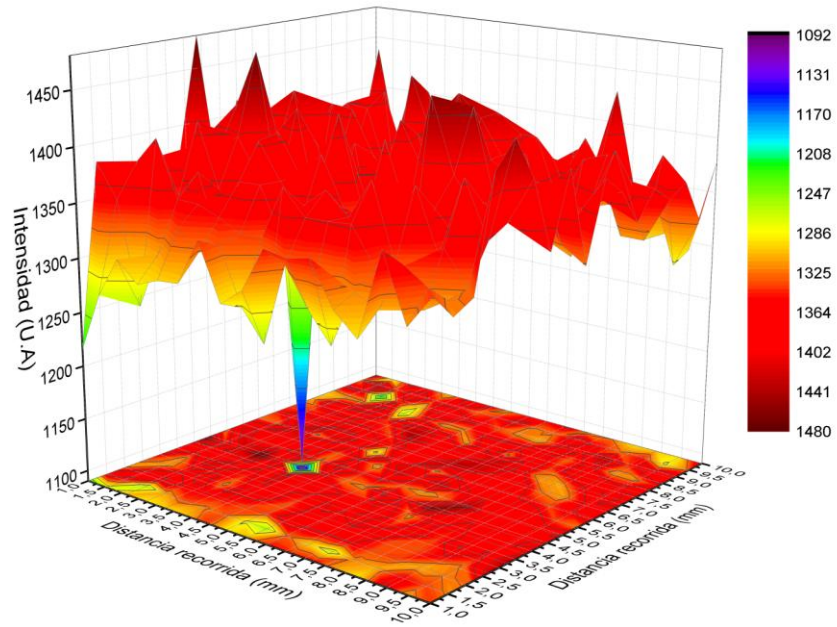
[46][En línea]. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. [Citado el 19/01/13].

[47] U. Contreras, M.A. Meneses-Nava, D. Torres-Armenta, J. Robles-Camacho, O. Barbosa-García, Identificación de aceros por espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y análisis de componentes principales, *Revista Mexicana de Física* **58** (2012) 184–190.

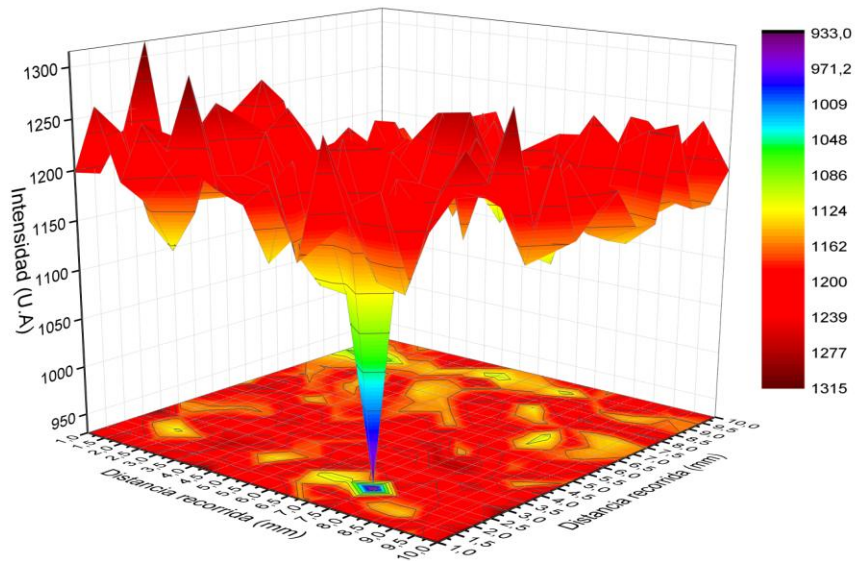
## ANEXOS

Anexo A. Gráficas de distribución para el cromo (381.95 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

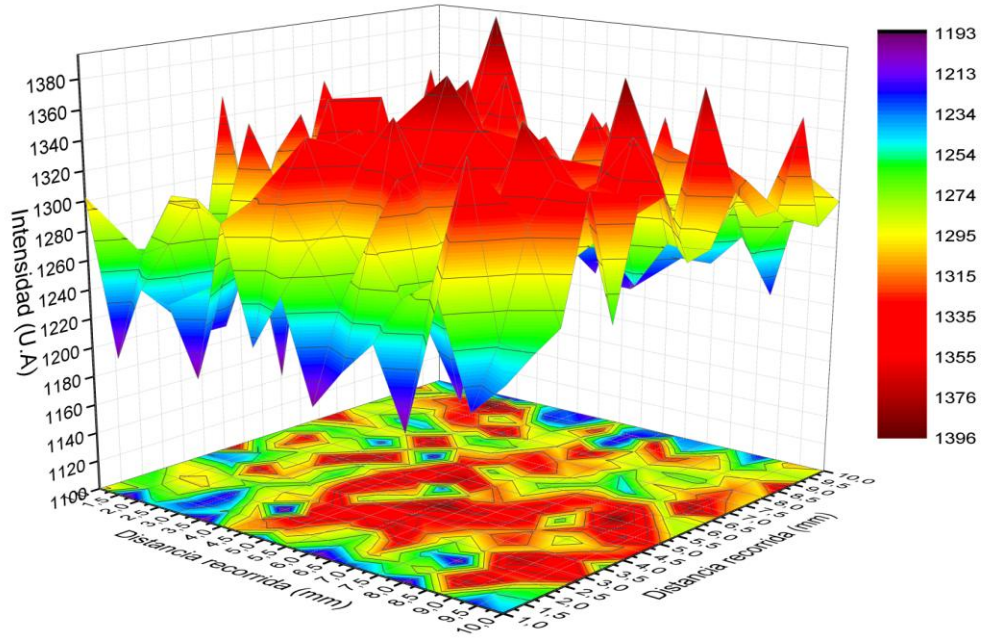
(a)



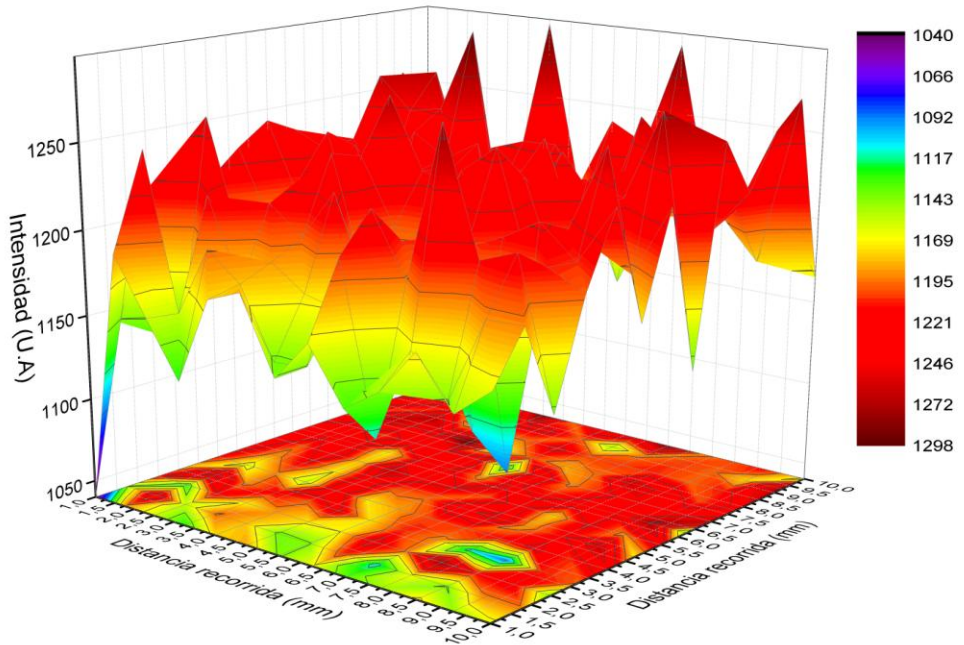
(b)



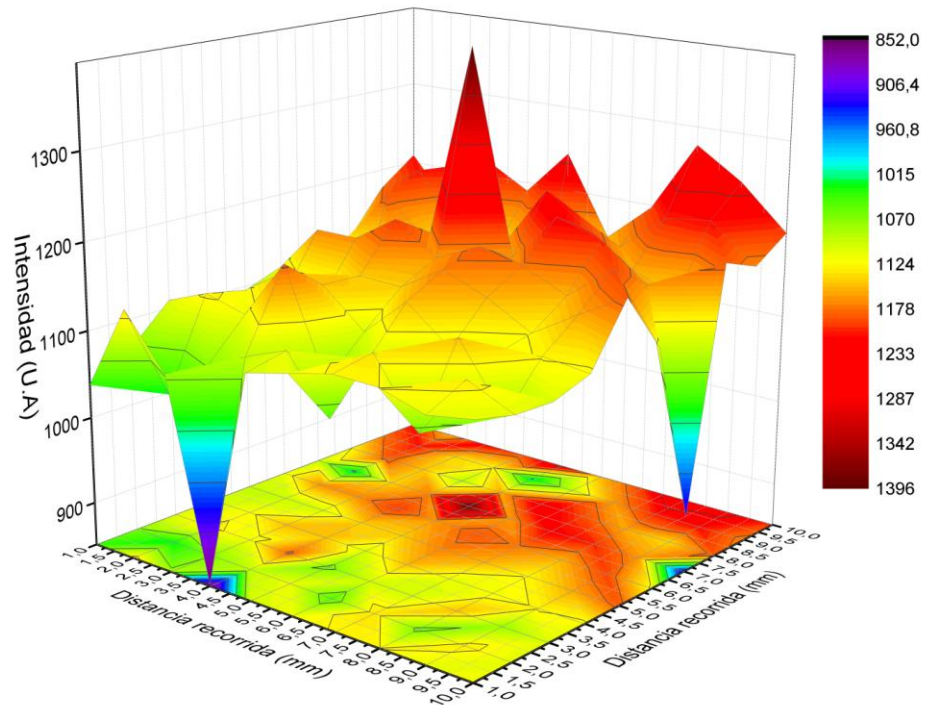
(c)



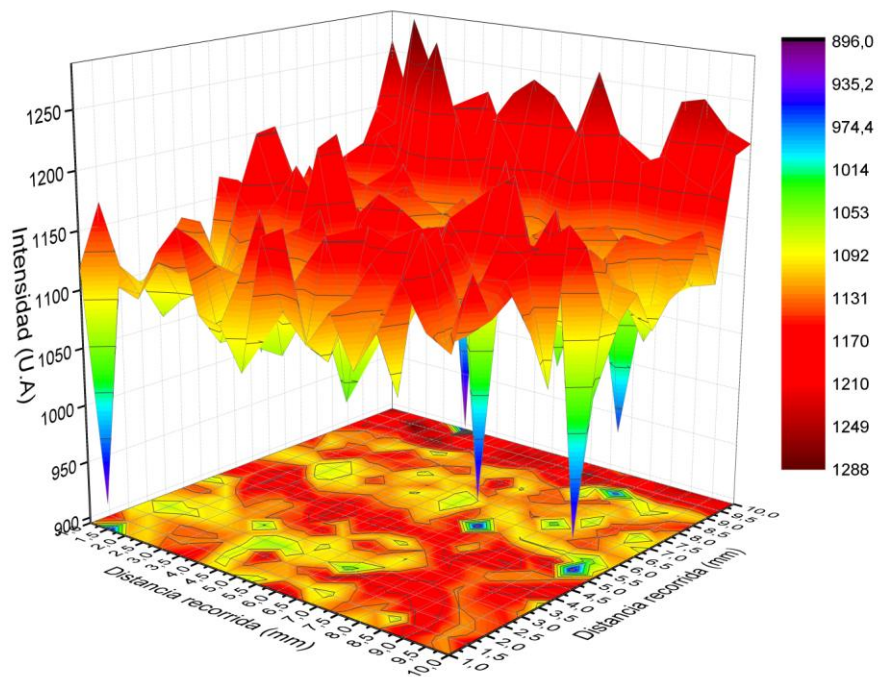
(d)



(e)

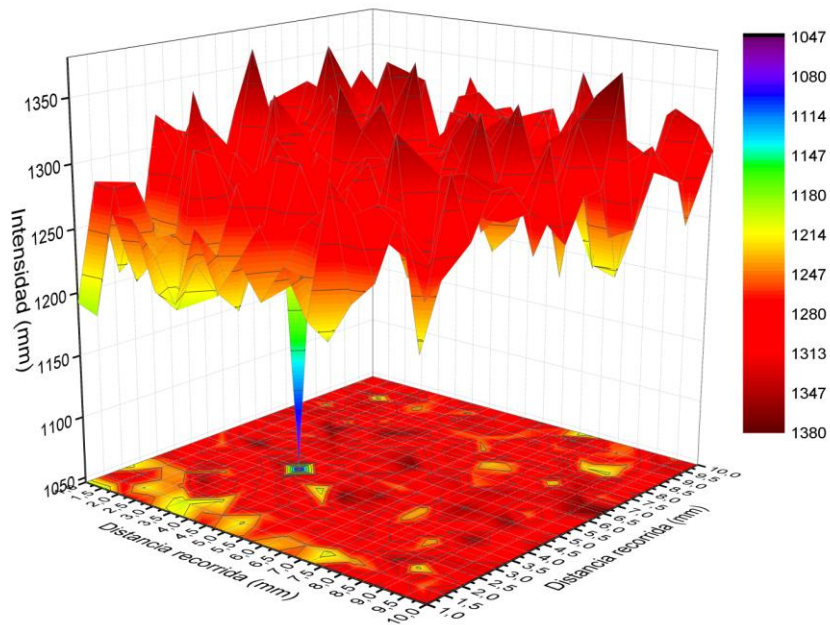


(f)

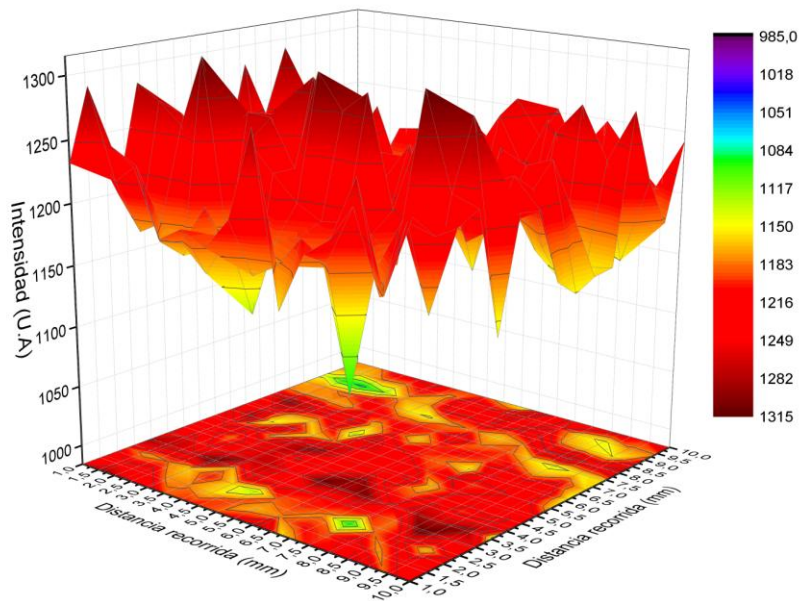


Anexo B. Gráficas de distribución para el silicio (386.25 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

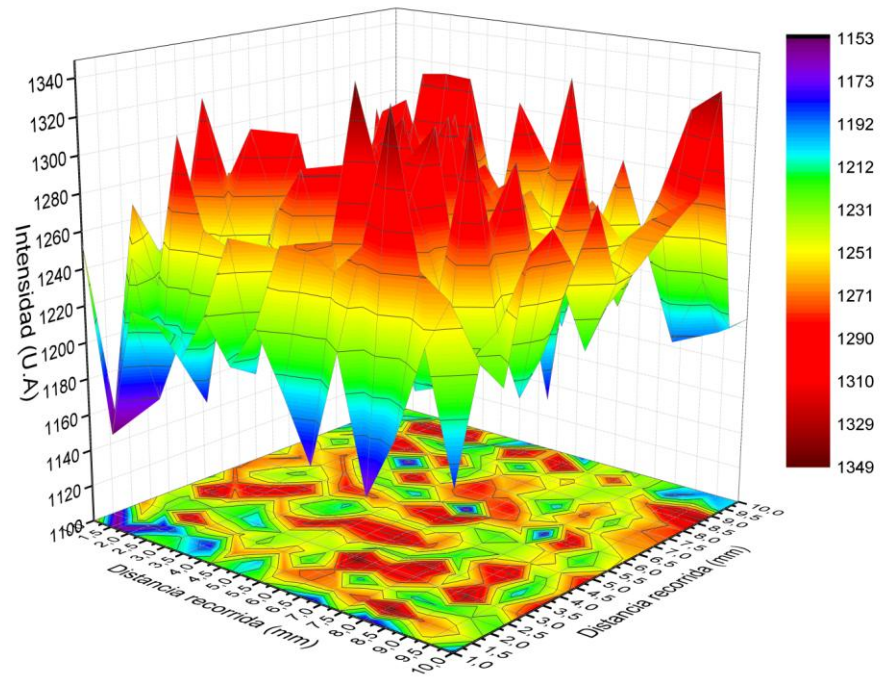
(a)



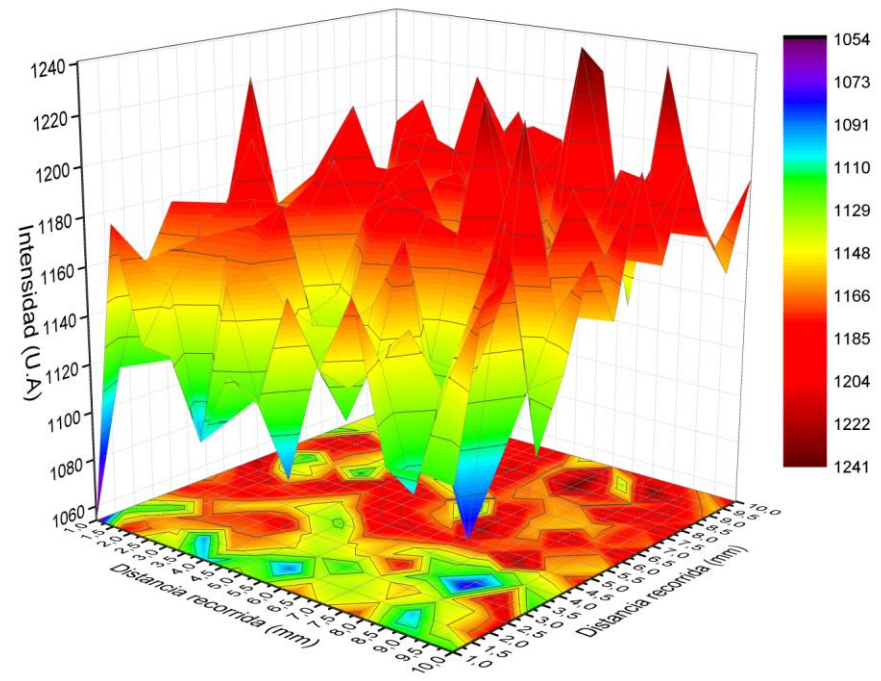
(b)



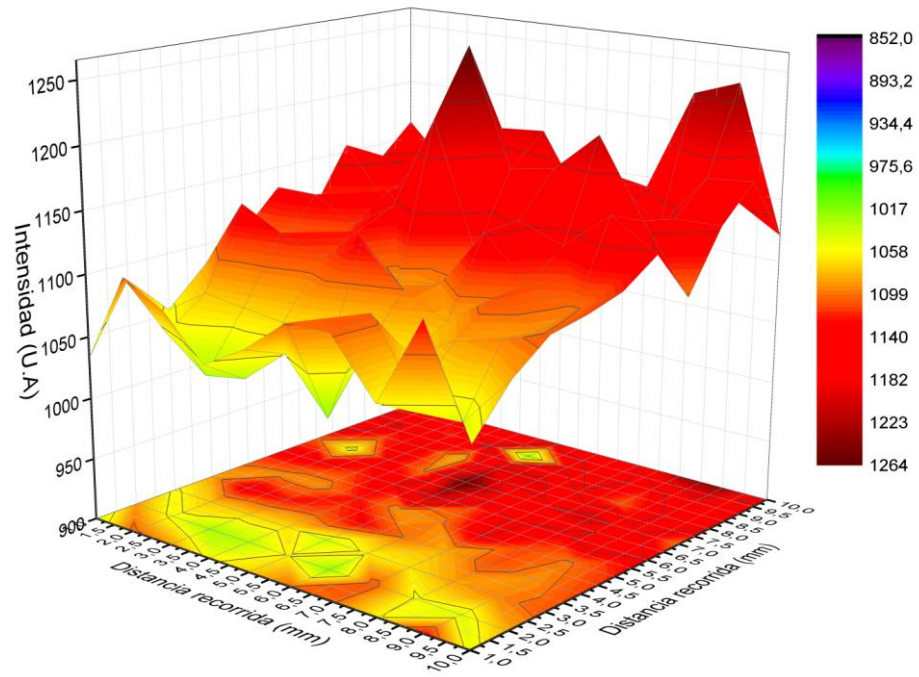
(c)



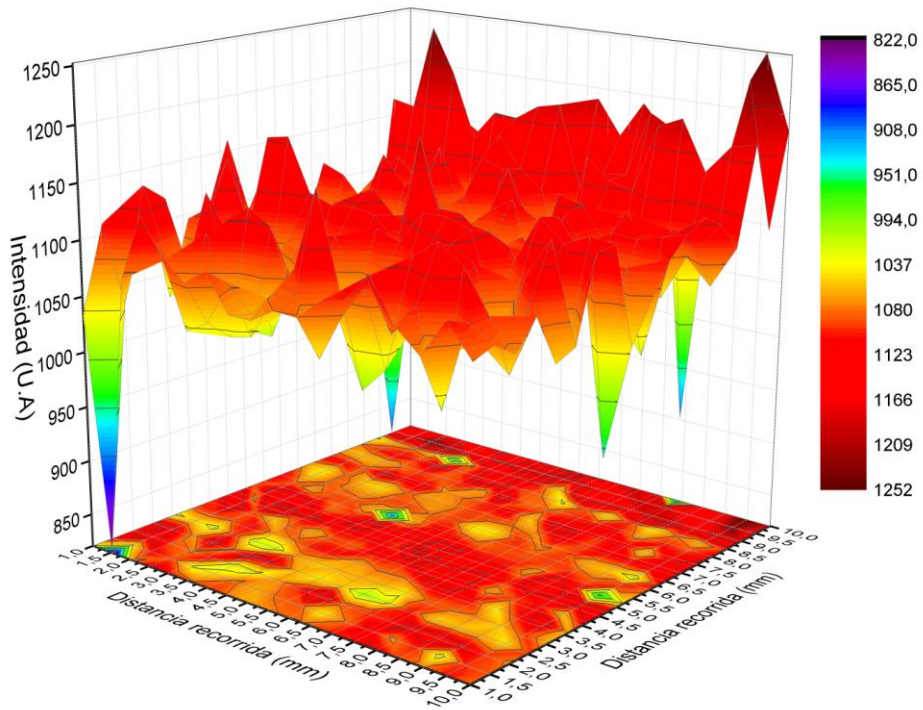
(d)



(e)

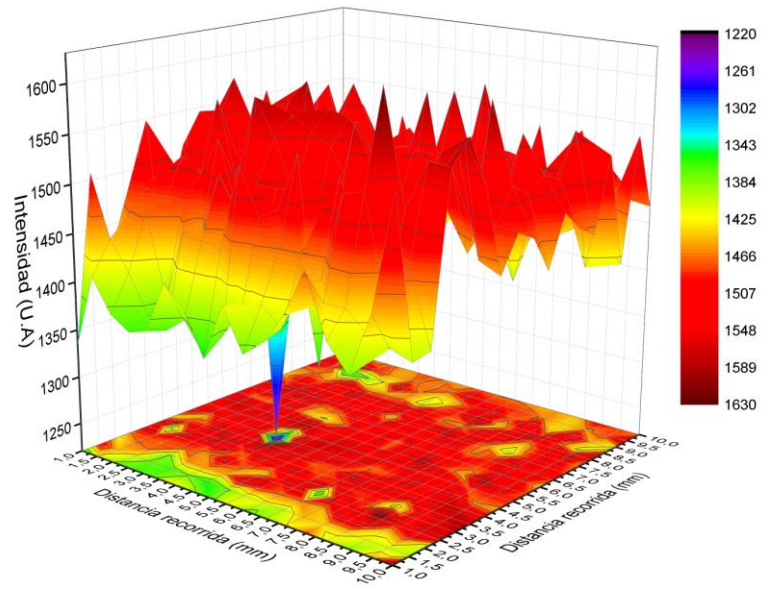


(f)

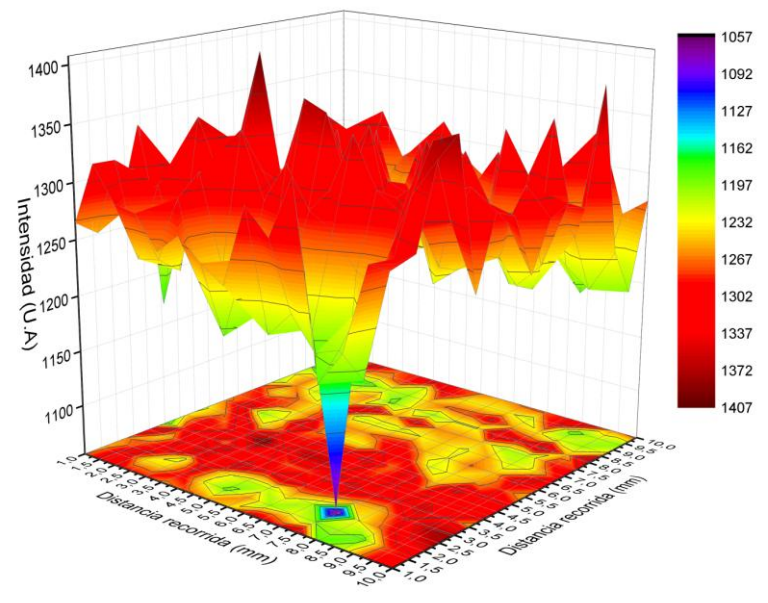


Anexo C. Gráficas de distribución para el niobio (382.47 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

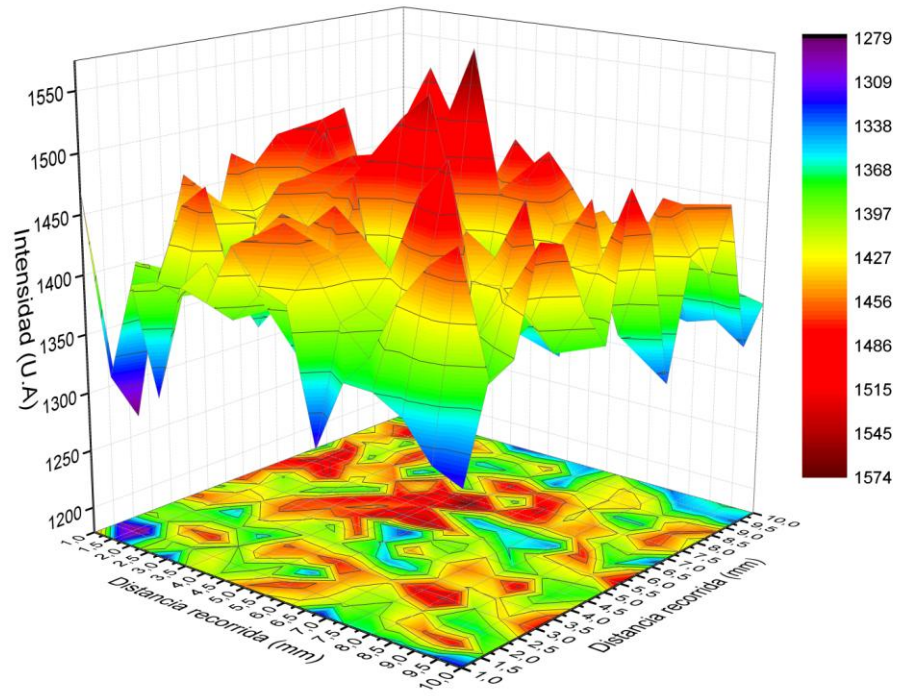
(a)



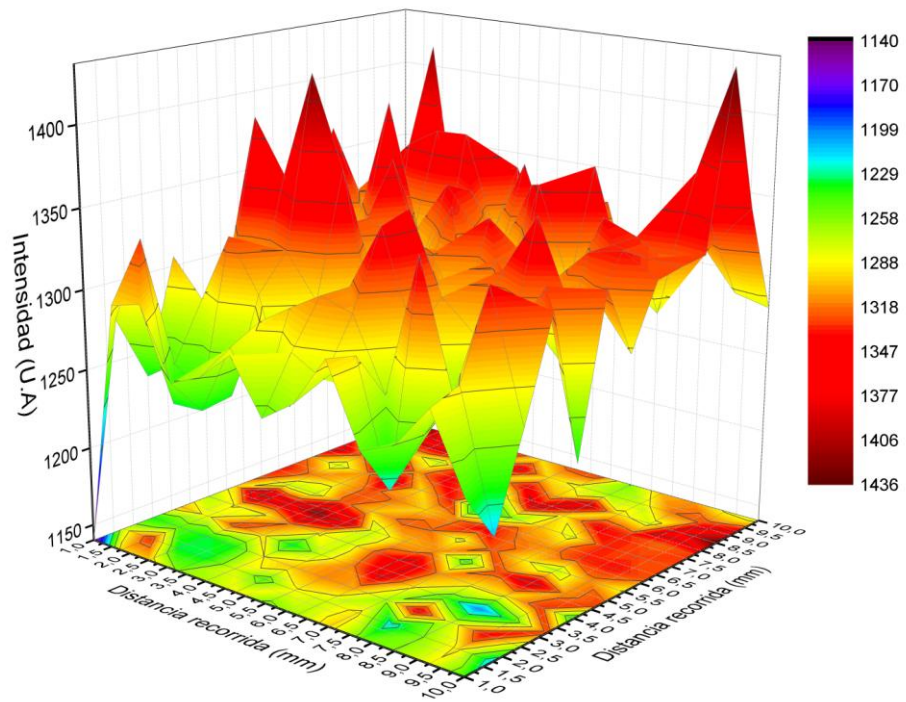
(b)



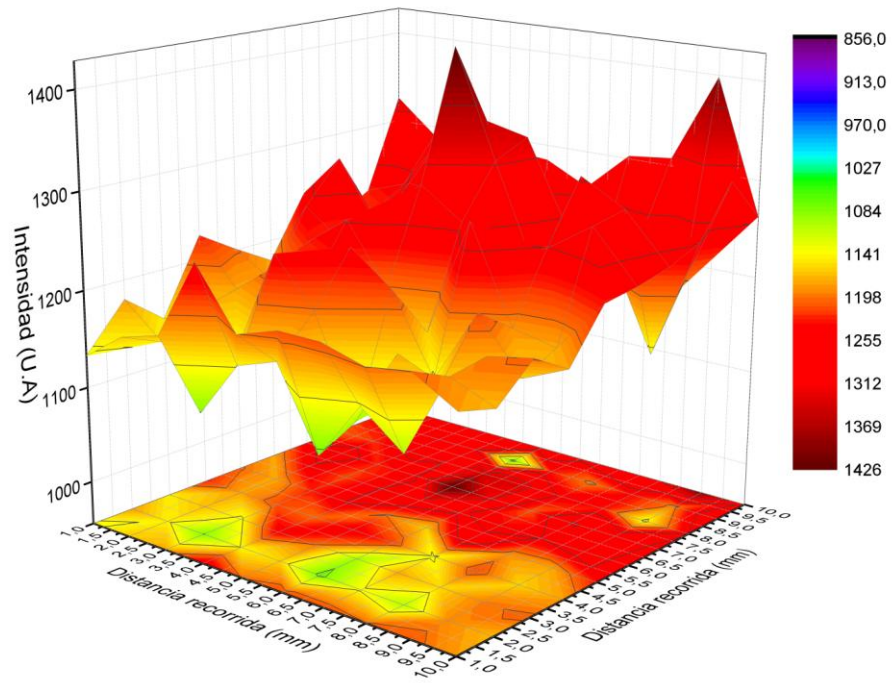
(c)



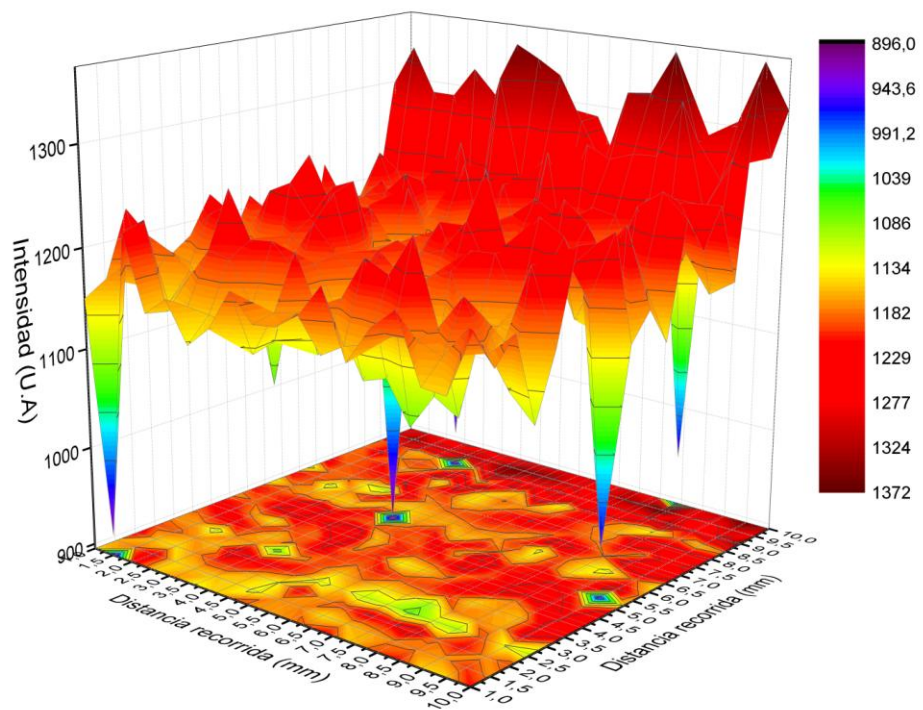
(d)



(e)

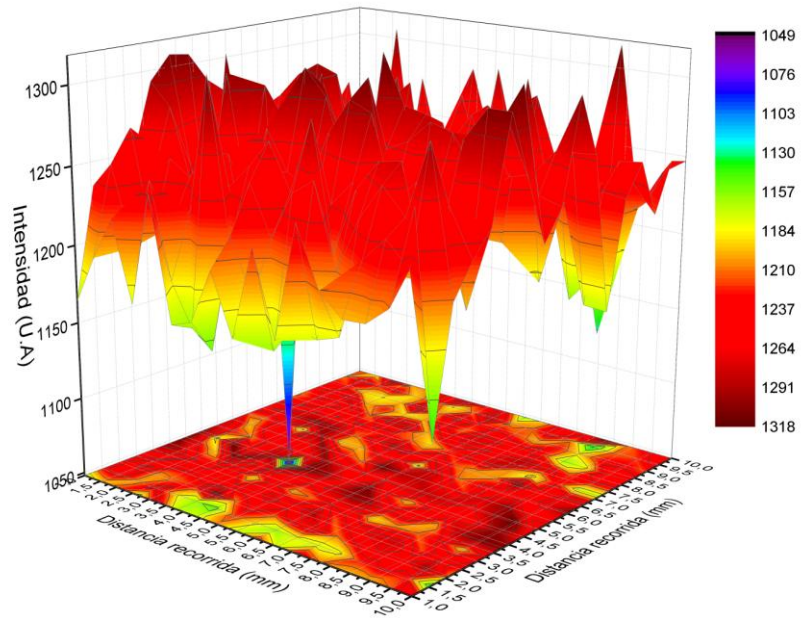


(f)

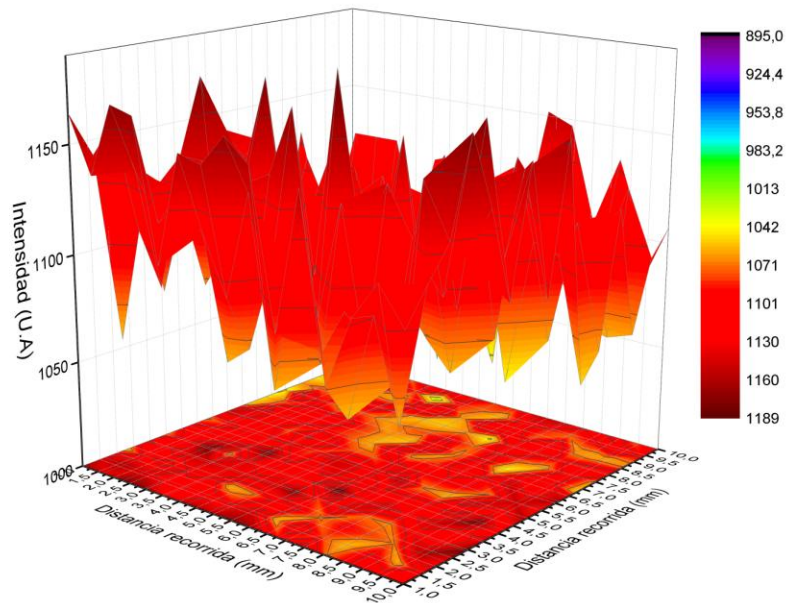


Anexo D. Gráficas de distribución para el manganeso (384.38 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

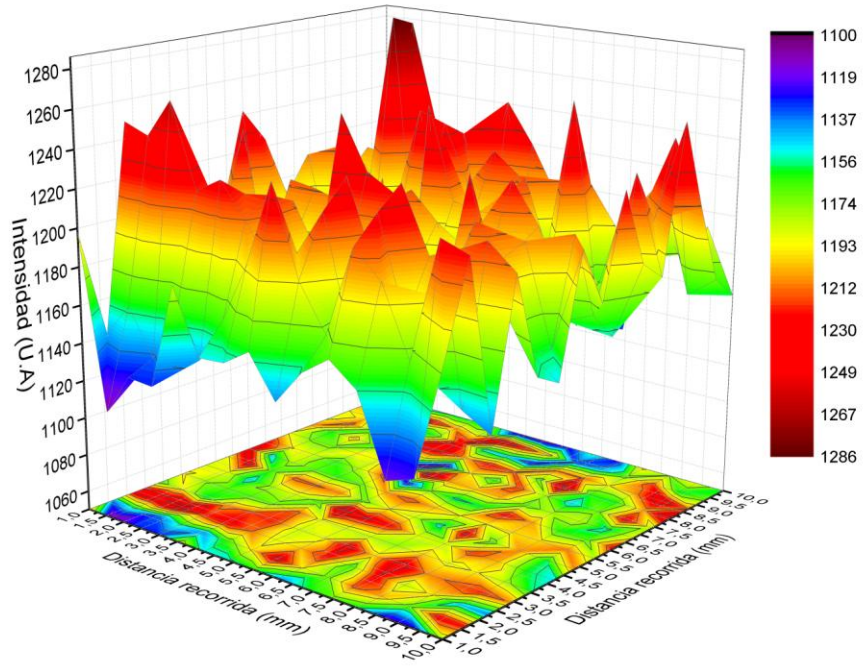
(a)



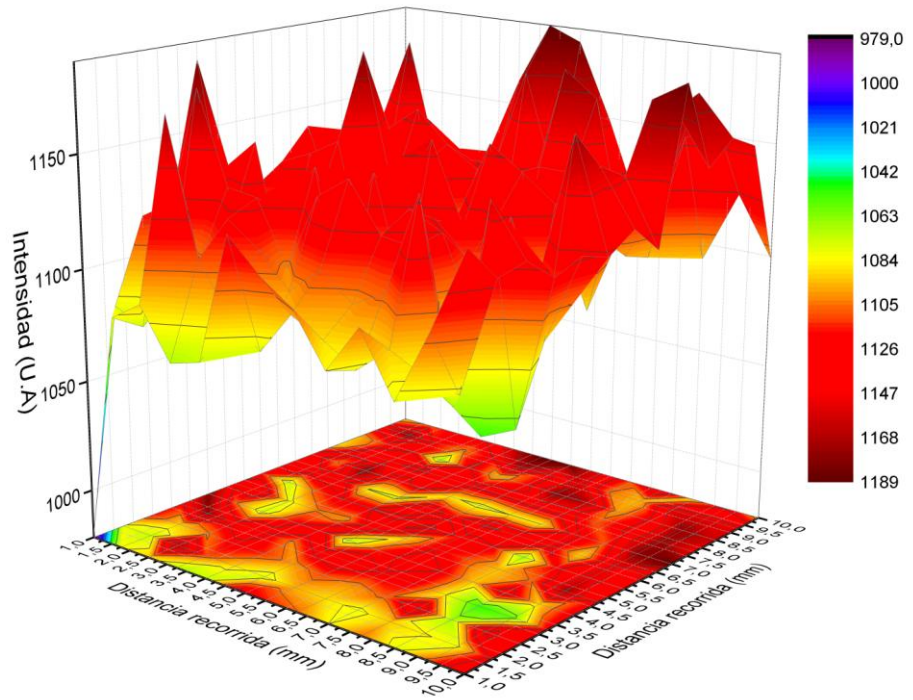
(b)



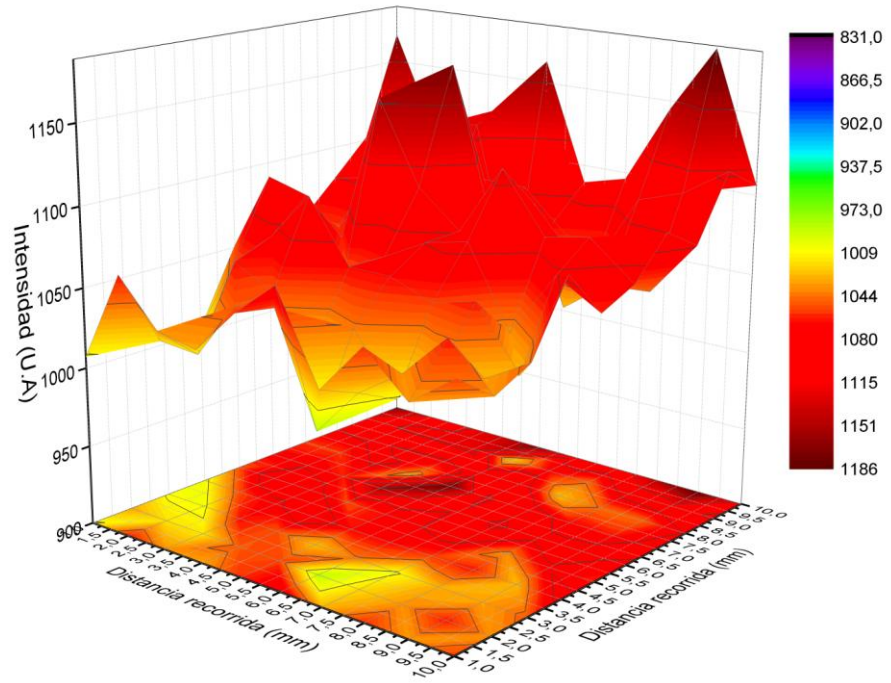
(c)



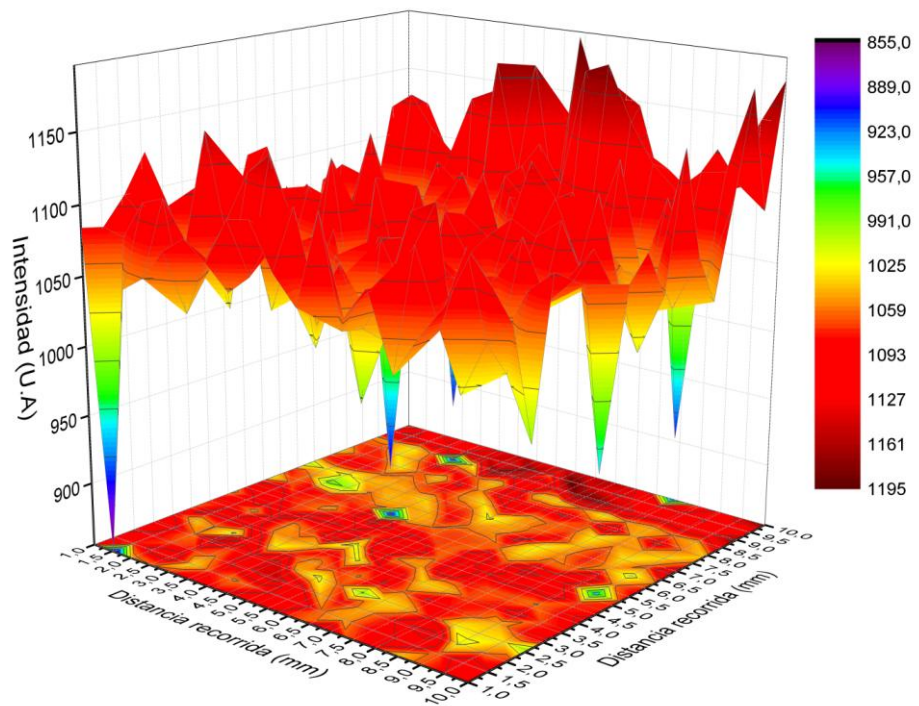
(d)



(e)

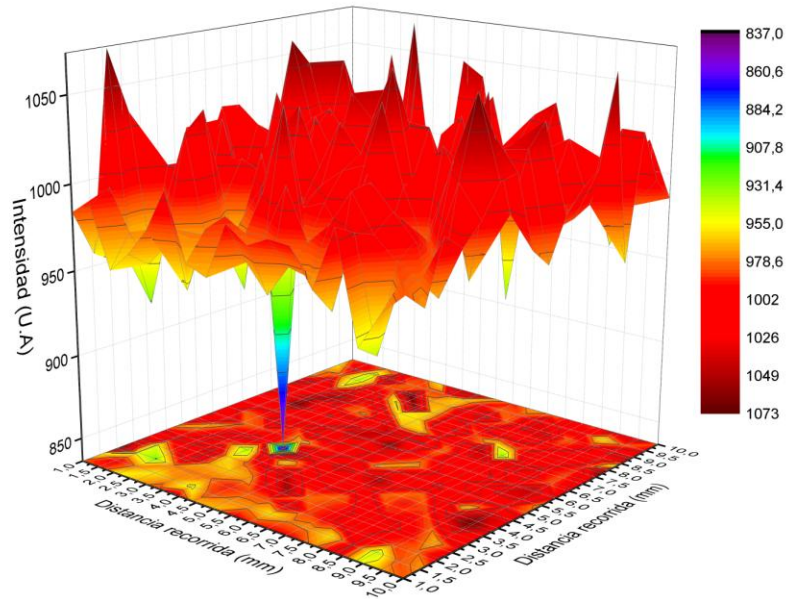


(f)

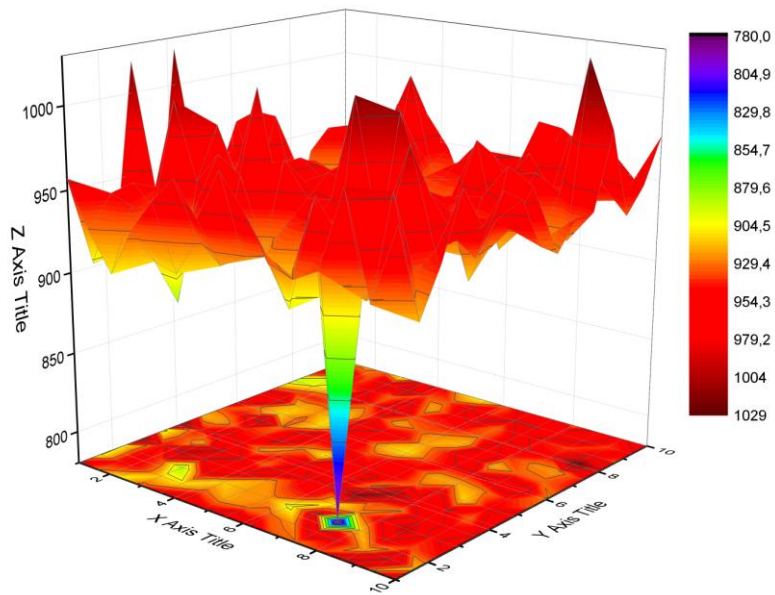


Anexo E. Gráficas de distribución para el Carbono (392.06nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

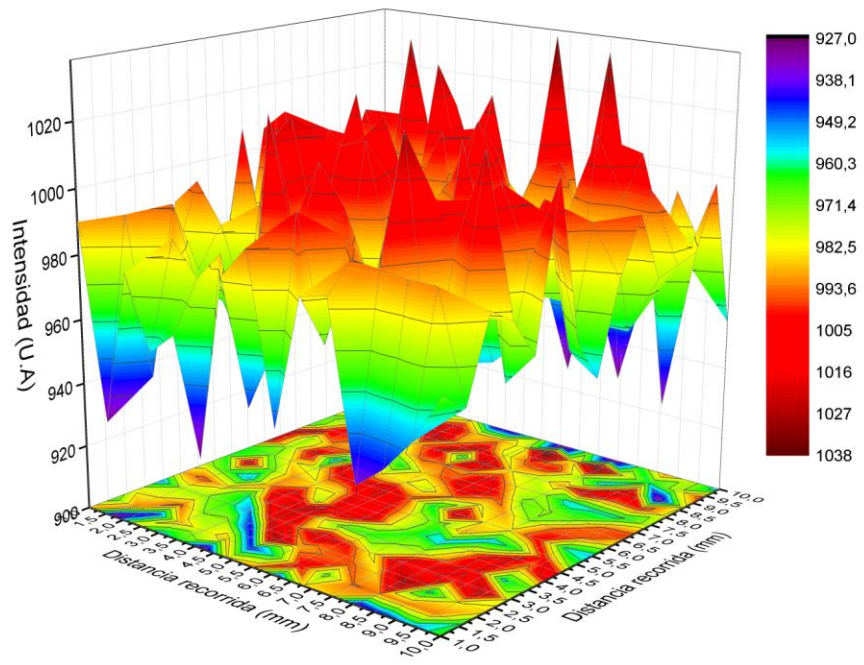
(a)



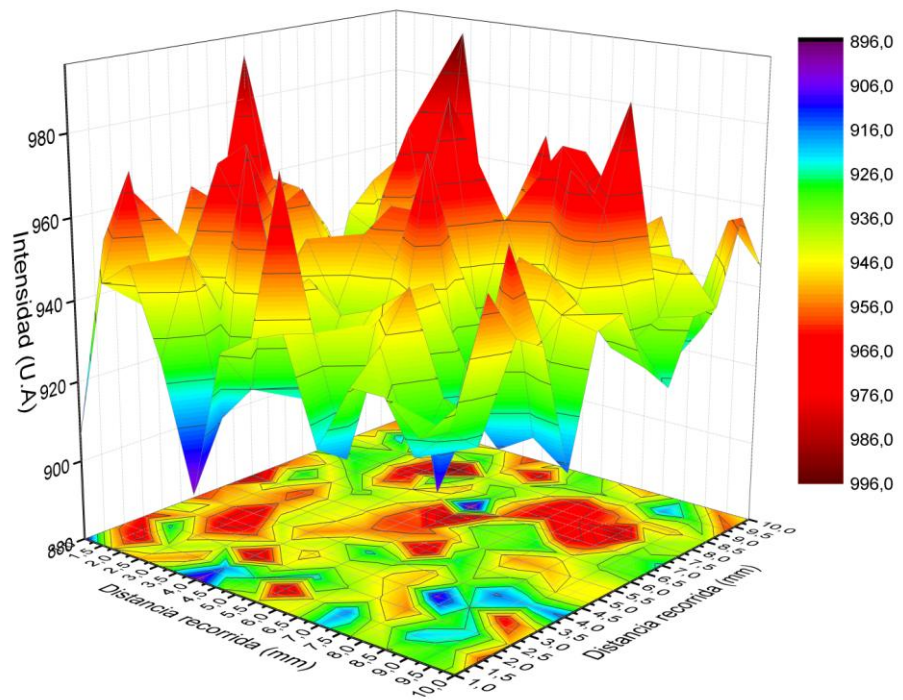
(b)



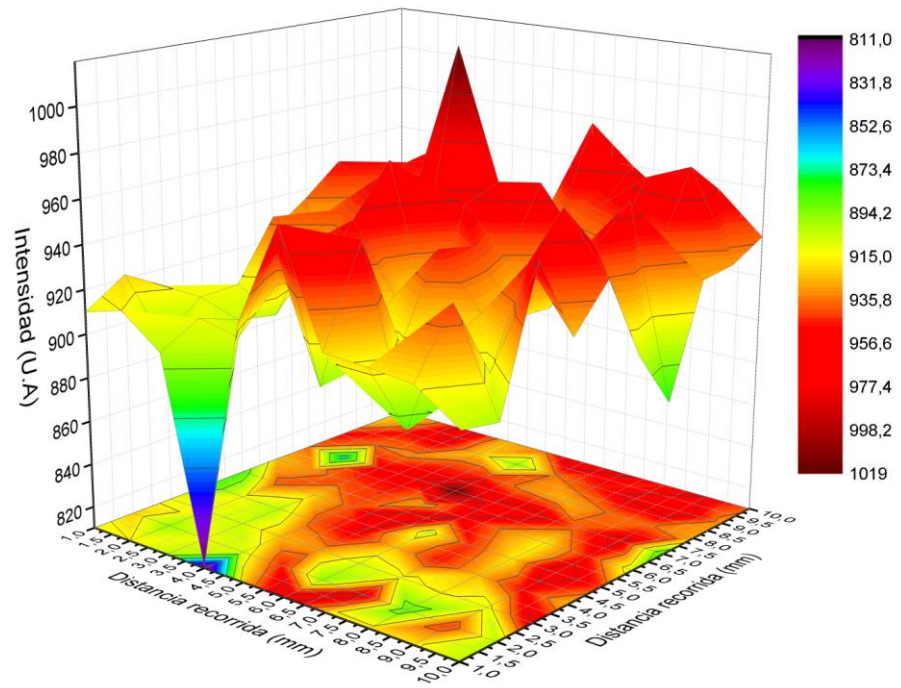
(c)



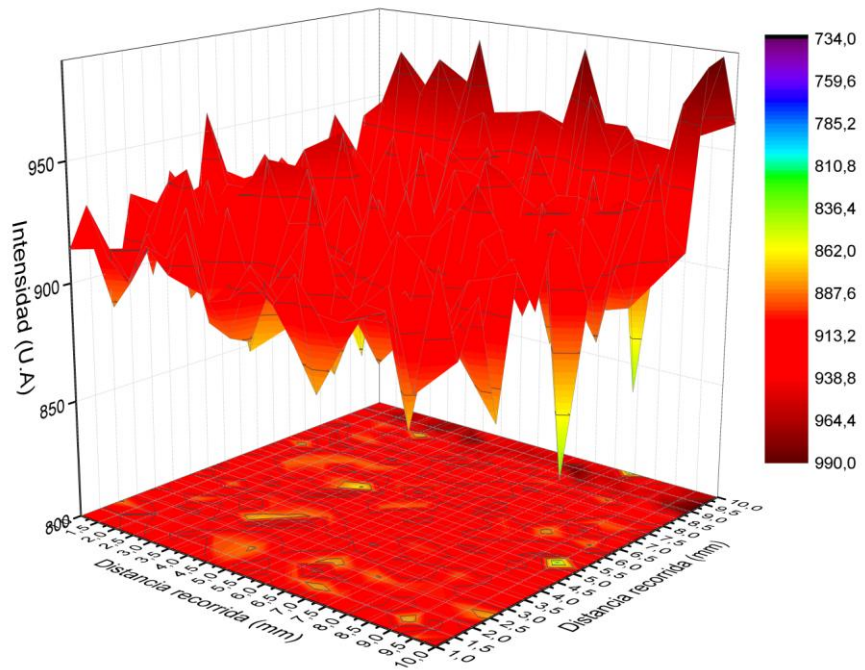
(d)



(e)

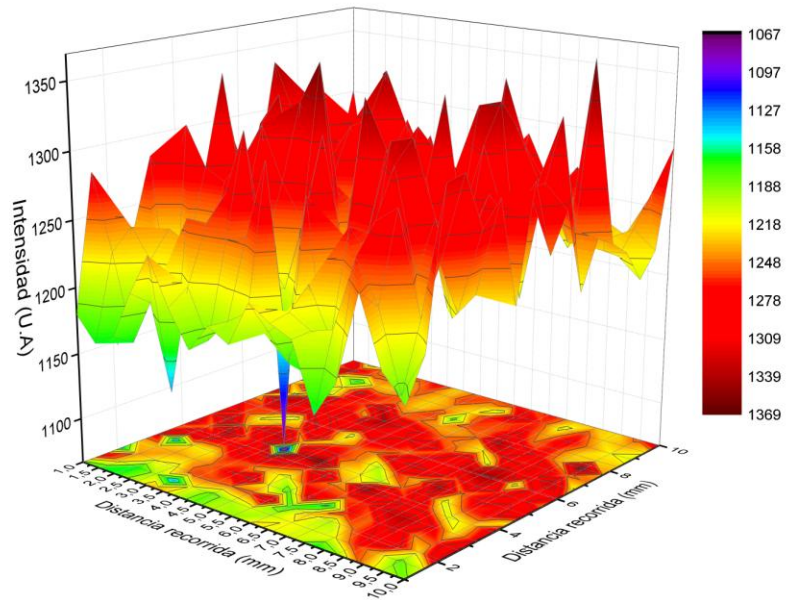


(f)

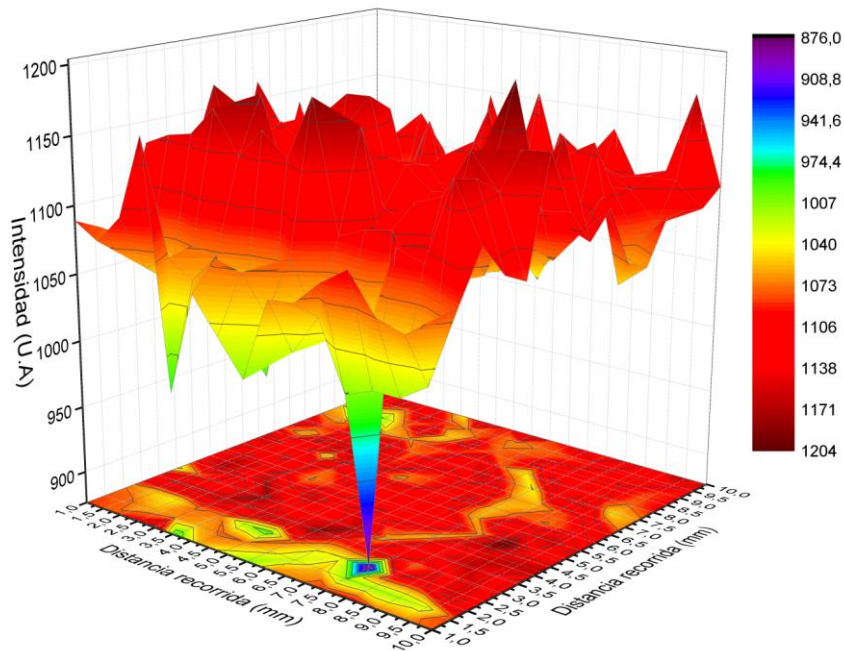


Anexo F. Gráficas de distribución para el Plomo (373.99 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

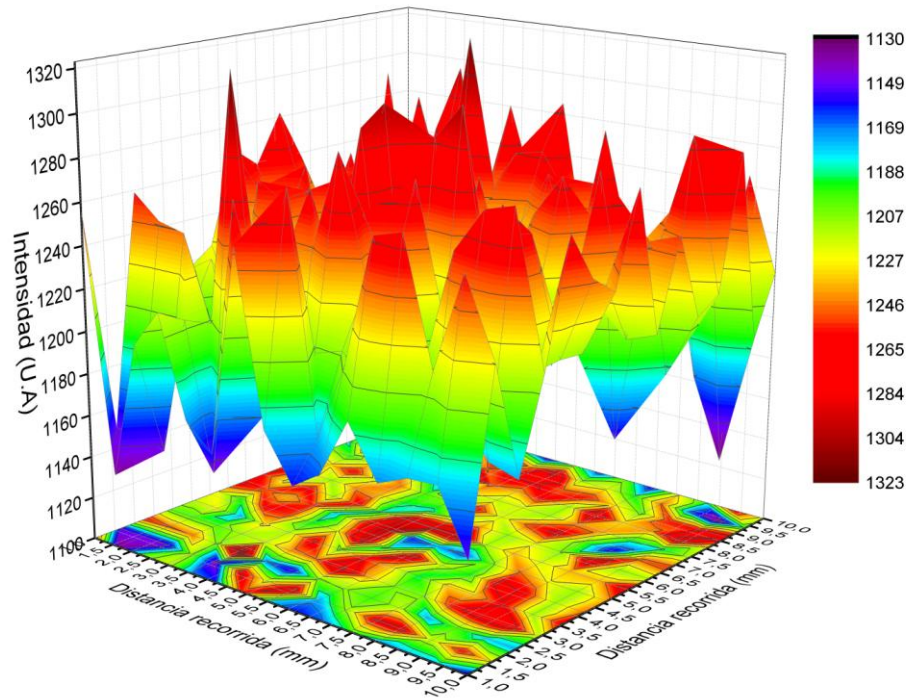
(a)



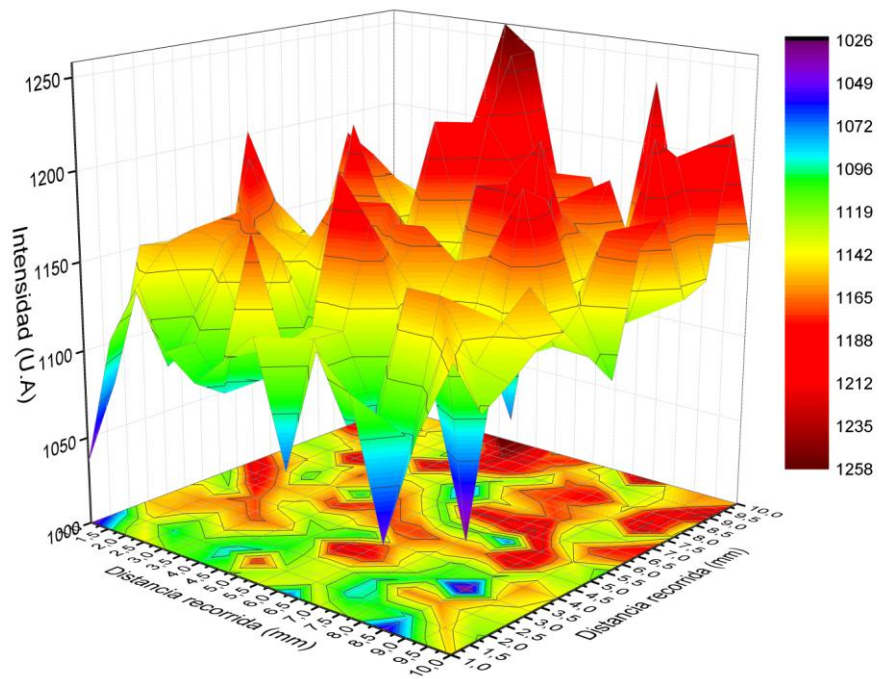
(b)



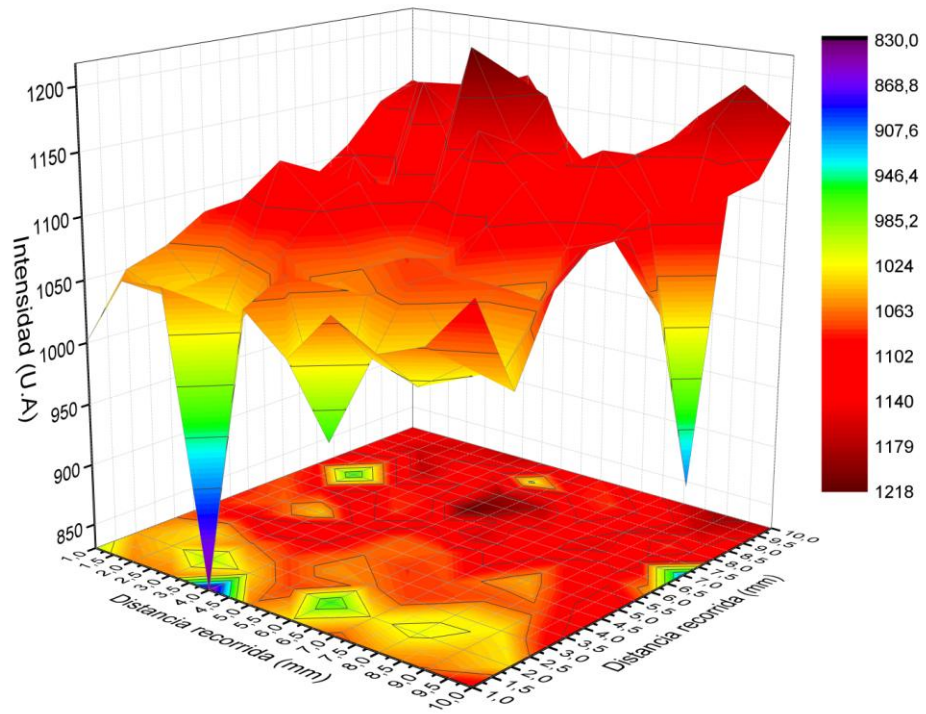
(c)



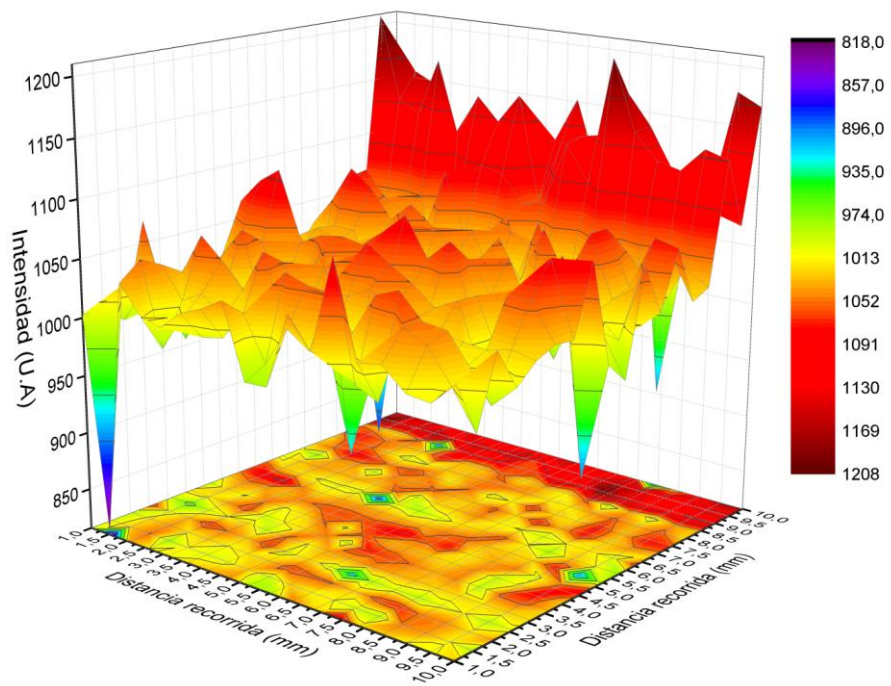
(d)



(e)

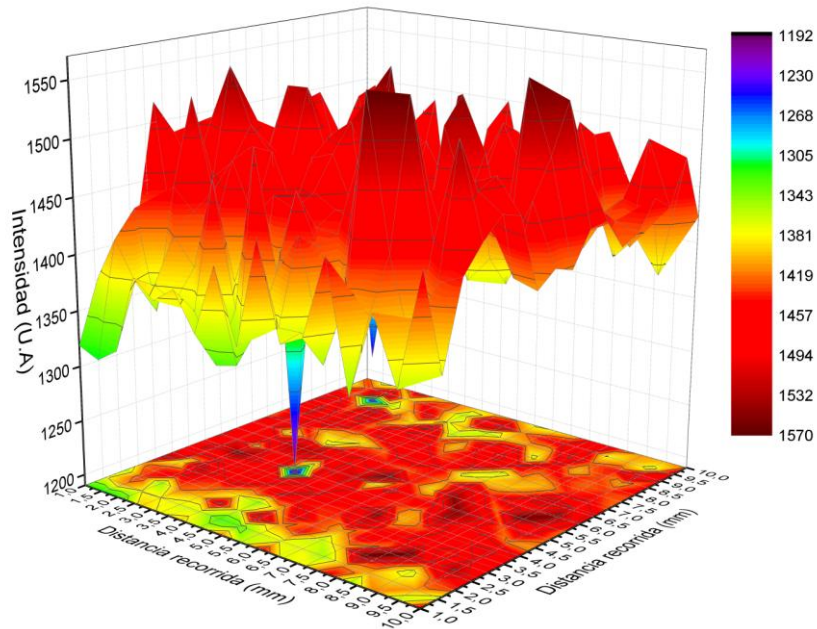


(f)

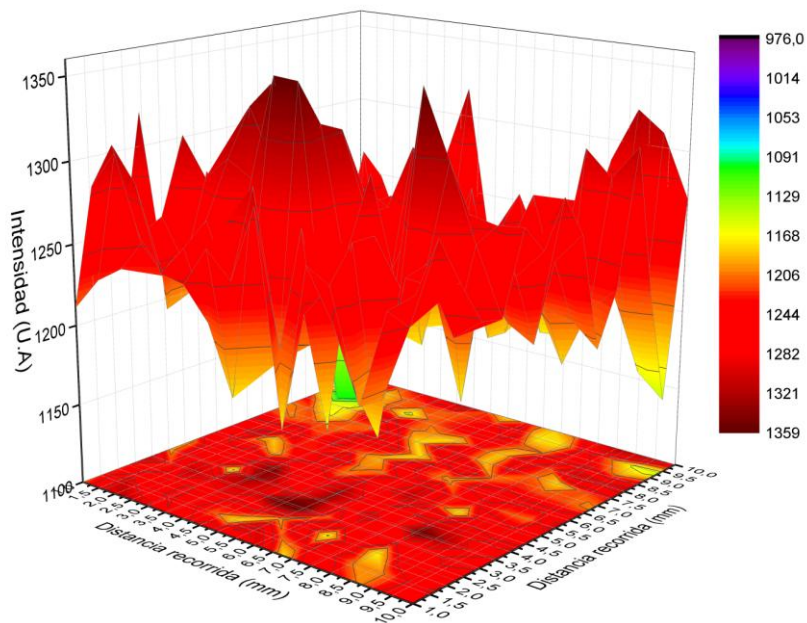


Anexo G. Gráficas de distribución para el hierro (382.43nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

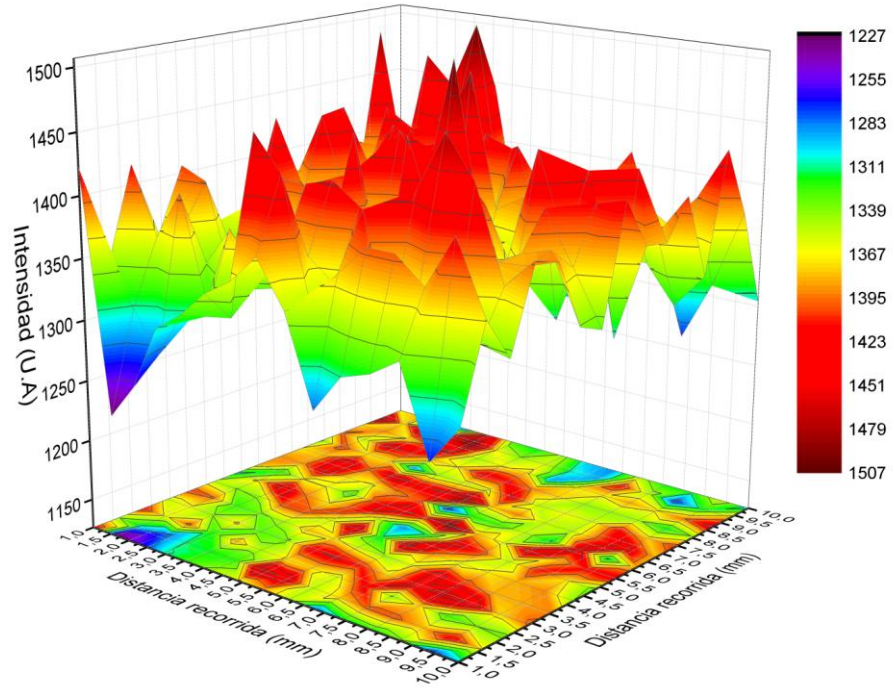
(a)



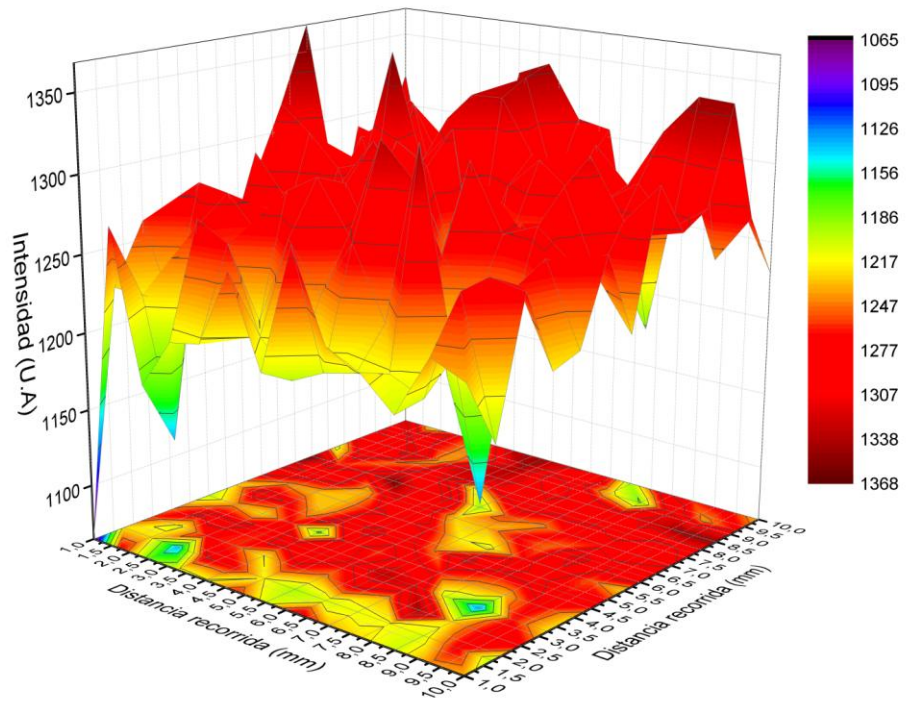
(b)



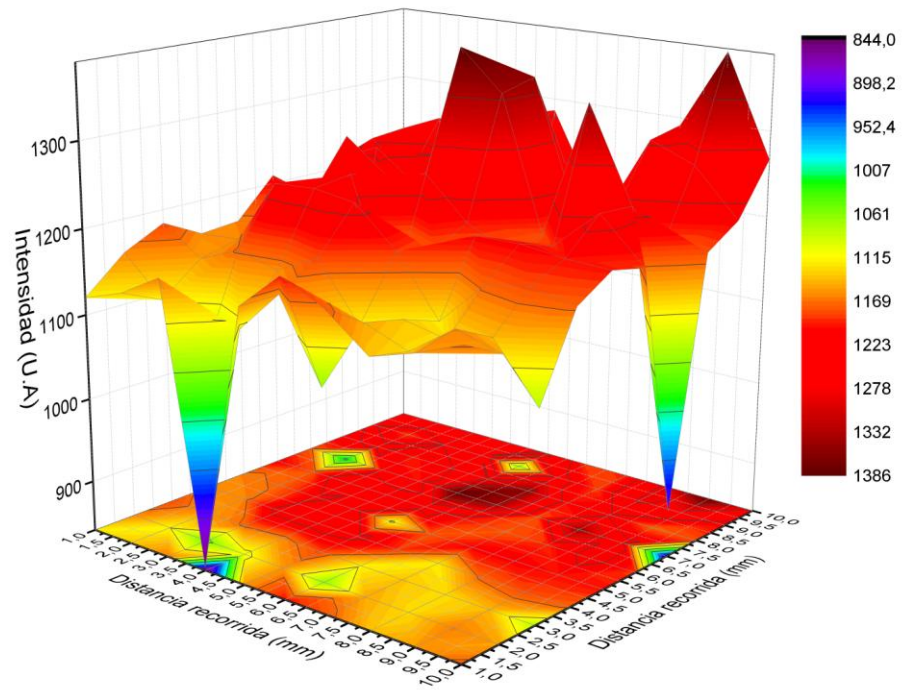
(c)



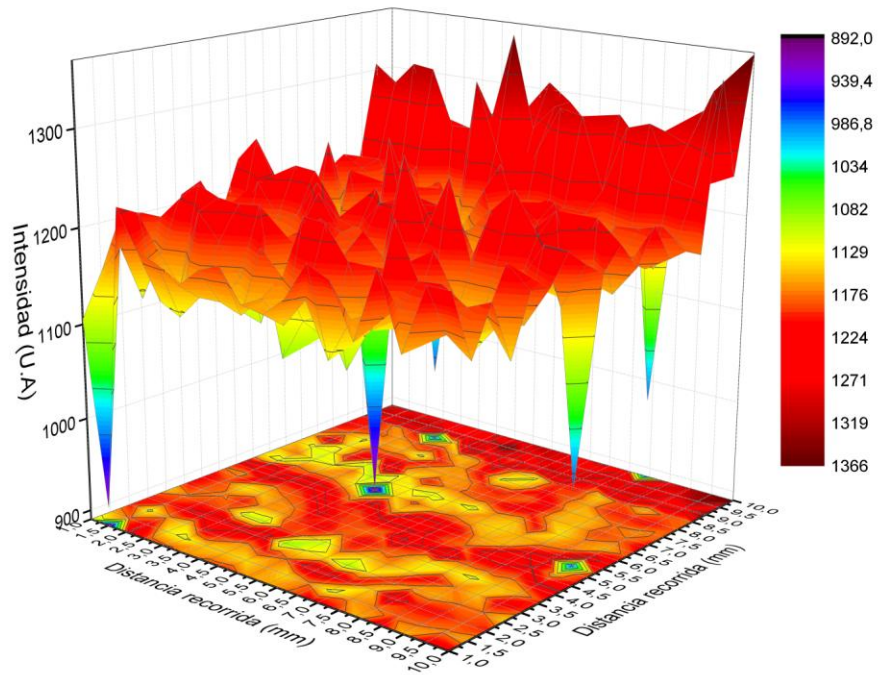
(d)



(e)

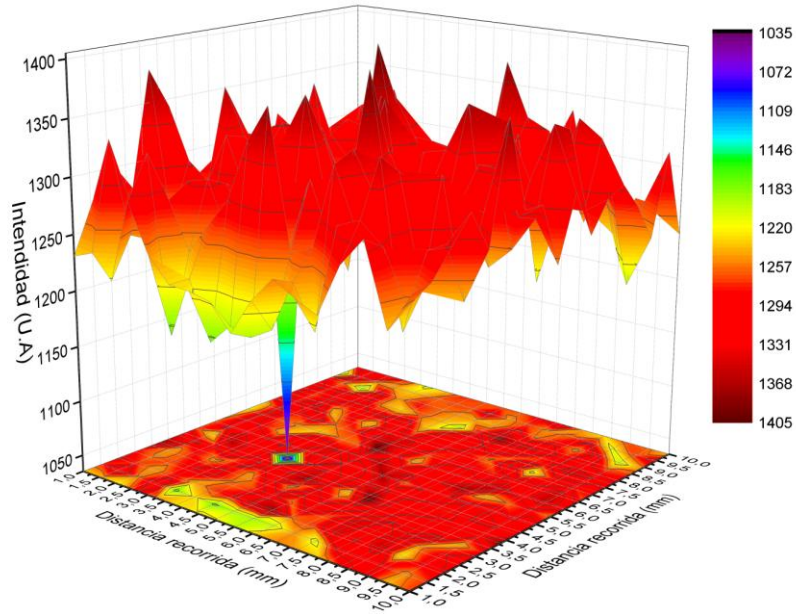


(f)

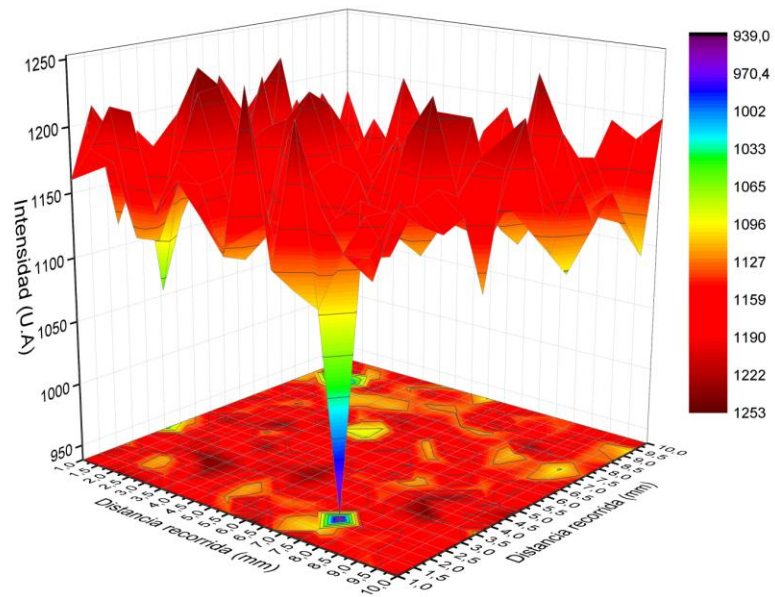


Anexo H. Gráficas de distribución para el molibdeno (382.86 nm) (a) muestra TSEC 861A1. (b) muestra TSEC 861C2. (c) muestra TSEC 862C1. (d) muestra TSEC 862A1. (e) TSEC 863A1. (f) muestra sin uso.

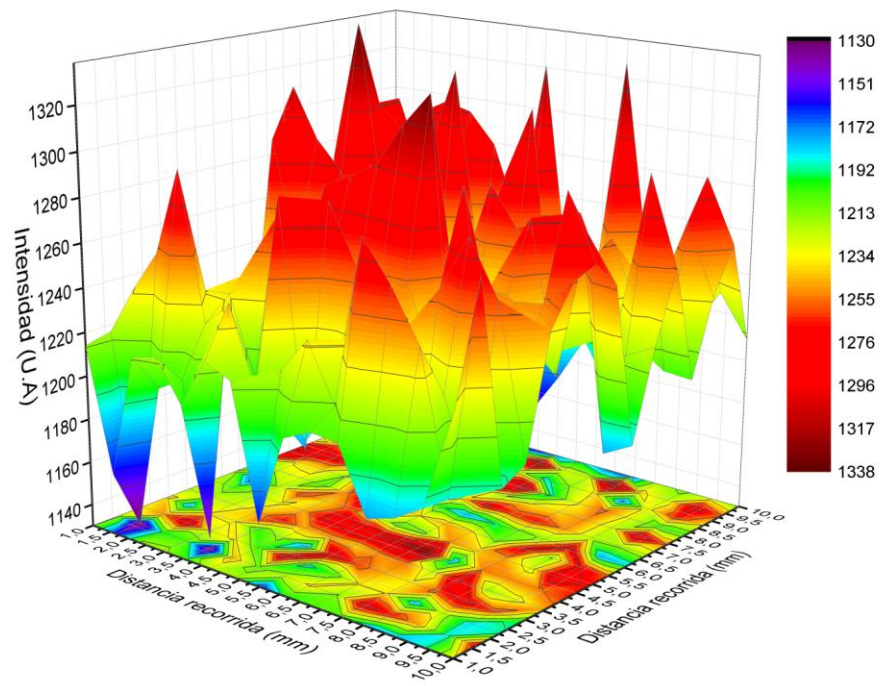
(a)



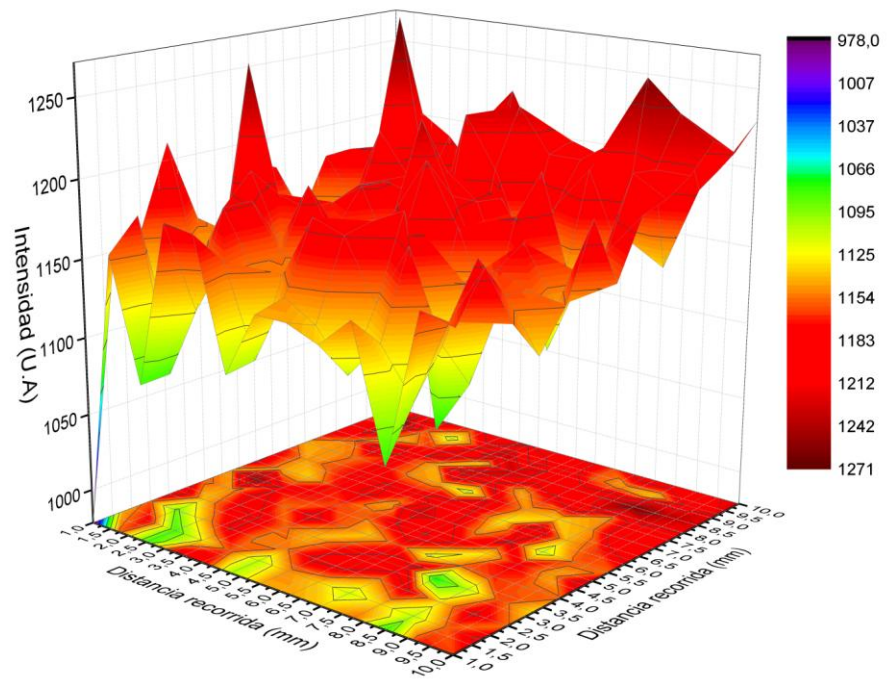
(b)



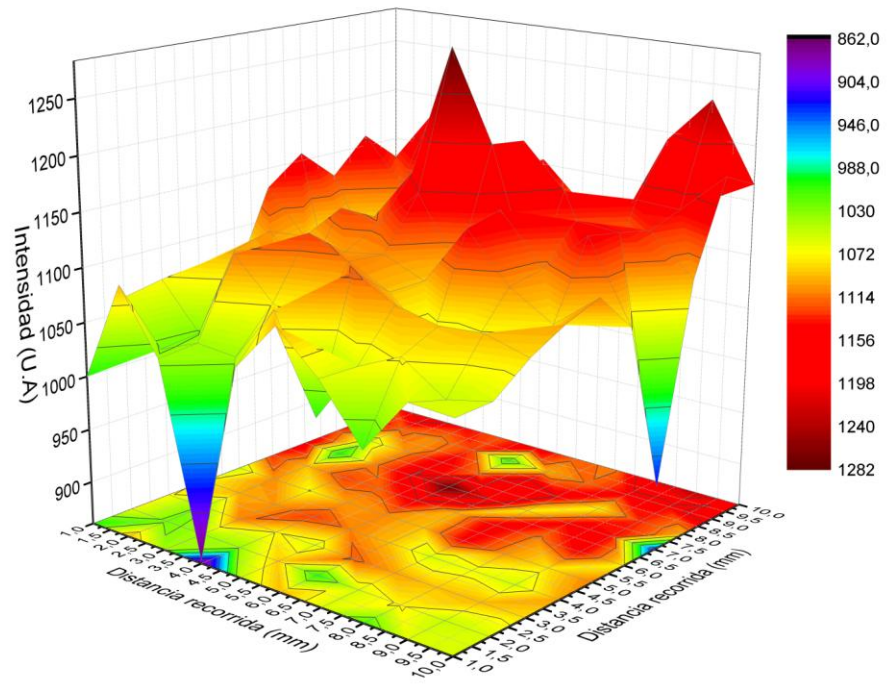
(c)



(d)



(e)



(f)

