

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DETERMINACION CUANTITATIVA DE COBALTO EN
ACEROS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

ELSA MARGARITA RIOS MENDOZA

México, D. F.

300

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA _____
PROC. M-T-807 286



QUÍMICA

PRESIDENTE:

GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES

VOCAL:

ALBERTO OBREGON PEREZ

SECRETARIO:

DARIO RENAN PEREZ PRIEGO

Jurado asignado originalmente
según el tema.

1er. SUPLENTE:

CARLOS ARANGO SOLORZANO

2do. SUPLENTE:

ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE GEOLOGIA. UNAM.

Nombre completo y firma del sustentante: Elsa Margarita Rios M.

ELSA MARGARITA RIOS MENDOZA

Nombre completo y firma del asesor del tema: Dario Renan P.

DARIO RENAN PEREZ PRIEGO

A

DEDICO ESTE TRABAJO

CON TODO CARIÑO Y ADMIRACION A MI MADRE
A QUIEN LE DEBO TODO LO QUE SOY.

SRA. MARGARITA MENDOZA DE RIOS.

A MIS HERMANOS

ARQ. ENRIQUE RIOS MENDOZA.
PROF. SALVADOR RIOS MENDOZA.
PROF. JUAN RIOS MENDOZA.
QUIM. MA. ANTONIENTA RIOS MENDOZA.

A TODOS MIS MAESTROS.

A TODOS MIS AMIGOS.

AGRADECIMIENTOS

Al Quim. Darío Renan Pérez Priego por su valiosa ayuda y asesoría para el desarrollo del presente trabajo.

Al Ing. Alberto Obregón Pérez por su valiosa colaboración.

Al Ing. Juan Manuel Reyes Anguiano de Acero Anglo S.A. de C.V.- por su contribución al desarrollo de la presente tesis.

A la Ing. Dora Elvia Acosta Meléndez por la ayuda prestada para realizar este trabajo.

Al personal del Instituto de Geología de la U.N.A.M. las atenciones que me otorgaron durante la realización de este trabajo.

CONTENIDO

	Página
DEDICATORIAS	A
AGRADECIMIENTOS	B
CONTENIDO	C, D y E
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
COBALTO	2
Propiedades físicas y químicas	2
Estado natural	3
Metalurgia	5
Usos del Cobalto	6
ACERO	
El acero antes de 1856	9
Definición del acero	10
Fabricación moderna del acero	12
Acero para herramientas	14
Composición y aplicación	15
CAPITULO II	
RAYOS X	
Descubrimiento de los rayos X	20
Producción de rayos X	21
Medida de la intensidad de los rayos X	23
Difracción de rayos X	26

	Página
Espectro típico de rayos X	28
Refracción de rayos X	30
Absorción de rayos X	33
Propiedades de los rayos X	35
Espectro electromagnético	37
CAPITULO III	
FLUORESCENCIA	
Introducción	39
Producción de radiación característica en un tubo de rayos X.	41
Excitación de radiación fluorescente en la muestra	42
Transmisión de radiación primaria por la ventana de un tu bo de rayos X	43
Líneas en el espectro característico de un elemento	44
Selección del material del anticátodo del tubo de rayos X.	45
Efecto del alto voltaje de un tubo de rayos X	47
Dispersión y Geometría	47
Intensidad de difracción para varios cristales	48
Relación entre el espacio interplanar cristalino y la lon gitud de onda	49
Detectores	52
Colimadores tipo tubular y de hoja	57
Uso de muestras analizadas como patrón	59
Uso de patrones internos	61

	Página
Variación de la intensidad vs la composición	63
Aplicaciones	64
Características del espectrómetro de rayos X	68
Unidad generadora de rayos X	68
Unidad de fluorescencia	68
Unidad registradora	69
TRABAJO EXPERIMENTAL	70
Preparación de las muestras	70
Determinación del ángulo 2θ para cada elemento	71
Curva de calibración para cobalto	76
Figura de la curva de calibración para cobalto	73
Conclusión	79
Tabla 1. Propiedades físicas de los minerales de cobalto	4
Tabla 2. Identificación y clasificación de acero para las - herramientas más comúnmente usadas	17
Tabla 3. Cristales. Planos de difracción. Intensidad calcula- da	49
Tabla 4. Composición de las muestras	71
Tabla 5. Lecturas de θ (tiempo) para cada elemento de cada- una de las muestras	73
Tabla 6. Lecturas del ruido de fondo para cada una de las - muestras	75

INTRODUCCION

El objetivo de la presente tesis es mostrar un esquema de la técnica para analizar diferentes aleaciones de acero, y en particular determinar su contenido de cobalto por medio de la fluorescencia de rayos X.

Actualmente la técnica de fluorescencia por rayos X es usada en México por pocas industrias, debido a que los volúmenes de producción son demasiado bajos para hacer una inversión en un equipo de esta índole.

La industria metalúrgica, principalmente la del acero, es en la que más se ha difundido el uso de esta técnica debido a la creciente expansión que ha tenido en los últimos años.

CAPITULO I

GENERALIDADES

COBALTO

El cobalto fue conocido por los egipcios - 1300 A.C. - y anteriormente fue empleado por los persas; el elemento también se encuentra en algunos especímenes de la antigua Roma y en el vidrio azul veneciano. Se ha comprobado el uso del cobalto en China por la dinastía Tang -(618 a 906 D.C.)-

A partir del siglo XVI se empezó a utilizar el término Kobold - derivado del griego Κοβαλός (duende o diablo), quizá por el carácter venenoso de los minerales debido a su contenido de arsénico. Este término sufrió diversas modificaciones en la literatura alquimista - debido a la incertidumbre sobre la composición del material, ya que era confundido con minerales de zinc o arsénico. Esta confusión continuó hasta el Renacimiento. Y fue hasta 1742 que Brandt demostró la existencia de un nuevo metal que era el cobalto.

Aproximadamente en 1780 Bergman y otros estudiaron las propiedades del cobalto, y establecieron su carácter elemental.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

El cobalto tiene un número atómico de 27 y un peso atómico de 58.94. La estructura electrónica del átomo de cobalto supone que los electrones presentes son dos para capa K; 2,2,4 para la capa L; 2,2,4,3,4 para la capa M y 2 para la capa N. El arreglo orbital pue

de escribirse $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$.

El cobalto tiene una valencia de 2 ó 3, siendo el bivalente el estado estable para el ión simple cuando no está coordinado.

El cobalto es un metal blanco grisaseo, pero cuando está pulido exhibe un color azulaceo. Su punto de fusión es 1493°C , su punto de ebullición es de 3100°C , su radio atómico efectivo para el cobalto bivalente es de $0.72 - 0.82 \text{ \AA}$. Su densidad es de 9.9 g/ml en la mayoría de sus formas sólidas, y de 8.0 g/ml cuando está fundido.

El cobalto se disuelve fácilmente en los ácidos sulfúricos, nítrico y clorhídrico, y muy lentamente en el fluorhídrico, para formar sales de cobalto, éste se disuelve con dificultad con hidróxido de amonio, formando un nitrito, y es lentamente atacado por hidróxido de sodio y ácido acético diluido.

El calor específico va de $0.0207 - 0.265 \text{ cal/g}$ para temperaturas de -253 a 1570°C . Un valor promedio para temperatura ambiente sería el de 0.103 cal/g . La conductividad térmica cae en el rango de 0.1299 a $0.172 \text{ cal/seg/cm}^2/^{\circ}\text{C/cm}$. El calor latente de fusión se ha reportado como $58 - 68 \text{ cal/g}$, y el calor latente de vaporización como 1540 cal/g .

ESTADO NATURAL

En la naturaleza el cobalto suele estar asociado al níquel y al cobre, combinado con el arsénico o el azufre, o en ambos. La producción comercial es en gran medida un subproducto de la obtención de otros metales; es poca la cantidad de cobalto beneficiada directamente.

te de minerales de este metal. En la tabla 1 se dan los nombres, las composiciones y las principales propiedades físicas de los minerales de cobalto más importantes.

TABLA 1. Propiedades físicas de los minerales de cobalto

Nombre del mineral	Composición Química	Sistema cristalino	Color	Densidad	Dureza
Esmaltita	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$	Cúbico	Blanco de es taño o gris.	6.5	5.5-6
Saflorita	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$	Ortorrómbi co.	Blanco de es taño o gris.	7.0-7.5	4.5-5
Skutterudita	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$	Cúbico	Blanco de es taño o gris.	6.5	5.5-6
Cobaltita	CoAsS	Cúbico	Gris o rohi- zo.	6.3	5.5
Carrolita	Co_2CuS_4	Isométrico	Gris de ace- ro.	- -	-
Linneíta	$(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{S}_4$	Octogonal	Gris de ace- ro.	4.5-4.8	4.5-5.5
Eritrita	$\text{Co}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Monoclíni co.	Rojo	2.95	1.5-2.5

Además de los minerales indicados en la tabla 1, existen numero-
sos minerales secundarios de cobalto, muchos de los cuales son modi-
ficaciones de uno de los anteriores por sustitución parcial de algún
otro metal. En el glaucodot, el hierro reemplaza una parte del cobal-
to de la cobaltita. En la alocasita, una parte de arsénico de la - -
skutterudita está sustituida por el bismuto. En la roselita, una par-
te del cobalto de la eritrita ha sido reemplazada por calcio y magne

sio. De los minerales oxidados del cobalto, relativamente escasos, - la eritrita es la más importante. Son minerales raros: la bieberita, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; la esferocobaltita, CoCO_3 ; la remingtonita, un carbonato-hidratado; la cobaltomenita $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la asoblita, mezcla de óxidos de manganeso y otros metales, que a veces contiene bastante cobalto. Un óxido hidratado, la estainierita, se presenta en varias modificaciones asociadas a minerales de cobre y ha recibido diversos nombres locales, como heterogenita, trieuita, mindigita y boodtita.

El cobalto nativo no se conoce entre los minerales terrestres, - pero existe en pequeñas cantidades (por lo general menos de 2% en las aleaciones de níquel y hierro de origen terrestre y meteórico.

Aunque las cantidades de cobalto presentes en la corteza terrestre se ha calculado que es la mitad de la del plomo, una cuarta parte de la del cinc y más de 10 veces la del estaño; la producción comercial sólo es aproximadamente igual a la de la plata, metal mucho menos abundante que el cobalto.

METALURGIA

Es difícil presentar un cuadro coherente de la metalurgia del cobalto, por dos razones: 1.- Los diversos minerales tienen un carácter tan diferente que no pueden tratarse por ningún procedimiento común, y el material de cada procedencia presenta un problema distinto que ha hecho necesario idear un tratamiento adecuado al mineral. Esta situación se complica por el hecho de que el tratamiento puede variar bastante según que se desee el cobalto en forma de metal o de -

compuesto químico; 2.- Las compañías que han ideado tratamientos para los minerales de cobalto consideran sus métodos como secretos comerciales y es poca la información que se ha publicado sobre los procedimientos usados.

La dificultad principal está en separar el cobalto del hierro, del níquel y del arsénico. El beneficio del metal se hace por pirometalurgia o hidrometalurgia, o bien, por una combinación de ambas. -- Cualquiera que sea el tratamiento preliminar, el paso final suele ser la separación del cobalto del níquel.

USOS DEL COBALTO

1.- Aceros para herramientas.

a) Aceros al alto carbón y al alto cromo; en estos aceros el contenido de cobalto va de 0.5 a 3.5%, el efecto específico del cobalto y de los otros elementos de la aleación no es totalmente conocido.

b) Aceros al cromo-tungsteno; el efecto del cobalto en este tipo de aceros es de aumentar la resistencia y la dureza a altas temperaturas.

c) Aceros de alta velocidad; este tipo de aceros se usa principalmente en herramientas de cortado; donde cortes profundos y altas velocidades se requieren, o donde el material es duro y herrumbroso. El efecto del cobalto en estas herramientas es de aumentar el punto de fusión y permitir el uso de temperaturas más altas en el tratamiento de acero, sin que aumente el tamaño de grano.

2.- Aceros para válvulas.

Las válvulas de los motores de combustión interna demandan un acero que retenga su estructura y sus propiedades mecánicas a temperaturas elevadas, y que resistan la corrosión y la oxidación de los gases de combustión. Entre estos aceros se encuentran diferentes aleaciones con cobalto con un contenido que varía de 0.5-4.88%.

3.- Fierro colado.

Se ha reportado que un contenido superior al 2% de cobalto no afecta las propiedades mecánicas del fierro colado pero sí aumenta su resistencia a la corrosión.

4.- Aleaciones de oro.

El oro fundido puede ser mezclado en todas proporciones con cobalto. El cobalto blanquea al oro, y para ciertos propósitos de joyería donde la dureza y la facilidad de pulido son importantes se recomienda la siguiente composición en %; 4Co, 10Ag, 11Cu y 75Au.

5.- Vidrio.

La presencia de solamente 0.005% de óxido de cobalto imparte un tinte azulado al vidrio incoloro. Los fabricantes de vidrio usan ya sea CoO ó bien Co_3O_4 en forma de polvo fino como su fuente de cobalto. El matíz y la intensidad del color de cobalto no son afectados por cambios en las condiciones de fundición del horno. La cantidad de cobalto empleada para impartir un color azul al vidrio varía con el matíz deseado. Un vidrio azul oscuro contiene aproximadamente 558g de óxido de cobalto por tonelada de carga, mientras que un azul pastel se obtiene con 217-248 g por tonelada. El vidrio usado por

los soldadores contiene hasta 6.36 Kg de óxido de cobalto por tonelada de carga.

Otro uso en la industria del vidrio es como decolorante, en muy pequeñas cantidades tales como 1 g de óxido de cobalto por tonelada de vidrio.

6.- Cerámica.

El principal uso del cobalto en la cerámica no es para producir color azul sino color blanco. Pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y TiO_2 - en materias primas usadas para usos domésticos y sanitarios imparten a estos productos un tinte amarilloso que se neutraliza por la adición de cobalto. También es usado para neutralizar el color amarillo que ocasionalmente se forma en los vidrios de plomo, aproximadamente con 0.005% de cobalto en el vidrio eliminará el tinte amarillo.

7.- Colorantes.

El cobalto es un constituyente de varios colorantes que se forman a base de metales, por lo general se obtienen colores brillantes como por ejemplo la ftalocianina de cobalto.

8.- Esmaltes.

El cobalto se emplea en la industria de los esmaltes vítreos -- por dos propósitos: para dar color y para ayudar a la adhesión del esmalte al acero.

9.- Catalizador.

Catalizadores de cobalto o sus compuestos son aplicados ampliamente para reacciones de hidrogenación en una variedad de sistemas.

El cobalto también es considerablemente importante como un catalizador oxidante, por ejemplo, como un secador de pintura.

ACERO

GENERALIDADES

El acero, por su abundancia, durabilidad, versatilidad y bajo -- costo, es el material metálico más útil al hombre. Se usa en cons--- trucciones, puentes, ferrocarriles, toda clase de vehículos de trans^u porte, herramientas, maquinaria y en muchas otras cosas esenciales - para nuestro bienestar y comodidad. El hecho de que, en general, es uno de los metales más baratos, hace resaltar su utilidad.

EL ACERO ANTES DE 1856

El arte de fabricar y endurecer el acero era conocido ya en tiem^u pos muy antiguos. Hay razones para creer que los egipcios lo cono--- cían hace 5000 años. Estaba muy adelantado entre los griegos en - - tiempo de la guerra de Troya (1200 años A.C.).

El ukku, acero de la India antigua, las espadas de Damasco, las espadas españolas de Toledo y las de los Samurais del Japón, eran -- fruto del concienzudo y arduo trabajo de algunos artesanos de aque-- llas épocas.

Proceso de cementación; la mayor parte de los antiguos aceros se hacía por cementación, que consistía en la impregnación del hierro - en una fragua con carbón vegetal, pieles de animal u otro material - carbonoso. En la cementación se aprovecha el hecho de que un produc- to ferroso de bajo contenido de carbono, como el hierro forjado, al-

ser calentado al rojo en contacto con carbón mineral u otro material carbonoso, absorbe calor hasta llegar a un punto de saturación ligeramente inferior al 2%. La cantidad de calor absorbido variaba según el tiempo en que el metal estaba en contacto con el carbón y según la temperatura del metal. Con el acero cementado se obtenían herramientas de borde duro y afilado, y centro dúctil y resistente al choque. Dicho proceso, revivido en Bélgica en 1600, fué usado extensamente en Inglaterra durante los siglos XVIII y XIX.

DEFINICION DEL ACERO

La definición expuesta por Henry Marion Howe fué la siguiente: - "El acero es una aleación esencialmente de hierro y carbono colada en forma inicialmente maleable". El término colada indica estado fundido y distingue el acero del hierro forjado, que se produce en estado plástico, y la fase "inicialmente maleable" distingue el hierro fundido (fundición) del acero, al cual se le hace cambiar de forma de forja, laminación u otro procedimiento mecánico.

En el acero pueden entrar gran variedad de elementos químicos, - hasta 25 ó más, y así se obtienen aceros de diversas propiedades físicas.

Citaremos aquí los elementos usados en la fabricación del acero.

- | | |
|-----------|---|
| Hierro | Más de 99% en la mayor parte de los aceros. |
| Carbono | El elemento principal en la determinación de las propiedades físicas del acero. |
| Manganeso | Esencial en todos los aceros. |

Fósforo	Presente en cantidades variables en todos los aceros.
Azufre	Presente en cantidades variables en todos los aceros.
Silicio	Presente en cantidades variables en todos los aceros.

Estos son los elementos constituyentes de los "aceros al carbono", y mediante un ajuste adecuado en diversas combinaciones se - - crea una gama de propiedades que no se puede obtener con ningún o - - tro metal.

En los "aceros de aleación y aceros inoxidables" se agregan o - - tros elementos a los citados para ampliar la escala de propiedades - - físicas, químicas y magnéticas. Entre estos elementos contamos con - - aluminio, boro, cromo, niobio, cobre, níquel, molibdeno, titanio, - - wolframio, vanadio, y circonio. Otros elementos que se adicionan pa - - ra fines especiales son: Bismuto, cobalto, plata y tantalio.

Los elementos de las tierras raras de números atómicos 57-61 es - - tán adquiriendo importancia en aceros inoxidables y en los resisten - - tes al calor. Algunos elementos de las tierras raras tienen una no - - table acción para la eliminación del azufre en el acero; pero el al - - to costo actual de dichos elementos impide su utilización para este - - fin.

El antimonio, arsénico, estaño y zinc han de quedar en cuanto - - sea posible excluidos del acero, pues le dan fragilidad y otras pro - - piedades indeseables.

Cualquier combinación del hierro con los diversos elementos de - - aleación debe contener, para ser considerada como acero, por lo me - - nos 50% de hierro, y cualquiera otra combinación análoga cuyo conte

nido de hierro sea menor debe ser considerada como aleación no ferrosa.

FABRICACION

FABRICACION MODERNA DEL ACERO (A PARTIR DE 1856)

Los métodos que han sobrevivido a los ensayos empíricos y se han arraigado como métodos prácticos para obtener los aceros que forman el tonelaje de la producción moderna son los descubiertos y perfeccionados en los últimos 100 años. El proceso Bessemer (1856), el de solera abierta (1868) y el de horno eléctrico (1900) son hoy los tres métodos más importantes para fabricar acero.

1.- Proceso Bessemer. Hacia 1850, Henry Bessemer, de Inglaterra, y William Kelly, de Eddyville, Kentucky, trabajaban en un método de refinar el arrabio inyectando aire a través del metal en estado de fusión. Cada uno ignoraba el trabajo que estaba haciendo el otro.

La manufactura del acero Bessemer (ya que con el tiempo se olvidó el nombre de William Kelly) se inicia por la clasificación del mineral de hierro. El que no contenga más de 0.045% de fósforo se considera apropiado para someterlo al proceso Bessemer ácido, que separa solo el carbono, el magnesio y el silicio; como el fósforo no se elimina, el mineral destinado a producir arrabio para refinarlo en el convertidor de Bessemer ha de contener necesariamente poco fósforo. Las asociaciones mineras han escogido el 0.045% como máximo de fósforo para los minerales de calidad Bessemer.

2.- Proceso de solera abierta. Este método, llamado también proceso de hogar abierto en los países de habla inglesa y en los restantes Martín-Siemens.

El principio en que se basa este procedimiento puede ser descrito brevemente. El arrabio fundido se extiende en capa muy extensa y delgada en el fondo del horno de reverbero y se cubre con escoria -- que contiene óxido de hierro, usualmente enriquecida con terrones de mineral de hierro. La purificación se verifica por oxidación de las impurezas, que en la mayor parte de los casos se diluyen mediante el empleo de grandes cantidades de chatarra de hierro.

Generalmente se construyen filas de varios hornos de solera abierta. Cada horno es una estructura de ladrillos reforzada con acero y revestida con materiales refractarios. El hogar es una cuba rectangular poco profunda, en la cual se realiza la purificación.

3.- Horno eléctrico. En 1880, Sir William Siemens concibió la idea de utilizar energía eléctrica como fuente de calor en los hornos metalúrgicos. Los diversos tipos de hornos eléctricos construidos para la producción de acero abarcan casi todos los sistemas empleados para servirse de la energía eléctrica. Es importante indicar aquí, que la electricidad se utiliza solamente en calidad de fuente de calor y no comunica propiedades especiales al producto.

a) Horno de inducción de alta frecuencia. Este horno es muy útil para fundir masas experimentales o pequeñas partidas de ensayo de aceros especiales. Es sencillamente un horno de fundición, que, aunque desprovisto de refinación verdadera, puede usarse para mezclar -

cantidades pesadas de materiales ya refinados.

b) Horno de baja frecuencia. Tipo de anillo. Este horno de inducción funde alrededor de 5.5 toneladas de acero, de las cuales una -- tercera parte queda en el horno como circuito eléctrico para iniciar la siguiente tarea. Se usa generalmente para regenerar chatarra.

c) Horno de arco eléctrico. Después de varios años de experimentos realizados en la metalurgia no ferrosa, en Europa, el Dr. Paul - Heroult, dirigió en Saul Sainte Marie (Michigan - 1905) la instalación de un horno eléctrico de arco directo para la reducción de mineral de hierro.

El horno de arco eléctrico puede tener revestimiento ácido o básico. El revestimiento del fondo no participa en el proceso de refinación, solo sirve como recipiente del metal fundido. El horno ácido (revestimiento de sílico) requiere en empleo de escorias ácidas que eliminan ni el fósforo ni el azufre. El revestimiento del horno básico permite la utilización de escorias básicas que son factor importante en la eliminación del fósforo y del azufre. Esta diferencia ha fomentado la alta aceptación del proceso básico para la industria -- del acero eléctrico en Norteamérica.

ACEROS PARA HERRAMIENTAS

Los aceros para herramientas se destinan especialmente a labrar y conformar los metales. Su campo de aplicaciones es muy extenso y -- comprende herramientas manuales, como martillos, escolpos, cinceles, formones, punzones, cizallas, herramientas de corte empleadas en ma-

trices de máquinas-herramientas para estirar o embutir en caliente o en frío, para extrusión, para moldear y forjar a presión y otras aplicaciones demasiado numerosas para ser mencionadas aquí.

La mayor parte de los aceros para herramientas son productos del horno eléctrico básico. La clasificación "acero para herramientas" - realiza el control metalúrgico de la porosidad, de la segregación, de las inclusiones no metálicas y de otras impurezas perjudiciales para el uso práctico.

La amplia utilización de los aceros para herramientas requiere - gran variedad de aleaciones, que son difíciles de clasificar. La clasificación que se reproduce en la tabla 2 comprende los aceros para herramientas que han dado resultados satisfactorios en condiciones - análogas a las que realmente existen en el trabajo de producción. Los aceros para herramientas no se venden según su análisis químico, sino a base de su acción y con nombres registrados. Sin embargo cada una de las marcas puede identificarse por su composición básica. El análisis de un acero para herramientas elegido para realizar determinadas tareas se ha de regir por los requisitos del trabajo que se va a ejecutar.

COMPOSICION Y APLICACION

La principal función de los elementos aleantes en los aceros para herramientas son, incrementar la dureza; para formar carburos resistentes y duros; y aumentar la resistencia al ablandamiento en el templado. Las aleaciones de acero para herramientas pueden clasifi--

carse de acuerdo a su uso como sigue:

1.- Aleaciones bajas. Son mucho más duras que los aceros para herramienta al carbono para que puedan ser endurecidos en secciones mayores con un templado menos drástico, y por lo tanto menor distor---sión.

2.- Aleaciones intermedias.-Estos aceros generalmente contienen elementos tales como tungsteno, molibdeno o vanadio, que forman car---buros duros y resistentes al desgaste.

3.- Aleaciones de alta velocidad.- Estas contienen grandes cantidades de carburos que sirven no solo para resistir al desgaste, sino también para promover una dureza secundaria y por lo tanto aumenta - la resistencia al reblandecimiento a temperaturas elevadas.

Las aleaciones intermedias son usadas para operaciones de termi---nado en las cuáles es necesario una gran resistencia al desgaste y - la habilidad de retener el filo de corte. Las aleaciones bajas se emplean para herramientas de uso en general en donde se requiere alta---resistencia al desgaste o abrasión, y resistencia al choque.

En los aceros de alta velocidad el cobalto tiene como función, - el permitir que las herramientas fabricadas con este acero conserven su filo a altas temperaturas, por lo tanto, es posible aumentar la - velocidad de corte y la profundidad del mismo, por ejemplo, tenemos---herramientas tales como; brocas helicodales, prefiladoras, roscado---ras, herramientas para torno, buriles, etc. cuyo acero posee un contenido de cobalto determinado, según las características que se deseen para - la herramienta.

TABLA 2. IDENTIFICACION Y CLASIFICACION DE ACEROS PARA LAS HERRAMIENTAS COMUNMENTE USADAS.

Tipo	Identificación de elementos, %								
	C	Mn	Si	W	Mo	Cr	V	Co	Ni
ACEROS DE ALTA VELOCIDAD									
Símbolo M, tipos Molibdeno									
M1	0.80	----	----	1.50	8.00	4.00	1.00	----	----
M2	0.90	----	----	6.00	5.00	4.00	2.00	----	----
M3, clase 1	1.05	----	----	6.00	5.00	4.00	2.40	----	----
M3, clase 2	1.20	----	----	6.00	5.00	4.00	3.00	----	----
M4	1.30	----	----	5.50	4.50	4.00	4.00	----	----
M6	0.80	----	----	4.00	5.00	4.00	1.50	12.0	----
M7	1.00	----	----	1.75	8.75	4.00	2.00	----	----
M10	0.90	----	----	----	8.00	4.00	2.00	----	----
M30	0.80	----	----	2.00	8.00	4.00	1.25	5.00	----
M33	1.90	----	----	1.50	9.50	4.00	1.15	8.00	----
M34	0.90	----	----	2.00	8.00	4.00	2.00	8.00	----
M36	0.80	----	----	6.00	5.00	4.00	2.00	8.00	----
M41	1.10	----	----	6.75	3.75	4.25	2.00	5.00	----
M42	1.10	----	----	1.50	9.50	3.75	1.15	8.00	----
M43	1.20	----	----	2.75	8.00	3.75	1.60	8.25	----
M44	1.15	----	----	5.25	6.25	4.25	2.25	12.0	----
M46	1.25	----	----	2.00	8.25	4.00	3.20	8.25	----
M47	1.10	----	----	1.50	9.50	3.75	1.25	----	----
Símbolo T, tipos Tungteno									
T1	0.75	----	----	18.0	----	4.00	1.00	----	----
T2	0.80	----	----	18.0	----	4.00	2.00	----	----
T4	0.75	----	----	18.0	----	4.00	1.00	5.00	----
T5	0.30	----	----	18.0	----	4.00	2.00	8.00	----
T6	0.80	----	----	20.0	----	4.50	2.50	12.00	----
T8	0.75	----	----	14.0	----	4.00	2.00	5.00	----
T15	1.50	----	----	12.0	----	4.00	5.00	5.00	----

Continuación tabla 2.

Tipo	Identificación de elementos, %								
	C	Mn	Si	W	Mo	Cr	V	Co	Ni
ACERO PARA TRABAJOS EN CALIENTE									
Símbolo H. Tipos Cromo, H1 - H19									
H10	0.40	----	----	----	2.50	3.25	0.40	----	----
H11	0.35	----	----	----	1.50	5.00	0.40	----	----
H12	0.35	----	----	1.50	1.50	5.00	0.40	----	----
H13	0.35	----	----	----	1.50	5.00	1.00	----	----
H14	0.40	----	----	5.00	----	5.00	----	----	----
H19	0.40	----	----	4.25	----	4.25	2.00	4.25	----
H20 - H39, Tipos Tungsteno									
H21	0.35	----	----	9.00	----	3.50	----	----	----
H22	0.35	----	----	11.0	----	2.00	----	----	----
H23	0.30	----	----	12.0	----	12.0	----	----	----
H24	0.45	----	----	15.00	----	3.00	----	----	----
H25	0.25	----	----	15.0	----	4.00	----	----	----
H26	0.50	----	----	18.0	----	4.00	1.00	----	----
H40 - H59, Tipos Molibdeno									
H41	0.65	----	----	1.50	8.00	4.00	1.00	----	----
H42	0.60	----	----	6.00	5.00	4.00	2.00	----	----
H43	0.55	----	----	----	8.00	4.00	2.00	----	----
ACERO PARA TRABAJOS EN FRIO									
Símbolo D, Tipos alto carbón, alto cromo									
D2	1.50	----	----	----	1.00	12.0	1.00	----	----
D3	2.25	----	----	----	----	12.0	----	----	----
D4	2.25	----	----	----	1.00	12.0	----	----	----
D5	1.50	----	----	----	1.00	12.0	----	3.00	----
D7	2.45	----	----	----	1.00	12.0	4.00	----	----

CAPITULO II

RAYOS X

DESCUBRIMIENTO DE LOS RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Konrad Roentgen un 8 de noviembre de 1895. Roentgen profesor de física de la Universidad de Würzburg, Alemania, observó que al hacer funcionar un tubo de rayos catódicos se producía fluorescencia en una pantalla cubierta de cianuro de bario y platino, la cual, se encontraba situada a cierta distancia del tubo. La fuente de rayos que producía esta -- fluorescencia fué localizada en las paredes del tubo de rayos catódicos. En ulteriores experiencias se encontró que la interposición de varios espesores de diferentes sustancias entre la pantalla y el tubo reducía la intensidad de la fluorescencia, pero no la eliminaba por completo. Esto demostró a Roentgen, que los "rayos X", como él los dominó tenían un gran poder penetrante; también comprobó que estos rayos podían ennegrecer una placa fotográfica y ionizar un -- gas.

Los rayos X, o rayos Roentgen, se propagan en línea recta desde las fuentes, y no son desviados al pasar a través de campos eléctricos o magnéticos; por tanto no están constituídos de partículas cargadas. Roentgen intentó reflejarlos y refractarlos sin conseguirlo. En 1889, Haga y Wind hicieron pasar un haz de rayos X a través de -- una estrecha rendija. Esperaban encontrar un espectro de difracción, pero el efecto fué tan pequeño que sus resultados no fueron acepta-

dos como concluyentes, fué hata 1912, cuando la naturaleza ondulatoria de los rayos X quedó definitivamente establecida por los experimentos de Laue sobre la difracción de los rayos X en cristales. Los experimentos de Barkla sobre la polarización de rayos X establecieron más tarde el hecho de que los rayos X estaban constituidos por ondas transversales análogas a las de la luz.

PRODUCCION DE RAYOS X.

Cuando electrones rápidos golpean sobre una superficie, se producen rayos X. En el experimento de Roengten, los rayos catódicos golpeaban las paredes del tubo, de forma que la pared del vidrio se convertía en fuente de rayos X. El tipo de tubo de rayos X lleno de gas es una modificación del tubo de rayos catódicos. En vez de hacer que los rayos catódicos bombardeen las paredes del tubo, el cátodo, C, de forma de copa, enfoca los rayos sobre un blanco metálico, T, llamado también anticátodo (fig. 1). La presión del gas en el tubo es del orden de 0.001 mm de Hg, y la diferencia de potencial entre el cátodo y el blanco suele ser del orden de 30000-50000 V.

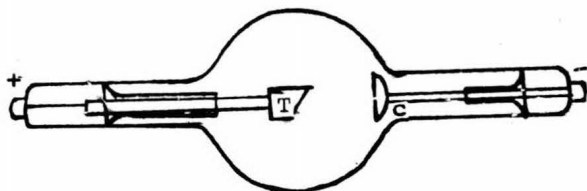


Figura 1
Tubo de rayos X lleno de gas. C es el cátodo, y T, el anticátodo o blanco.

Los electrones procedentes del cátodo son detenidos por el anticátodo, que entonces se convierte en fuente de rayos X; estos rayos X se dirigen en todas direcciones a partir del blanco.

El tipo de tubo de rayo X, llamado de Coolidge, consiste en un tubo termoiónico en el que el cátodo es un filamento de wolframio. En la figura 2 se ha representado un diseño moderno de un tubo de Coolidge.

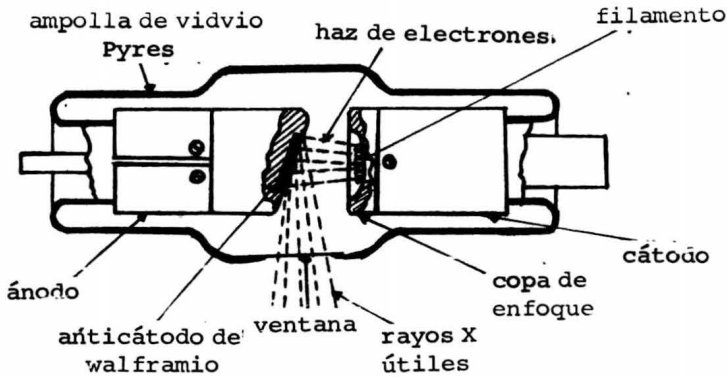


Figura 2
Tubo de rayos X moderno, del tipo Coolidge.

Cuando el filamento se calienta hasta la incandescencia mediante una corriente de caldeo, suministrada por una batería o un transformador, el filamento emite electrones, que son acelerados hacia el anticátodo por una diferencia de potencial mantenida entre ellos. El filamento está situado en el interior de una copa metálica con objeto de enfocar los electrones sobre el anticátodo. En condiciones normales de trabajo, el tubo debe estar completamente vacío, con objeto de que no pueda haber ninguna descarga debida a la presencia del gas residual. La gran ventaja del tubo de Coolidge estriba en que la emi

sión, y por consiguiente la corriente en el tubo puede controlarse - variando la temperatura del filamento. En general, la operación del tubo de Coolidge es más estable que la de otros tipos de tubos de gas.

En la actualidad existen tubos de rayos X de Coolidge diseñados para operar a tensiones que oscilan desde unos pocos cientos de voltios hasta cerca de un millón. Para trabajar con éstos tubos de rayos X se emplean varios tipos de fuentes de alta tensión. En casos especiales se han conectado acumuladores de plomo en serie para suministrar tensiones desde unos pocos cientos de volts hasta 100000 V.- El tipo más corriente de fuente de alta tensión es un transformador con el secundario aislado del primario. Si entre el cátodo y el blanco se aplica directamente la tensión alterna procedente del secundario, el tubo actúa como si fuera un diodo; esto es, la corriente circula en el tubo solamente durante el semiciclo en que el anticátodo es positivo con respecto al cátodo. En aquellos experimentos en que es necesario que exista una corriente continua constante a través del tubo, las terminales del transformador se conectan a un circuito rectificador constituido por dos o tres rectificadores de alta tensión, junto con una gran capacidad y bobinas de filtro. La tensión continua se aplica entonces al tubo de rayos X.

MEDIDA DE LA INTENSIDAD DE RAYOS X

La intensidad de un haz de rayos X puede medirse a partir de uno de sus efectos, tal como el ennegrecimiento de una placa fotográfica,

la elevación de la temperatura de una lámina de plomo que absorba es-
tos rayos o por ionización producida en un gas o vapor.

Para medir la intensidad de los rayos X a través de él. En la fi-
gura 3 se ha representado una cámara de ionización típica. Está cons-
tituida por un cilindro metálico C, que contiene algún gas o vapor -
apropiado, que puede ser aire o bromuro de metilo a una presión pró-
xima a la atmosférica. Una varilla metálica R, aislada del cilindro,
corre paralela al eje del mismo. El haz de rayos X penetra en la cá-
mara a través de una delgada ventana W, de ordinario hecha de mica o
de una finísima lámina de aluminio, y ioniza el gas situado en la cá-
mara. Una batería B, mantiene una diferencia de potencial entre R y
C, de forma que los iones se ponen en movimiento hacia C y R tan pron-
to como se forman. Esta corriente de ionización se mide en el elec-
trómetro E. La experiencia demuestra que la corriente de ionización-
es directamente proporcional a la intensidad de rayos X.

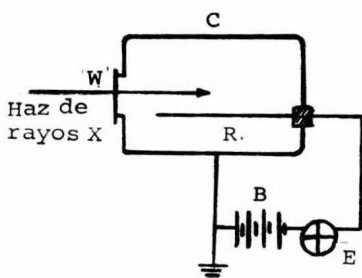


Figura 3
Cámara de ionización y electrómetro para medida de
la intensidad de los rayos X.

Se ha encontrado que la intensidad de los rayos X procedentes de

gen central no desviada o "línea no desviada". Una imagen de primer-orden desviada unos 20 grados de la dirección original, después de una segunda imagen, y más lejos todavía otra. Un análisis de la acción de la red demuestra que las distancias entre las líneas grabadas en la red son del orden de la magnitud de la longitud de onda de la luz que pasa a través de ella. Los resultados de los primeros experimentos realizados para comprobar la difracción de los rayos X parecían indicar que sus longitudes de onda serían del orden de 10^{-9} cm. A M. Von Laue se le ocurrió (1912) que la disposición ordenada de los átomos o moléculas en cristales satisfacía todas las condiciones esenciales para difractar estas cortas longitudes de onda. Se sabía que el espaciamiento entre los átomos o moléculas de la red cristalina era del orden de 10^{-8} cm. Un cristal difiere de una red de difracción ordinaria en que los centros difractores en el cristal no están situados todos en un mismo plano; más que como una red plana, el cristal actúa como una red espacial.

Siguiendo la sugerencia de Laue, Friedrich y Knipping realiza el siguiente experimento. Se hizo que un estrecho haz de rayos X pasara a través de una delgada lámina de cristal de esfalerita (ZnS), y el haz emergente se hizo caer sobre una placa fotográfica P, figura 4, obteniéndose un espectro de difracción.

cualquier tubo depende del elemento utilizado como anticátodo, de la potencia suministrada al tubo y de la diferencia de potencial aplicada entre el anticátodo y el cátodo.

El tubo contador Geiger, originalmente empleado para contar las partículas alfa, se ha adaptado también para la medida de la intensidad de los rayos X. Otro dispositivo que empieza a tener gran uso, - particularmente para la medida de los rayos X procedentes de fuentes de alta tensión, es el contador de centelleo. En este dispositivo, - los rayos X son obligados a penetrar en un cristal transparente, o - en un líquido, y su energía se transforma en radiación fluorescente-visible. Esta radiación se hace entonces incidir sobre la superficie sensible del fotomultiplicador y la corriente fotoeléctrica de esta forma producida se amplifica y se mide mediante circuitos especiales.

DIFRACCION DE RAYOS X

La explicación del origen de los rayos X, según la hipótesis de la electrodinámica clásica, es que los rayos X son emitidos en forma de impulsos electromagnéticos, o grupos de ondas, cuando los electrones son detenidos por el blanco del tubo de rayos X. Existencia del movimiento ondulatorio solo puede establecerse definitivamente por los fenómenos de difracción o interferencias. Las condiciones en que estos fenómenos se presentan son bien conocidas para las ondas de la región visible del espectro. Por ejemplo, si se hace pasar luz amarilla a través de una red de difracción de unas 6000 líneas por centímetro, se obtiene un espectro de difracción constituido por una ima-

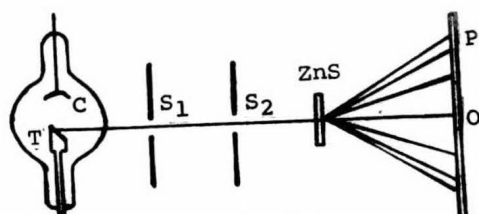


Figura 4

Disposición del aparato para producir los espectros difracción de Laue.

W. L. Bragg dió una interpretación simple del espectro de difracción; supuso que los impactos de difracción eran producidos por rayos X dispersados desde ciertos planos paralelos interiores al cristal, que contenían gran número de átomos.

Consideró una serie de planos paralelos igualmente espaciados a una distancia d . Un delgado haz de rayos X procedente de una fuente dada incide sobre estos planos según un ángulo θ , figura 5. El haz será dispersado en todas direcciones por los átomos en los distintos planos atómicos. Considerando 2 rayos, tales como los I y II, que son dispersados por dos partículas A y B situadas en planos adyacentes, según muestra la figura 5.

El rayo II atraviesa una longitud mayor que el rayo I, y ésta diferencia de trayectoria es, evidentemente, $CB + BD$. Cuando la diferencia de trayectoria, $CB + BD$, es una longitud de onda entera λ , o un múltiplo entero de longitudes de onda, $n\lambda$, las ondas se reforzarán entre sí y producirán una mancha intensa. La condición para que se presente este refuerzo es;

$$CB + BD = n\lambda$$

De la figura se deduce:

$$CB = d \text{ Sen } \theta$$

$$\text{y } BD = d \text{ Sen } \theta$$

y por lo tanto;

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Bragg y expresa la condición para la reflexión de los rayos X en una serie de planos atómicos. La ecuación de Bragg es esencialmente una condición restrictiva que regula, la aparición de un máximo de intensidad en el haz de rayos X dispersados.

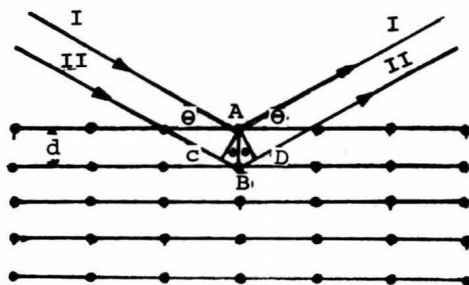


Figura 5
Reflexión de rayos X en los planos atómicos.

ESPECTRO TÍPICO DE RAYOS X.

Conociendo las espaciaciones reticulares del cristal, por medio de la ecuación de Bragg es posible determinar las longitudes de onda de los rayos X emitidos por el anticátodo de un tubo de rayos X. -- Cuando el haz heterogeneo de rayos X procedente de un blanco fué resuelto mediante el espectrómetro de cristal, resultó estar compuesto de dos espectros distintos:

1.- Un espectro continuo.

2.- Un espectro de líneas agudas, superpuesto sobre el espectro continuo.

Las curvas de la figura 6 muestran los espectros típicos de rayos X obtenidos por Ulrey. En estas gráficas se ha representado la intensidad de una longitud de onda dada en función de la longitud de onda expresada en angströms. La curva correspondiente al wolframio muestra el espectro continuo de los rayos X procedentes del blanco de wolframio de un tubo de rayos X, que trabaja a una tensión de 35 kV. La curva de molibdeno se obtuvo en condiciones análogas y presenta 2 líneas intensas, características del elemento molibdeno, superpuestas al espectro continuo. Estas líneas se conocen con el nombre de rayos K_{α} y K_{β} del molibdeno. Para obtener las rayas K_{α} y K_{β} del wolframio, el tubo debería trabajar a unos 70 kV

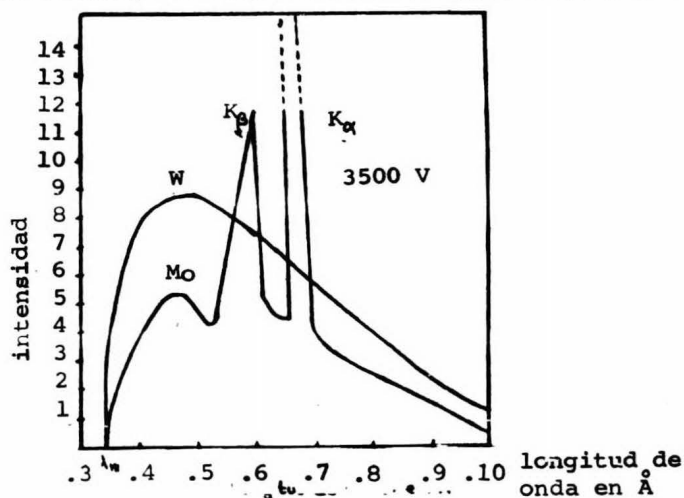


Figura 6

Espectros típicos de los rayos X del wolframio y del molibdeno.

Los espectros de rayas definidas se producen por los cambios energéticos que tienen lugar por efecto de reajuste de los electrones en los distintos niveles electrónicos del átomo, y que siguen a la transferencia de energía al átomo debida al impacto de un electrón. El espectro continuo, por otra parte, resulta de la radiación emitida por los electrones, que son acelerados en el campo de fuerzas de Coulomb de los núcleos atómicos del blanco. Se ha aceptado el término "bremsstrahlung" que puede traducirse por radiación de enfriamiento, para describir la radiación emitida por una partícula cargada y acelerada en el campo coulombiano de un núcleo. Así pues el espectro continuo de rayos X es un tipo de "bremsstrahlung".

REFRACCION DE RAYOS X.

Varios investigadores, incluyendo a Roentgen y a Barkla, intentaron saber si los rayos X eran o no refractados cuando atravesaban un medio material. No obstante, el fenómeno de refracción no fué puesto de manifiesto hasta el año de 1919, cuando Stenström observó que la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, para distintos órdenes de reflexión de un haz monocromático, no conducía a los mismos valores de λ . La explicación de este aparente fallo de la ley de Bragg está en el hecho de que los rayos X, al penetrar en el cristal, son refractados. Debido a la refracción, la longitud de onda en el cristal es diferente a la exterior. Si n es el índice de refracción, λ la longitud de onda en el vacío y λ' la longitud de onda en el cristal, se tiene:

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda'} \quad \text{ec. 2-2}$$

el ángulo de incidencia en los planos interiores del cristal es el formado por el rayo refractado y los planos atómicos del cristal. -- Las desviaciones de la ley de Bragg demuestran que el ángulo de refracción θ' es menor que el de incidencia θ ; esto es los rayos X al entrar en el cristal se curvan apartándose de la normal, lo que significa que el índice de refracción para los rayos X es menor que la unidad. En la figura 7, si θ es el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del cristal, y θ' el ángulo de refracción, la ley de Snell de la refracción adopta la forma:

$$\mu = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} \quad \text{ec. 2-3}$$

El ángulo θ' no es solo el ángulo de refracción, sino también el ángulo que éste rayo forma con los planos atómicos; o sea que en el interior del cristal la ley de Bragg es:

$$\lambda = 2d \sin \theta' \quad \text{ec. 2-4}$$

No obstante, el ángulo que realmente se mide es el ángulo θ , y la longitud de onda que se desea conocer es la λ , correspondiente al vacío.

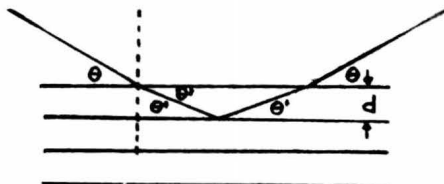


Figura 7

Refracción de los rayos X que penetran en un cristal.

Combinando las ecuaciones 2-2, 2-3 y 2-4, se obtiene una forma modificada de la ley de Bragg que relaciona λ , θ y μ . Recordando que:

$$\text{sen } \theta' = (1 - \cos^2 \theta')^{1/2}$$

y sustituyendo los valores de $\cos \theta'$ y λ' dados por las ecuaciones 2-2 y 2-3, resulta la ecuación 2-4 que adquiere una forma diferente

$$\frac{n\lambda}{\mu} = 2d (1 - (\cos \theta / \mu)^2)^{1/2}$$

$$o \quad n\lambda = 2d (\mu^2 - \cos^2 \theta)^{1/2}$$

$$\text{es decir} \quad n\lambda = 2d (\mu^2 - 1 + \text{sen}^2 \theta)^{1/2}$$

y sacándose θ como factor común, se tiene:

$$n\lambda = 2d \text{sen } \theta \left[1 + \frac{\mu^2 - 1}{\text{sen}^2 \theta} \right]^{1/2} \text{ ec. 2-5}$$

la ecuación 2-5 es una forma modificada de la ley de Bragg. Para facilitar el cálculo, esta ecuación puede simplificarse, desarrollando en serie la expresión encerrada entre corchetes. De esta forma:

$$\left[1 + \frac{\mu^2 - 1}{\text{sen}^2 \theta} \right]^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\mu^2 - 1}{\text{sen}^2 \theta} + \dots = 1 + \frac{1}{2} \frac{(\mu + 1)(\mu - 1)}{\text{sen}^2 \theta}$$

la experiencia demuestra que μ no difiere mucho de la unidad y puede hacerse la aproximación $\mu + 1 = 2$, de forma que el término entre corchetes se escribe:

$$\left[1 + \frac{\mu^2 - 1}{\text{sen}^2 \theta} \right]^{1/2} = 1 - \frac{1 - \mu}{\text{sen}^2 \theta}$$

y la expresión modificada de la ley de Bragg adopta la forma:

$$n\lambda = 2d \left[1 - \frac{1 - \mu}{\sin \theta} \right] \sin \theta$$

ABSORCION DE RAYOS X.

Cuando un haz paralelo de rayos X pasa a través de cualquier material, la intensidad del haz emergente es menor que la del incidente. La disminución de la intensidad del haz cuando atraviesa un pequeño espesor de material (Fig. 9) depende del espesor y de la intensidad del haz incidente, o sea:

$$-dI = \mu I dx$$

donde $-dI$ representa el decremento de la intensidad del haz, y μ es un factor de proporcionalidad llamado "coeficiente de absorción" que representa la fracción de energía perdida por el haz al atravesar un centímetro de material absorbente, y que a veces se llama coeficiente de absorción total de material.

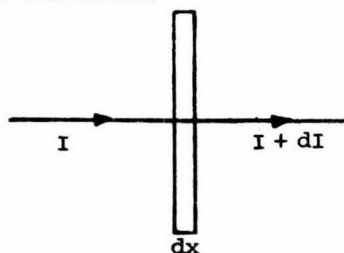


Figura 9

La anterior ecuación puede escribirse:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx$$

y una integración conduce a

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde I_0 es la intensidad inicial del haz, e I , su intensidad después de haber atravesado un espesor x de material. Existen dos procesos mediante los cuales los átomos de una sustancia pueden restar energía del rayo incidente. Uno es proceso de dispersión, en el que por efecto de radiación los electrones de los átomos se mantienen en vibración forzada, radiando esta energía en todas direcciones. El segundo proceso es la absorción de parte de la energía por el átomo. Esta reducción se llama "radiación fluorescente" y es emitida en todas las direcciones.

El coeficiente de absorción total μ , puede escribirse como la suma de dos términos:

$$\mu = \sigma + \tau$$

donde σ es el coeficiente de dispersión, y τ , el coeficiente de transformación fluorescente. Tomando como referencia el haz de 1 cm^2 de sección, estos coeficientes se puede interpretar de otra forma ligeramente distinta. En este caso, μ representa la fracción total de energía dispersada por 1 cm^3 de material; σ , la fracción de energía eliminada del haz por un centímetro cúbico de material, y τ representa la fracción de energía transformada en radiaciones fluorescentes por unidad de volumen.

El "coeficiente de absorción específico" se define como μ/ρ , donde ρ es la densidad del material; se tiene también

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\tau}{\rho}$$

El coeficiente de absorción específico, μ/ρ , es característico del material y representa la fracción de energía perdida por un haz-sección unidad al atravesar un gramo de la sustancia. El coeficiente específico de dispersión, σ/ρ , y el coeficiente específico de transformación, τ/ρ , tienen interpretaciones análogas.

PROPIEDADES DE LOS RAYOS X.

Las propiedades más importantes de los rayos X en orden cronológico de descubrimiento son:

- 1.- Invisibles, y pasan a través del espacio sin transferencia de materia.
- 2.- Se propagan en líneas rectas.
- 3.- No son afectados por campos magnéticos o eléctricos - por lo tanto, no son de naturaleza eléctrica.
- 4.- Se reflejan, difractan, refractan y polarizan como si fueran luz.
- 5.- Se propagan con la velocidad de la luz.
- 6.- Tienen vibraciones electromagnéticas transversales.
- 7.- Se caracterize por un amplio rango de longitudes de onda - - (aproximadamente de 0.01 a 1000 A.U.).
- 8.- Capaz de ennegrecer las placas fotográficas.
- 9.- Capaces de producir fluorescencia y fosforescencia en algunas sustancias y colorear algunas piedras y minerales.
- 10.- Pueden ionizar los gases e influir las propiedades eléctricas.

cas de líquidos y sólidos.

11.- Pueden liberar fotoelectrones y rechazar electrones.

12.- Capaces de actuar fotoquímicamente.

13.- Pueden dañar o matar las células vivas y producir mutaciones genéticas.

14.- Emiten un espectro continuo cuyo límite de longitud de onda está determinado únicamente por el voltaje en el tubo.

15.- También son emitidos con un espectro de línea característico de los elementos químicos en el anticátodo.

16.- Tienen un espectro de absorción característico de los elementos químicos.

17.- Difractados por cristales que actúan como rejillas de acuerdo con la ecuación de Bragg.

18.- Difractados por rejillas ópticas y totalmente reflejados -- con ángulos de desviación muy pequeños.

19.- Actúan en fenómenos de interferencia como ondas, pero en otros fenómenos como quanta de energía discreta que puede ser dispersada por electrones simples.

ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Tipo	Longitud de onda	Generación	Detección
Rayos	0.01 - 1.4 0.06 - 0.5 usa-- dos en radiolo--	Emitidos cuando se desintegra el núcleo atómico (radioactividad).	De la misma manera que los rayos X, pero más penetrantes.
Rayos X	0.06 - 1019	Emitidos por el <u>pa</u> ro repentino de <u>e</u> lectrones muy rápidos.	a) Fotografía. b) Fosforescencia. c) Acción química. d) Ionización. e) Acción fotoeléctrica. f) Difracción por cristales, etc.
Rayos <u>ultra</u> violetas	136 - 3900	Radiados de <u>cuer</u> pos muy calientes y emitidos por <u>ga</u> ses ionizados.	Los incisos de los rayos X del a) al b): reflexión y refracción.
Rayos <u>visi</u> bles.	3900 - 7700 violeta 3900-4220 azul 4220-4920 verde 4920-5350 amarillo 5350-5860 naranja 5860-6470 rojo 6470-7700	Radiados de <u>cuer</u> pos muy calientes y emitidos por <u>ga</u> ses ionizados.	Sensación de <u>luz</u> : lo mismo que para los rayos ultravioletas.
Rayos <u>infra</u> rojos.	7700 - 4×10^6	Radiaciones por <u>ca</u> lor.	Efectos de calentamiento en termocopios, bolómetros, etc. Aumento en la temperatura en el <u>co</u> rpo receptor. <u>fo</u> tografía (placas <u>eg</u> peciales) Reflec---ción, refracción y difracción.
Radiación solar.	2960 - 53000		
Ondas hertzianas.	1×10^6 - 3×10^{14}		

Continuación. Espectro Electromagnético

Tipo	Longitud de onda	Generación	Detección
Ondas hertzianas cortas.	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^{11}$	Triodo de oxidación.	Radioconductores. - Circuitos resonantes receptores. Reflexión, refracción y difracción.
Radio. Banda de radio difusión.	$1 \times 10^{11} - 3 \times 10^{14}$ $2 \times 10^{12} - 5.5 \times 10^{14}$	Lo mismo.	Radioconductores. -- Conversión a corriente alterna. Rectificación con o sin heterodinos, y producción de señales audibles.
Ondas eléctricas.	$3 \times 10^{14} - 3.5 \times 10^{16}$	Bobina de rotación en un campo magnético.	Mecánica, eléctrica y magnética. Efectos térmicos de corrientes alternas.

CAPITULO III
FLUORESCENCIA

INTRODUCCION

El arreglo más simple para un espectroscopio fluorescente de rayos X se muestra esquemáticamente en la figura 10.

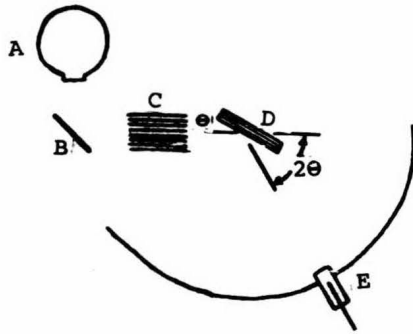


Figura 10

Las principales partes son:

- A, tubo de rayos X primario.
- B, la muestra.
- C, colimador.
- D, cristal analizador.
- E, detector.

Los rayos X primarios del tubo de rayos X golpean la muestra y generan los rayos X característicos de los elementos que constituyen la muestra. La muestra puede ser un elemento tal, como, una hoja de cobre, una aleación de acero, una mezcla de polvos ya sea para pigmentos o pinturas, o líquidos conteniendo ciertos elementos en solu-

ción. Los rayos X característicos son emitidos en todas direcciones y el primer paso en el análisis es limitarlos a un haz paralelo con el colimador. Como se muestra en la figura 11, el colimador puede ser un conjunto de tubos huecos u hojas paralelas, después, el haz paralelo de radiación policromática golpea el cristal analizador. Para cada conjunto de cristales solamente una longitud de onda será difractada de acuerdo a la ley de Bragg;

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde n es el orden de difracción (pudiendo tomar cualquier valor entero pero considerando el hecho de que $\sin \theta$ no puede ser mayor de 1), λ la longitud de onda en Å , d el espacio entre 2 planos del cristal en Å , y θ el ángulo entre la radiación incidente y la superficie del cristal. La radiación difractada emerge en un ángulo de 2θ al rayo incidente y es medido por el detector.



Figura 11

Vista transversal de colimadores: a tipo tubular y b tipo de hojas.

Para medir el espectro enetoro de la muestra el cristal es girado desde $\theta = 0^\circ$ hasta $\theta = 90^\circ$, y el detector es girado al doble de la velocidad del cristal de manera que siempre está en posición de interceptar la radiación difractada. Las longitudes de onda de las líneas de rayos X medidas, determinan el elemento presente en la muestra, y la intensidad de cada línea es relacionada con la compo-

sición en porciento de ese elemento.

PRODUCCION DE RADIACION CARACTERISTICA EN UN TUBO DE RAYOS X.

Radiación característica del elemento del anticátodo es producida solamente cuando los electrones de alto voltaje provenientes del filamento tienen suficiente energía para golpear y expulsar los electrones internos del átomo que constituyen el elemento del anticátodo. Esta energía varía con el número atómico y es llamada energía de absorción K para expulsar un electrón K o energía de absorción L para expulsar un electrón L. La figura 12 muestra una serie de líneas para los elementos de número atómico del 11 al 92.

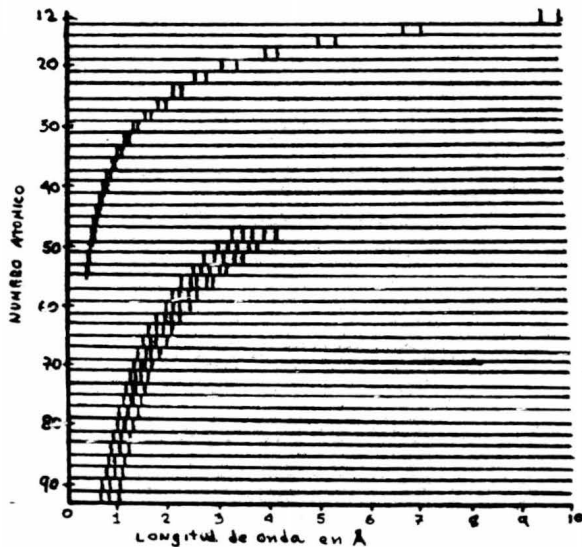


Figura 12

Serie de líneas K y L que son más comunmente usadas para análisis espectrométrico de rayos X.

La relación de la longitud de onda, λ , con el número atómico, Z , está dado por:

$$\frac{1}{\lambda} \propto Z^2$$

donde la constante de proporcionalidad depende de la serie. Debido a que las líneas de rayos X provienen de electrones internos de los átomos; ellos no tienen relación con ninguna propiedad química de los elementos ni de los compuestos en los que se encuentran presentes.

Es más conveniente expresar la energía de absorción en términos de longitudes de onda tales como $\lambda_{K \text{ abs}}$ o $\lambda_{L \text{ abs}}$. El potencial mínimo, V_0 , requerido para excitar las series K del elemento anticátodo es entonces calculado por medio de:

$$\lambda_{K \text{ abs}} = 12350/V_f$$

Para cada elemento, $\lambda_{K \text{ abs}}$ es más pequeña en longitud de onda que las correspondientes líneas de emisión K en la figura 12 y $\lambda_{L \text{ abs}}$ es más pequeña que las líneas de emisión L.

EXCITACION DE RADIACION FLUORESCENTE EN LA MUESTRA.

Ahora consideraremos excitación fluorescente en la muestra por radiación X primaria de un tubo de rayos X. Para cada elemento la misma energía es requerida tanto para excitación por fluorescencia como para excitación por electrones. El mínimo voltaje de operación, V_f , en un tubo primario de rayos X para excitar un elemento por fluorescencia se expresa como;

$$V_f = 12350/\lambda_{K \text{ abs}}$$

La intensidad del espectro fluorescente excitado se incrementa - tan rápidamente como se incremente el voltaje de operación, V , en la práctica un voltaje de operación arriba del requerido para excitar - todos los elementos de interés es usado.

CONDICIONES DE OPERACION.

TRANSMISION DE RADIACION PRIMARIA POR LA VENTANA DE UN TUBO DE RAYOS X.

Existen varias consideraciones prácticas para poder escoger equi-
pos y técnicas para análisis espectroquímico de rayos X. Los tubos -
de rayos X sellados son la fuente más común de radiación primaria.

Las ventanas de berilio tienen un grueso de aproximadamente - -
0.030 in. y su rango de aplicación sirve para excitar elementos con-
número atómico mayor de 19 (potasio). Sin embargo la transmisión por
la ventana decrece rápidamente al aumentar la longitud de onda sien-
do de sólo 10% a 3.5 Å; 1% a 4.5 Å; 0.1% a 5.18 Å; y 0.01% a 5.7 Å.-
Así para elementos debajo del fósforo, menos de una parte en diezmil
de los rayos X efectivos pasan a través de la ventana para ser apro-
vechados en excitar la muestra. Aún si la ventana fuera disminuída a
un espesor de 0.010 in de berilio, la transmisión correspondiente so-
lo será aumentada a 10% con 5.2 Å. Actualmente los elementos ligeros
están teniendo gran importancia, de aquí que se esté tratando de am-
pliar el rango de operación de los tubos de rayos X. La mejor aproxi-
mación parecen ser los tubos con bombeo continuo que llevan la mues-
tra dentro del tubo y son excitados por fluorescencia. Una delgada -
ventana Mylar puede ser puesta entre el tubo de rayos X y un espec--
trómetro parcialmente evacuado para que la pérdida por radiación sea

muy pequeña.

LINEAS EN EL ESPECTRO CARACTERISTICO DE UN ELEMENTO.

La razón de varias líneas espectrales en un elemento se ilustran por medio de las figuras 13 y 14. La figura 13 muestra la eliminación de un electrón K de un átomo de hierro por un quantum de rayos X primario. El hueco puede ser llenado por electrones de la capa L o M de acuerdo a ciertas reglas de selección.

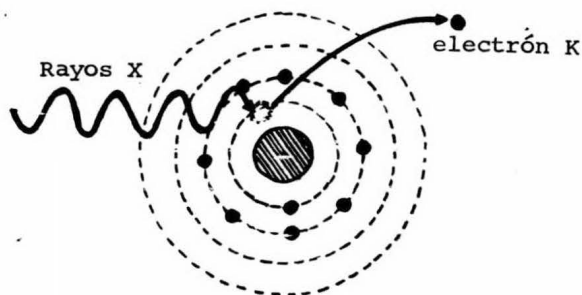


Figura 13

Existen tres niveles de energía en la capa L, cinco en la capa M y uno en la capa N, la figura 14 muestra esquemáticamente un diagrama de niveles de energía para hierro. De acuerdo a las reglas de selección, transiciones son permitidas cuando el segundo número cuántico, $s = 1$, $p = 2$, o $d = 3$ cambian por uno, esto es, las transiciones son permitidas del nivel p de las capas L o M a el nivel s de la capa K o del nivel d de la capa M al nivel p de la capa L, etc. Si el hueco de la capa K de la figura 13 es llenado por un electrón de-

uno de los niveles $2p$, una línea de $FeK_{\alpha 1}$ o $FeK_{\alpha 2}$ es emitida. Si es llenado por un electrón $3p$, la línea emitida será $FeK_{\beta 1}$ y se observará una línea muy débil en el espectro del fierro correspondiente a la energía de transición del nivel $3d$. Sobre un promedio, las líneas K_{α} son más probables que ocurran que las líneas K_{β} , y las intensidades relativas para $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, y $K_{\beta 5}$ en el fierro son: 100, 49.1, 18.2 y 0.26. Existe variación en las intensidades de elemento a elemento, porque las líneas K_{α} son generalmente varias veces más intensas que las líneas K_{β} .

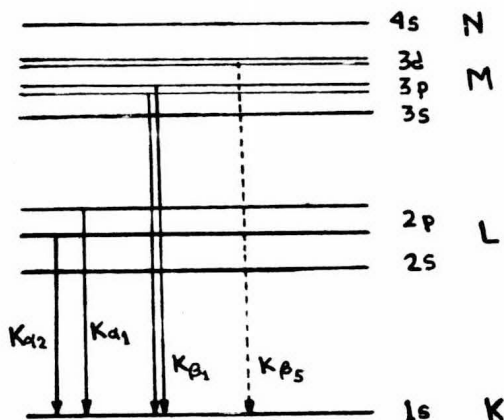


Figura 14

SELECCION DEL MATERIAL DEL ANTICATODO DEL TUBO DE RAYOS X

Es importante saber escoger el material del anticátodo para un tubo de rayos X primario en excitación fluorescente. De los trabajos de von Hevesy se sabe que la longitud más efectiva para excitar un elemento es la longitud de onda que sea 0.2 \AA más pequeña que la longitud de onda de la arista de absorción para dicho elemento. De tal-

manera que la línea $\text{CuK}\alpha$ a 1.54\AA es muy efectiva para excitar el espectro K del hierro cuya longitud de onda de la arista de absorción es aproximadamente de 1.7\AA . Así mismo, la línea $\text{MoK}\alpha$ de 0.7\AA es muy efectiva para excitar el espectro K del bromo o la capa L del espectro del plomo en el análisis de gasolinas con contenido de plomo. Debido a la gran limitación para escoger el anticátodo del tubo de rayos X se puede confiar en el espectro continuo primario para excitar la muestra. Es sensato escoger el material del anticátodo con el número atómico más alto, ya que la intensidad del espectro continuo se incrementa con el número atómico Z. El tungsteno es el mejor material para el anticátodo debido a su alto número atómico y debido a su alto punto de fusión que permite usar una mayor corriente en el tubo. De hecho, el tungsteno es más efectivo que el cromo en la excitación del espectro del titanio aunque la línea $\text{CrK}\alpha$ de un tubo con anticátodo de cromo satisface el criterio de la longitud de onda más efectiva. Esto es debido a que el tubo con anticátodo de cromo no puede ser usado a más de la mitad de la corriente de un tubo con anticátodo de tungsteno.

Hay también situaciones donde las líneas características del anticátodo de un tubo de rayos X pueden excitar un elemento que debe ser suprimido. En el análisis de cantidades muy pequeñas de níquel o cobalto en el acero por ejemplo, la fuerte excitación del espectro K del hierro por un tubo de rayos X con anticátodo de cobre hará muy difícil medir el débil espectro de níquel o cobalto.

EFECTO DEL ALTO VOLTAJE DE UN TUBO DE RAYOS X.

Los tubos comerciales de rayos X que se utilizan para espectros copía fluorescente de rayos X estaban limitados a 60 kV antes de - - 1956, esto determinaba una longitud de onda mínima que podía ser - - excitada de acuerdo a la ecuación 3-1

$$\lambda_{\min} = 12350/V \quad \text{ec. 3-1}$$

Para 60kV, la longitud de onda mínima es de 0.206\AA , por lo tanto, ningún espectro que tenga una arista de absorción con una longitud de onda menor de 0.206\AA puede ser excitado; en la práctica, - la arista de absorción debe ser mayor de 0.30\AA debido a la rápida - caída de la intensidad primaria hacia un límite de longitud de onda más corto. El espectro limitante de las series K es aproximadamente el cerio (58) o el praseodimio. Después de 1956, los tubos que operan a más de 100kV han permitido una excitación del espectro K del bismuto (83). Una de las más importantes ventajas del alto voltaje es que el espectro K de todas las tierras raras se puede excitar, - eliminando la sobreposición de las numerosas líneas de las series - L. Las longitudes de onda más cortas requieren de detectores de centelleo. Se debe mencionar también que la intensidad de las líneas - K del espectro de un elemento es mayor que las líneas L del espectro cuando se dispone de suficiente voltaje.

DISPERSION Y GEOMETRIA

INTRODUCCION

Una vez que el espectro característico de rayos X de la muestra ha sido excitado, es necesario distinguir las diversas longitudes -

de onda. Esto es hecho ya sea por un arreglo óptico dispersivo de rayos X usando cristales analizadores o por un arreglo óptico no dispersivo usando las diferentes energías de las distintas líneas. El sistema dispersivo ofrece una mejor resolución. Se han encontrado cuatro geometrías dispersivas útiles y han sido designadas como cristal plano, cristal de reflexión curvo, cristal de transmisión curvo y cristal de arista, a continuación se tratarán algunos aspectos relacionados con los cristales analizadores.

INTENSIDAD DE DIFRACCION PARA VARIOS CRISTALES

Tanto la intensidad como la resolución están controladas por las propiedades del cristal. Una mejora por un factor de dos en la potencia de un tubo primario de rayos X se considera extraordinaria pero es cara en términos de equipo y diseño, pero una mejora por un factor de dos en el poder cristalino de difracción sirve para el mismo propósito y es más fácil de obtener. Un cristal casi perfecto debe dar una intensidad de difracción muy baja debido a la extinción primaria y casi no se usa para cristales analizadores. Los cristales analizadores naturales y sintéticos varían en sus imperfecciones; el cristal imperfecto ideal debe de contener bloques de 10^{-5} cm. orientados uno con respecto al otro por no más de unos minutos de arco para que se reduzca la extinción primaria y aumente la intensidad de difracción. Los haluros alcalinos como el LiF, NaCl y KCl que son comúnmente usados en espectroscopía fluorescente de rayos X caen dentro de la clase ideal de cristales imperfectos. El cuarzo es algo más perfecto que los haluros alcalinos y se incrementa su poder de

difracción desgastando la superficie por rozamiento. Se han realizado cálculos para predecir intensidades de difracción para varios cristales basados en la dispersión electrónica y ciertas suposiciones acerca de la compresión atómica del cristal. La tabla 3 muestra los valores calculados por R. Renninger para algunos de los cristales más comunes.

Cristal	Planos de difracción	Intensidad calculada
Grafito	(002)	500
Pentaeritrol	(002)	115
Fluoruro de litio	(200)	110
Diamante	(111)	85
Cobre	(200)	70
Cuarzo	(101)	43
Cloruro de sodio	(200)	30 - 45
Aluminio	(200)	30

Tabla 3.

RELACION ENTRE EL ESPACIO INTERPLANAR CRISTALINO Y LA LONGITUD DE ONDA

Una segunda consideración para escoger un cristal es el espaciamiento interplanar. De la ley de Bragg se observa que la longitud de onda máxima que puede ser difractada es igual a $2d$. Así el LiF con $2d = 4.02\text{\AA}$ es útil solamente abajo de la línea K de potasio (19) a 3.7\AA , el cuarzo con planos (10 $\bar{1}$ 0) y con $2d = 8.5$ es útil abajo de las líneas K de aluminio (13) a 8.3\AA . Así para elementos de número atómico bajo, es necesario encontrar cristales apropiados con espaciamiento d mayor. Es conocido que muchos cristales de gran espaciamiento tales como el ácido oxálico dihidratado ($2d = 11.7\text{\AA}$) o acetato de plata ($2d = 20\text{\AA}$) producen una difracción muy fuerte, pero no

es posible producirlos en tamaño adecuado para ser útiles en el análisis. Tal vez el cristal más apropiado en la actualidad para el rango de aluminio a fósforo es etilendiamin d-tartrato (EDDT) con $2d = 8.76\text{\AA}$. La mica tiene un espaciamento satisfactorio para sodio y magnesio pero es bastante débil en intensidad difractada.

De la ley de Bragg, es obvio que un cristal con espaciamento grande difractará las longitudes de onda cortas así como las longitudes largas. Es mejor, sin embargo, escoger el espacio más pequeño que difractará la longitud de onda requerida. Esto es debido a que la dispersión; $d\theta/d\lambda$, aumenta a medida que el espacio disminuye. Así para cristales con espacio pequeño, las longitudes de onda vecinas serán separadas en ángulo y mejor resueltas. Esto es visto diferenciando la ley de Bragg para obtener;

$$d\theta/d\lambda = n/2d \cos \theta$$

A medida que d disminuye, $d\theta/d\lambda$ aumenta debido a que el coseno de θ siempre es menor que la unidad.

1.- Cristal plano.

La geometría del cristal plano es tal vez la más simple para el espectroscopio de rayos X y fué mostrado esquemáticamente en la figura 10. El propósito del colimador es permitir que solamente un haz de radiación policromática paralelo da la muestra golpee el cristal. La resolución está limitada por la divergencia producida en el colimador y por la curva oscilante del cristal.

2.- Cristal de reflexión curvo.

Los cristales curvos cilíndricos pueden ser usados en espectroscopía de rayos X para difractar y enfocar radiación divergente de una fuente de línea o punto como se muestra en la figura 15. El cristal curvo actúa de manera análoga a la rejilla cóncava usada en espectroscopía de emisión. Por supuesto el cristal no enfoca rayos X en el sentido óptico, tan solo los difracta de tal manera que ellos convergan a una línea imaginaria.

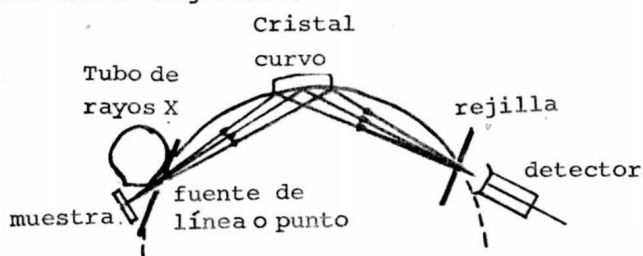


Figura 15

3.- Cristal curvo de transmisión.

Cristales curvos de transmisión pueden ser usados en arreglos de transmisión como se muestra en la figura 16. En este caso los planos perpendiculares a la superficie del cristal son mejores para la difracción que sus planos paralelos a la superficie. Es interesante observar que este tipo de cristal puede ser empleado de dos maneras diferentes:

Si una gran fuente de radiación fluorescente tal como una muestra plana se usa en la posición B de la figura 16, varias longitudes de onda serán difractadas a puntos específicos en el círculo de enfoque. Por otra parte, si una fuente puntual de radiación se loca

liza sobre el círculo de enfoque en la posición A, solamente una longitud de onda será difractada selectivamente por el cristal y la radiación difractada se desviará.

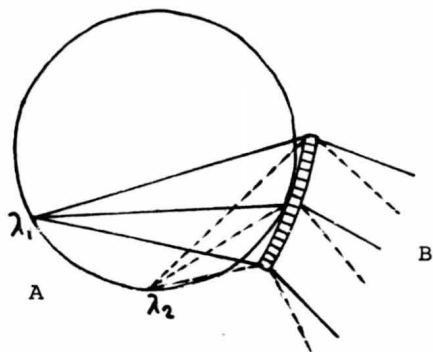


Figura 16

4.- Cristal de arista.

Los planos paralelos a la delgada arista son usados para la difracción, y la amplitud de cada línea difractada es justamente del ancho del corte o arista proyectada en el círculo. Cristales tan delgados como 0.005in pueden ser preparados de LiF y obtenerse resoluciones de $\text{CrK}\beta$ y $\text{MnK}\alpha$. Cada longitud de onda difractada proviene de una porción diferente de la muestra, de tal manera que una muestra homogénea es requerida para que cada longitud de onda sea representada cuantitativamente. La ventaja de la geometría del cristal de arista es que no requiere partes móviles y un espectrógrafo muy simple puede ser construido.

DETECTORES

Los detectores más comunes para análisis espectroquímico de ra-

ayos X es el Geiger, el proporcional y el contador de cetelleo, dichos detectores operan todos ellos bajo el principio de la **amplificación electrónica** del pulso de energía generado cuando un quantum de rayos X es absorbido. De esta manera, señales bastante **marcadas** para escalamiento de operación o circuitos se obtienen.

Contador Geiger.

El contador Geiger es de uso y control muy simple. La figura 17 muestra el diseño más común de un tubo Geiger.

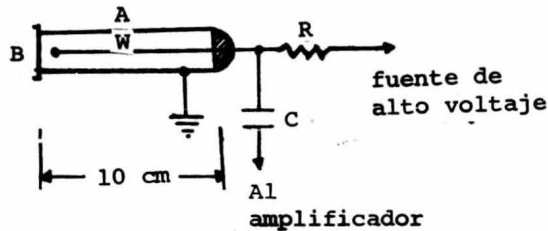


Figura 17

Contador Geiger, se aplica un potencial positivo de 1 a 2 K al alambre central, W, a través de la resistencia, R, un pulso causado por la absorción de un quantum de rayos X es **transmitido a través del condensador, C, a los circuitos amplificadores**. El cilindro metálico A se conecta a tierra. B es una delgada ventana de mica Mylor.

El cilindro metálico A posee un delgada mica o ventana de berilio B, en uno de sus extremos. El otro extremo se encuentra sellado por un aislante a través del cual corre un alambre central. El tubo contiene un gas, generalmente argón a 0.5 - 0.7 atm de presión que-

a su vez contiene un 1% de cloro o bromo. El argón puede ser sustituido por kriptón o xenón si longitudes de onda más pequeñas de 1\AA son detectadas, la función del gas noble es absorber rayos X y liberar electrones por ionización y el bromo o cloro sofocan la descarga. Cuando el potencial aplicado al alambre del tubo se encuentra dentro del rango indicado, la amplitud del pulso eléctrico generado cuando un quantum de rayos X es absorbido alcanza un valor fijo que es independiente de la energía del quantum o de las pequeñas variaciones del voltaje en el tubo Geiger. Esta región de voltaje se conoce como meseta del contador. Generalmente se extiende sobre un rango de 100 a 200 volts.

Contador proporcional de gas.

Este tipo de contador es similar al contador Geiger en construcción y contenido. Sus características más importantes son; (1) cada pulso del contador es proporcional en amplitud a la energía del quantum de rayos X absorbida, y, (2) El tiempo muerto es reducido al orden de 0.2 microsegundos. Por lo tanto la región útil de conteo se incrementa en un orden de 10^6 cps.

El funcionamiento del contador proporcional es algo diferente al contador Geiger. En un contador Geiger el voltaje de operación es muy alto, mientras que, con el bajo voltaje usado en el contador proporcional, la ionización no se extiende a lo largo del alambre y el tamaño del pulso es proporcional al número de ionizaciones iniciales causadas por un solo quantum de rayos X. El número de ionizaciones iniciales dependen de la energía del quantum y del recorrido

que siga.

Contador de cetelleo.

El contador de cetelleo consiste de un block cristalino de talio yoduro de sodio activado. La quanta de rayos X absorbida en el block cristalino produce pulsos visibles de luz para ser eimitidos por los átomos del cristal y detectados por el fotomultiplicador. El número de pulsos luminosos generados dependen de la energía del quantum de rayos X, de tal manera, que este tipo de detector es también contador proporcional, el tiempo muerto es muy pequeño y altas velocidades de conteo pueden ser empleadas. El número de fotones luminosos - visibles emitidos por la absorción de un quantum de rayos X es más - grande que el número de ionizaciones para gas en un contador proporcional, pero menos de 10% de los fotones luminosos que alcanzan al - fotomultiplicador producen la emisión de un electrón desde la fotosu - perficie. Así el número de electrones generados en el fotomultiplica - dor para un quantum de rayos X dado es de hecho menor que el número de ionizaciones producidas en el gas del contador proporcional.

Ventajas relativas de los tres tipos de detectores.

Velocidad de conteo. Las velocidades de conteo útiles con los de - tectores proporcional y de cetelleo son del orden de 10,000 cps o -- más altas comparadas con 1,000cps o menos del contador Geiger. Así - ellos son más útiles para un registro automático semicuantitativo de un espectro completo en donde se producen líneas tanto débiles como - fuertes.

Amplitud de pulso. La amplitud de pulso con contadores proporcional y de centelleo es proporcional a la energía del quantum de rayos X. La distribución de amplitudes es de 2 a tres veces más amplia en los contadores de centelleo y proporcional, de tal manera, que la resolución de las longitudes de onda vecinas es más pobre en los contadores de centelleo. Los circuitos de discriminación de amplitud de pulso no están convenientemente adaptados al registro automático del espectro debido a que las amplitudes de pulso de varios elementos no están relacionados linealmente a los ángulos de Bragg para los mismos elementos, además el voltaje aceptado por el circuito de discriminación deberá estar constantemente ajustado de un modo no lineal con los cambios de ángulo. En los contadores Geiger la amplitud de pulso es independiente de la energía de los rayos X.

Sensibilidad de longitud de onda. La sensibilidad de los contadores Geiger y proporcional depende de la absorción del gas de relleno en general, estos detectores son más sensitivos alrededor del rango de $0.5 - 3.0 \text{ \AA}$. Usando una delgada ventana de mylar y circulando el gas de conteo a través del detector continuamente, la sensibilidad se extiende hasta 10 \AA . Los detectores de centelleo tienen una sensibilidad teórica de casi 100% para todas las longitudes de onda de los rayos X, para un rango de 2 \AA o menores casi alcanzan sensibilidad teórica. Para longitudes de onda mayores están limitados debido a la naturaleza higroscópica del NaI que es el θ cristal más comúnmente usado. Para proteger al cristal de la humedad, es necesario cubrirlo con una capa que generalmente absorbe más a los rayos X poco-

penetrantes que las ventanas de los detectores llenos con gas. A medida que el voltaje de operación de los tubos de rayos X se acerca a 100kV generandose rayos X de longitudes de onda cortas, el contador de centelleo será más importante debido a que los detectores llenos con gas tienen una sensibilidad baja arriba de 0.5\AA .

COLIMADORES TIPO TUBULAR Y DE HOJA

Los colimadores generalmente están formados de hojas paralelas - o por un conjunto de tubos empacados como se mostró en la figura 11. Por medio de los tubos la divergencia es limitada en ambas direcciones. Una comparación de los 2 tipos de colimadores se muestra en la figura 18. Para cada lugar sobre el cristal el ángulo de Bragg se satisface para un cono de semiángulo $90^\circ - \theta$. Aunque la divergencia permitida en el plano del espectrómetro es la misma para cualquier tipo de colimador, la divergencia en el plano perpendicular al plano del espectrómetro es mucho mayor en el sistema de hojas. Esta divergencia perpendicular relacionada a h_1 , el diámetro de los tubos, y a h_2 la altura de las hojas. Para valores típicos de $h_1 = 1/16\text{in}$ y $h_2 = 3/4\text{in}$, el incremento en divergencia usando hojas es cerca de 12 veces, con su correspondiente aumento en intensidad. La ventaja de las hojas disminuye a medida que θ se aproxima a 90° debido a que no toda la radiación divergente perpendicular satisface el ángulo de Bragg para difracción en el mismo conjunto de cristales como se muestra en la figura 19.



Figura 18

El cono idealizado de difracción está limitado por el segmento h_1 para un columnador tubular, o a h_2 para un columnador del tipo de hoja.

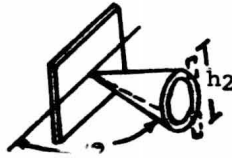


Figura 19

A ángulo θ grandes, solo una pequeña parte de la radiación en el cono de difracción pasará por un columnador tipo de hoja, el tipo de hoja tiene mayores ventajas sobre el tipo tubular.

La línea punteada representa la altura y separación de las hojas y se ve que corta solo un pequeño arco del cono de difracción. Para $\theta = 80^\circ$, no más del 10% de la divergencia perpendicular es efectiva, y casi toda la ventaja de las hojas se pierde. Además de la pérdida de intensidad a altos valores de θ , la línea es amplia y asimétrica con un colimador de hoja debido a la difracción tardía de la radiación más divergente.

Un tipo diferente de problema se deriva de pequeños valores de -

θ . A medida que θ' disminuye, el cristal no es lo suficientemente grande para interceptar toda la radiación que está emergiendo del colimador. Si el ancho total del colimador es b , la longitud del cristal l , requerida para interceptar todo el haz se observa que es $l = b/\text{sen } \theta$. Para $b = 1\text{in}$ y $l = 3\text{in}$, el valor limitante de θ para una intercepción completa es de 19.4° , la intensidad caerá para valores pequeños de θ . No es práctico incrementar la longitud del cristal más allá de 4in y un valor correspondiente de $\theta = 145^\circ$. Es más ventajoso usar un cristal plano delgado en la transmisión para valores bajos de θ . Un cristal de LiF con su coeficiente de absorción bajo tiene un grueso óptimo en la transmisión de 3mm para la radiación $\text{MoK}\alpha$.

ANÁLISIS CUANTITATIVO POR COMPARACIÓN DE PATRONES.

USO DE MUESTRAS ANALIZADAS COMO PATRON.

En general la variación de intensidad contra composición para un elemento en una matriz no es una línea recta sino más bien una línea curva como se muestra en la figura 20. La curva a, representa un elemento pesado en una matriz ligera. Debido a la baja absorción de la matriz la intensidad aumenta rápidamente en un principio y se mantiene hasta el valor de 100%. Las curvas b y c son los tipos más comunes, en la curva b, la absorción de la matriz es ligeramente menor que la absorción del elemento deseado; la curva c, es ligeramente mayor que la absorción propia.

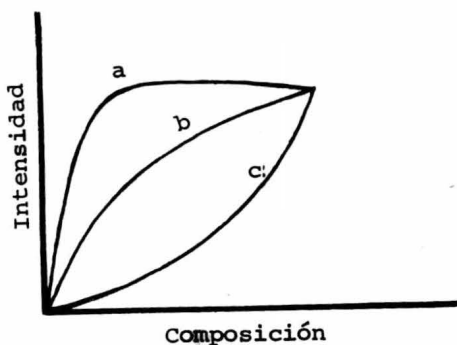


Figura 20

Las tres curvas de la figura 20 pueden representar la familia de curvas de calibración de un elemento particular en un rango de materiales de matriz.

No siempre es necesario graficar las curvas enteras como en la figura 20. Algunos patrones de composiciones poco conocidas se usan para obtener una sección corta de la curva, o solamente se usan -- dos patrones que den dos puntos y se supone una relación lineal entre los dos puntos.

En trabajos prácticos, la comparación con patrones puede ser hecha de varias maneras dependiendo de la naturaleza de la muestra y número de elementos que se van a determinar. En la industria del acero por ejemplo, el productor tendrá varias aleaciones cada una -- con un rango limitado de composición. La investigación más simple es tener un patrón analizado para cada tipo de aleación y compararlo con las intensidades de rayos X de cada elemento en un conjunto-

representativo de muestras. Una relación lineal de intensidad contra composición entre los patrones y las incógnitas será generalmente suficiente. Esto es, si 18% de cromo en un patrón producen - - - 15,000 cps, una medida de 15,250 cps en la muestra desconocida significa que contiene 18.3% de cromo. La desviación estandar dependerá del número total de cuentas, requiriéndose un trabajo muy cuidadoso si la desviación estandar se va a reducir a menos del 0.2% de la cantidad presente. En algunos casos, es aconsejable tener 2 patrones analizados que representen los límites nominales de la composición deseada en la aleación.

Para otro tipo de materiales como la gasolina donde el contenido de plomo o bromo puede variar sobre un rango de 2 a 3 veces el valor promedio, será mejor dibujar una curva de calibración a partir de patrones preparados en el laboratorio y después comparar las intensidades medidas con la curva de calibración para obtener la composición. Cuando dos o más elementos varían independientemente sobre un rango y se sabe que se afectan uno con otro por absorción, será necesario preparar una familia de curvas de calibración para varios valores de composición de uno de los elementos.

USO DE PATRONES INTERNOS

En otros tipos de muestras como los minerales, los elementos de interés se presentan en una variedad de materiales de matriz. La comparación de patrones o curvas de calibración se requerirá para cada tipo de matriz pero esto no es posible si el número de materiales de matriz es demasiado grande. Tal situación nos lleva al uso -

de patrones internos, esto es, otros elementos que son agregados a la muestra en cantidades conocidas. Existen varios requerimientos y limitaciones en el uso de patrones internos:

1.- Los patrones internos son más útiles en la medida de elementos que están presentes con una composición que no pase de 10% aunque pueden ser usados para mayores concentraciones en algunas ocasiones. La razón de límite nominal del 10%, es que el patrón interno debe ser agregado casi en la misma cantidad que el elemento que se va a determinar. Cuando más del 10% se agrega, se puede alterar la matriz efectiva e introducir errores en la determinación.

2.- El elemento de patrón interno debe ser cercano al elemento deseado en número atómico sujetándose a ciertas limitaciones.

Si Z es el número atómico del elemento que se va a determinar, los elementos con $Z \pm 1$ tendrán casi los mismos coeficientes de absorción con respecto a la matriz. Así una medida de la intensidad dada corresponderá a la misma composición del elemento del patrón y el elemento deseado. Se deben de tener algunas precauciones en agregar patrones de 2 a 3 números atómicos de diferencia del elemento deseado, debido a la posibilidad de absorción selectiva entre el patrón y el elemento deseado. Por ejemplo, el rodio no es un patrón útil para el molibdeno porque la radiación RhK_{α} excita al molibdeno fuertemente. Por otro lado, el ytrio no es un patrón útil porque absorbe la radiación MoK_{α} fuertemente.

3.- Quizá más importante, es que el patrón interno debe estar homogéneo en la muestra. Esto puede resultar difícil en algunos casos-

o bien imposible de llevarse a cabo si el tamaño de la partícula es importante y no puede ser reducida lo suficiente por molienda.

VARIACION DE LA INTENSIDAD CONTRA LA COMPOSICION

Para el análisis cuantitativo, es necesario relacionar la intensidad medida de cada línea con su valor propio de composición en -- por ciento en una muestra particular. Aunque la relación entre in-- tensidad y composición es más lineal en espectroscopía de rayos X - que en espectroscopía de emisión, no es lo suficientemente lineal - para un análisis cuantitativo directo. La intensidad relativa de - las diferentes líneas en el espectro de una muestra será, por su--- puesto dependiente de otros factores tales como; voltaje del tubo - de rayos X, geometría del espectrómetro, selección del cristal ana- lizador, etc. El más importante de considerarse aquí, y de hecho, - el factor controlante o limitante en todos los análisis cuantitati- vos prácticos es el efecto de matriz que varía para cada composi--- ción y que debe ser corregida por computación o por el uso de patro- nes de calibración o una combinación de ambos. El efecto de matriz- como se usa en este caso incluye tanto la absorción como mejoría. - La absorción se efectúa porque los rayos X característicos son gene- rados sobre y bajo la superficie de la muestra, tanto los rayos X - característicos como los primarios pasan a través de cantidades ca- da vez mayores del material de la matriz a medida que van penetran- do en la muestra. La ecuación para pérdida de intensidad por absor- ción para una longitud de onda particular λ , es

$$I_{\lambda} = I_0 \exp(-\mu \rho x)$$

para una longitud recorrida, x , densidad ρ , y coeficiente de absorción de masa μ ; I_0 es la intensidad incidente e I_{λ} la intensidad transmitida.

El mejoramiento ocurre cuando las líneas fluorescentes características de algunos elementos de la matriz actúan para excitar el espectro característico del elemento buscado.

APLICACIONES

Como herramienta analítica el valor de la espectroscopía por fluorescencia de rayos X depende de los problemas prácticos para los cuales será usado. Estas aplicaciones prácticas pueden dividirse en grupos de acuerdo al estado físico de la muestra, al rango de la longitud de onda de los rayos X y de acuerdo a las concentraciones de los elementos.

Se pueden considerar 12 grupos: 1.- aleaciones; 2.- minerales y menas; 3.- polvos; 4.- vidrio y cerámica; 5.- líquidos; 6.- revestimientos metálicos; 7.- muestras heterogeneas; 8.- bajas concentraciones; 9.- cantidad total limitada; 10.- elementos ligeros; 11.- sistemas dinámicos; y 12.- control de procesos continuos. Naturalmente existen sobreposición de algunos grupos y algunas muestras caerán dentro de varios grupos.

La preparación de la muestra y la interpretación de los datos son tan importantes como un buen equipo para la aplicación exitosa de los métodos de los rayos X. La forma y tamaño de la muestra dependen

derá del equipo particular usado siendo posibles muchas variaciones. A no ser que el problema esté específicamente relacionado con una muestra limitada, la muestra deberá tener un grueso efectivo, esto es, deberá ser suficientemente gruesa para que cualquier aumento de grosor no de como resultado una aumento en la intensidad de los rayos X emitidos. En general, si la muestra es del orden de 1/8 de un centímetro de grueso, será considerada infinitamente gruesa.

METALES Y ALEACIONES. ALEACIONES DE ACERO.

Los aceros de varios tipos están entre las aleaciones más importantes y comunmente usadas. Aleaciones de alta temperatura, y no solamente aceros (ya que el fierro puede ser un constituyente minoritario), contienen muchos de los mismos elementos como son el níquel, bromo, manganeso, cobalto, vanadio y molibdeno, a las cuales se les pueden aplicar las mismas técnicas.

Los contadores Geiger llenos de argón y los proporcionales son útiles para la medida de todos los elementos anteriormente mencionados con excepción del molibdeno; los detectores llenos de kriptón son más útiles para el molibdeno y también para el niobio si éste se encuentra presente. Las velocidades de conteo ya sea con arreglo de cristal plano o curvo son del orden de 1000 cps para cada 1% de composición, estas composiciones en el rango de 1% al 100% pueden ser fácilmente determinadas a aproximadamente 0.5% de la cantidad presente para intervalos de conteo de un minuto. Este coeficiente de variación del orden de 0.5 a 1% es un límite práctico de precisión aunque

las velocidades de conteo indiquen una precisión mayor. Esto es debido a que la composición varía de una muestra a otra, cuando hay diferencias en la textura de la superficie, en la homogeneidad, etc.

Las muestras son preparadas primero cortándolas al tamaño adecuado y después puliendo la superficie con papel esmeril No. 00, el análisis cuantitativo es generalmente acompañado de curvas de calibración preparadas a partir de patrones conocidos.

MINERALES Y MENAS

Los minerales y menas pueden ser examinados como sólidos o bien como polvos. Dos dificultades ocurren en esta aplicación: 1) la matriz en la cual los elementos de interés deben ser medidos varía grandemente en composición y por lo tanto en su efecto de las relaciones intensidad vs composición; 2) el material es a veces heterogeneo, requiriéndose el análisis de pequeñas áreas o vetas con un rango que va desde algunas micras hasta algunos milímetros. Un medio de reducir el efecto de la matriz es el uso de patrones internos.

POLVOS

Las muestras en polvo incluyen pigmentos, abrasivos, polvos, etc. La precisión es similar a la de las aleaciones para elementos que tengan el mismo rango de longitud de onda. A menudo los elementos de interés se presentan como óxidos, sulfuros, etc., y es necesario calibrar la intensidad con patrones internos o externos. Es necesaria la molienda para reducir el tamaño de partícula y es conveniente compactar la muestra en un aglomerado con o sin amalgamador en -

una pequeña prensa hidráulica con suficiente presión. El comprimido reduce las variaciones de intensidad global de una muestra a otra, - por supuesto, los patrones de comparación deben ser preparados de - la misma manera que el problema.

La dilución y mezcla del polvo con materiales inertes tiende a romper los aglomerados en las muestras, otras veces, la conversión a óxidos hace posible moler y mezclar los elementos metálicos más - homogéneamente. Para compactar la muestra el elemento inerte más co - munmente empleado es el borax.

VIDRIO Y CERAMICA

En el vidrio y la cerámica en análisis cuantitativo no se aplica mucho para los constituyentes principales, más bien, el problema es determinar las impurezas o componentes con bajas concentraciones. En el vidrio, estas bajas concentraciones son importantes para de-- terminar el color y propiedades de transmisión, y algunas veces so- lo un análisis semicuantitativo se requiere.

LIQUIDOS

Una de las principales aplicaciones del análisis de rayos X en líquidos es la determinación de plomo y bromo en la gasolina de a-- viación, ya que cuando se almacena por un período indefinido de - - tiempo el plomo se precipita reduciendo el octanaje.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

CARACTERISTICAS DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X

El aparato de rayos usado fué de la marca Phillips Norelco modelo 120 A6, que se encuentra en el Instituto de Geología de la U.N.A.M., y que consta de las siguiente unidades:

- 1.- Unidad generadora de rayos X.
- 2.- Unidad de fluorescencia.
- 3.- Unidad registradora.
- 4.- Unidad de difracción.

UNIDAD GENERADORA DE RAYOS X

La unidad generadora de rayos X está constituida por una fuente de alto voltaje de corriente directa y un tubo de rayos X que puede cambiarse por otro para tener diferente anticátodo (Cu, Mo, W, Cr).- Para obtener los electrones que van a ser acelerados y que chocarán con el anticátodo, el tubo usa un filamento de wolframio (W) que es calentado con una pequeña corriente eléctrica. El tubo de rayos X es tá provisto de una ventana de berilio delgada por donde salen los ra yo s X con una pérdida despreciable de intensidad, esta unidad tam--- bién consta de un sistema de enfriamiento para evitar que el anticá--- todo se funda.

UNIDAD DE FLUORESCENCIA

La unidad de fluorescencia consta de:

- a) Portamuestras.
- b) Geniómetro.

c) Cristal analizador.

d) Sistema de vacío.

a) El portamuestras es un cilindro hueco de 1.65 cm. de radio y 3.4 cm. de altura en donde la muestra se puede colocar haciendo una pastilla por presión o colocando como fondo del portamuestra una película de Mylar. La muestra es girada durante la operación para que presente una superficie al impacto de los rayos X en lugar de un solo punto.

b) El goniómetro es un dispositivo mecánico de alta precisión, en el cual un brazo portador de un contador de centelleo gira alrededor de un círculo graduado en cuyo centro está el cristal analizador que gira un ángulo (θ). El brazo del detector gira un ángulo $--$ (2θ), de manera tal que se siga manteniendo la relación de Bragg.

c) Los cristales analizadores que posee la unidad usada son: -- cuarzo, cloruro de sodio, fluoruro de litio, yeso y EDTA.

d) El vacío se logra mediante el uso de una bomba rotatoria que logra un vacío de 300 a 400 mm de Hg.

UNIDAD REGISTRADORA

Está constituida por un preamplificador, un amplificador y un escalímetro, que permiten registrar pulsos o cuentas durante el intervalo de tiempo que se desee, o medir el tiempo que se tarda en registrar un número deseado de pulsos.

UNIDAD DE DIFRACCION

Para llevar a cabo la experiencia no se empleó la unidad de difracción, por lo que no se describe en el presente trabajo.

TRABAJO EXPERIMENTAL

El método usado para la experiencia fué el de patrón interno. El patrón interno y la matriz se escogieron de acuerdo a la posición -- del cobalto con respecto a los demás elementos en la tabla periódica, al estado físico que posean los elementos vecinos al cobalto y a la factibilidad de obtenerlos. Para esta experiencia se seleccionó al fierro como matriz y al níquel como patrón interno, estos elementos fueron adquiridos químicamente puros y en forma de polvo para facilitar el mezclado al que se someterían posteriormente los tres elementos. Como elemento aglutinante se empleó el borax para favorecer la dureza de la muestra.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Con el Ni, Co, Fe y borax se elaboraron muestras patrón en forma de pastillas, los pasos seguidos se mencionan a continuación:

1.- Se mezclaron todos los elementos hasta obtener una muestra homogénea, el mezclado se hizo manualmente debido a que se carecía -- del equipo adecuado para mezclar mecánicamente.

2.- Se depositó la mezcla en el portamuestra y se le aplicó una presión de $10,000 \text{ lb/in}^2$ para obtener la muestra en forma de pastilla.

3.- Se colocaron las muestras inmediatamente después de prensar--

las en el aparato de rayos X.

Tabla 4. COMPOSICION DE LAS MUESTRAS

Peso total de cada muestra = 10g.

No. Muestra	% Co	% Ni	% Fe
1	2.0	10.0	88.0
2	3.0	10.0	87.0
3	4.0	10.0	86.0
4	5.0	10.0	85.0
5	5.5	10.0	84.5
6	6.0	10.0	84.0
7	6.5	10.0	83.5
8	7.0	10.0	83.0
9	8.0	10.0	82.0
10	9.0	10.0	81.0
11	9.5	10.0	80.5
12	10.0	10.0	80.0
13	10.5	10.0	79.5
14	11.0	10.0	79.0
15	12.0	10.0	78.0
16	12.5	10.0	77.5
17	13.0	10.0	77.0
18	13.5	10.0	76.5

DETERMINACION DEL ANGULO 2θ PARA CADA ELEMENTO

Debido a que un sistema de engranes rige el movimiento del detector, éste suele descalibrarse cuando tiene tiempo de no usarse y por lo tanto ocasionar errores sistemáticos en las lecturas.

De lo anterior concluimos que es necesario comprobar el valor -- del ángulo 2θ para cada elemento de la muestra patrón, dichos ángulos se encuentran tabulados en las Tablas de Conversión de la Philips Electronics.

Se escogió una muestra patrón con un contenido representativo de los elementos en todas las muestras con el fin de obtener un tiempo-

de conteo promedio, así como un voltaje de excitación al cual todas las muestras pudieran leerse. La muestra empleada para hacer las -- lecturas apropiadas fue la número 10.

La lectura de los ángulos se efectuó corriendo la muestra número 10 a ángulos cercanos ya sea superiores o inferiores a los valores de los ángulos 2 θ tabulados en las tablas antes mencionadas.

Las lecturas obtenidas fueron:

COBALTO		NIQUEL	
Angulo($^{\circ}$)	Tiempo(seg)	Angulo($^{\circ}$)	Tiempo(seg)
52.60	30.17	48.57	32.00
52.61	30.15	48.58	32.10
52.62	25.99	48.59	31.90
52.63	25.85	48.60	31.00
52.64	25.20	48.61	31.30
52.65	24.85	48.62	31.50
52.66	24.75	48.63	31.60
52.67	24.45	48.64	31.70
52.68	24.90	48.65	31.80
52.69	25.00	48.66	31.90
52.70	25.35	48.67	32.30

FIERRO	
Angulo($^{\circ}$)	Tiempo(seg)
57.38	4.28
57.39	4.25
57.40	4.20
57.41	4.17
57.42	4.20
57.43	4.22
57.44	4.25
57.45	4.27
57.46	4.33
57.47	4.35
57.48	4.43

Elemento	Angulo 2 θ teórico	Angulo 2 θ práctico	Diferencia(%)
Co	52.74	52.67	0.132
Fe	57.45	57.41	0.071
Ni	48.61	48.60	0.020

El voltaje de excitación más útil para los ángulos anteriores -
fué: 20kV y 10 mA. .

El siguiente paso consistió en determinar el tiempo de conteo pa
ra cada elemento en cada una de las muestras, empleando el ángulo -
20 práctico obtenido en el paso anterior.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- a) El generador de voltaje se trabajó a 20 kV y 10 mA.
- b) El medidor de radiación fué un contador de centelleo que tra
bajó a 880 volts.
- c) El anticátodo del tubo de rayos X fué de molibdeno y la ven-
tana de berilio.
- d) El cristal analizador empleado fué de fluoruro de litio (LiF)
- e) Número de cuentas fijado, 25 600.

Las lecturas de tiempo obtenidas para cada uno de los elementos
que contiene cada una de las muestras patrón se encuentran en la ta
bla 5.

Tabla 5

No. Muestra	% Co (peso)	θ Co (seg)	θ Ni (seg)
1	2.0	118.36	25.0
2	3.0	89.18	32.8
3	4.0	66.20	21.4
4	5.0	52.27	23.4
5	5.5	45.36	23.3
6	6.0	37.48	23.0
7	6.5	33.51	19.8
8	7.0	36.57	27.4
9	8.0	30.20	27.6
10	9.0	26.08	21.2
11	9.5	24.25	22.2
12	10.0	25.03	29.0

Continuación Tabla 5.

No. Muestra	% Co (peso)	θ Co (seg)	θ Ni (seg)
13	10.5	24.39	30.4
14	11.0	22.34	25.6
15	12.0	21.53	25.5
16	12.5	20.46	25.0
17	13.0	19.75	24.8
18	13.5	20.82	21.8

Debido a que el níquel fué una cantidad constante en todas las muestras patrón (1 g) los valores de tiempo se esperaban fueran -- constantes también, pero hubo ciertas variaciones en las lecturas -- ya que existe una pequeña dispersión de los rayos X, y algunas muestras tal vez no estaban completamente homogéneas, por lo tanto fué necesario obtener los valores de ruido de fondo para cada una de -- las muestras.

Aproximadamente la mitad de la intensidad del ruido de fondo es causada por la radiación primaria dispersada por la muestra, la otra mitad es causada principalmente por la dispersión de la radiación fluorescente del cristal analizador, en general la intensidad total del ruido de fondo no afecta grandemente un análisis por -- fluorescencia de rayos X; de hecho, el ruido de fondo en el espectro fluorescente es muy bajo comparado con el espectro primario.

Se calculó el ruido de fondo para cada muestra de la siguiente manera:

a) Se determinó el elemento anterior (Mn) y posterior (Cu) a -- a los tres elementos (Fe, Co, Ni) que componen cada una de las muestras.

b) Por medio de las tablas de conversión se determinó en ángulo 2θ para el manganeso y el cobre.

c) Usando las mismas condiciones de operación que para las muestras patrón se determinó el tiempo de conteo para cada muestra.

d) Se calculó un promedio para las dos lecturas de cada muestra, y este valor se convirtió a cuentas por segundo.

e) El valor de tiempo de conteo para Co de la tabla 5 se convirtió a cuentas por segundo, y a este valor se le restó su correspondiente ruido de fondo obtenido en el inciso d.

f) Los valores de Co en cuentas/segundo ya restados de su ruido de fondo se transformaron a segundos para poder construir la curva de calibración. La tabla 6 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 6

No. Muestra	θ Co (c/seg)	Ruido de fondo	θ Co c/seg	θ Co (seg)
	1	c/seg 2	1-2	
1	216.28	14.71	201.57	127.0
2	287.03	13.23	273.80	93.5
3	386.67	15.65	371.00	69.0
4	489.72	15.65	474.07	54.0
5	564.33	17.33	547.00	46.8
6	628.94	12.08	616.86	41.5
7	763.95	14.11	748.53	34.2
8	699.91	15.42	684.49	37.4
9	847.70	16.54	831.16	30.8
10	981.23	15.20	966.03	26.5
11	1055.66	15.01	1040.65	24.6
12	1022.77	14.90	1007.87	25.4
13	1049.41	17.16	1032.25	24.8
14	1145.62	12.88	1132.74	22.6
15	1188.70	14.39	1174.31	21.8
16	1250.62	13.91	1236.71	20.7
17	1295.82	15.82	1280.00	20.0
18	1229.57	16.30	1213.27	21.1

CURVA DE CALIBRACION PARA COBALTO

Graficando todos los valores de concentración de cobalto vs. tiempo de cobalto mostrados en la tabla 6 se construyó la curva de calibración.

Por medio de la curva de calibración es posible determinar que tanto contenido de cobalto tiene una muestra industrial en la cual esta cantidad se ignora. El único tratamiento que se les tuvo que dar a las muestras industriales fue el cortarlas de un tamaño adecuado y pulir la superficie que iba a estar expuesta a la radiación, posteriormente se introdujeron al aparato de rayos X una a una, y se leyo el valor de tiempo para cada elemento utilizando el ángulo adecuado.

La curva de calibración se construyó con concentraciones de cobalto de 2.0 a 13.5% ya que los aceros para herramientas poseen generalmente un contenido máximo de cobalto de 12% y un mínimo de 2.0%. Las lecturas de los tiempos para las muestras industriales fueron las siguientes:

ACERO M-19

Tipo	θ Co(seg)
6034	66.0
6036	67.0
6041	67.5
6056	65.2

ACERO M-33

Tipo	θ Co(seg)
1	29.0
2	37.8
3	25.0

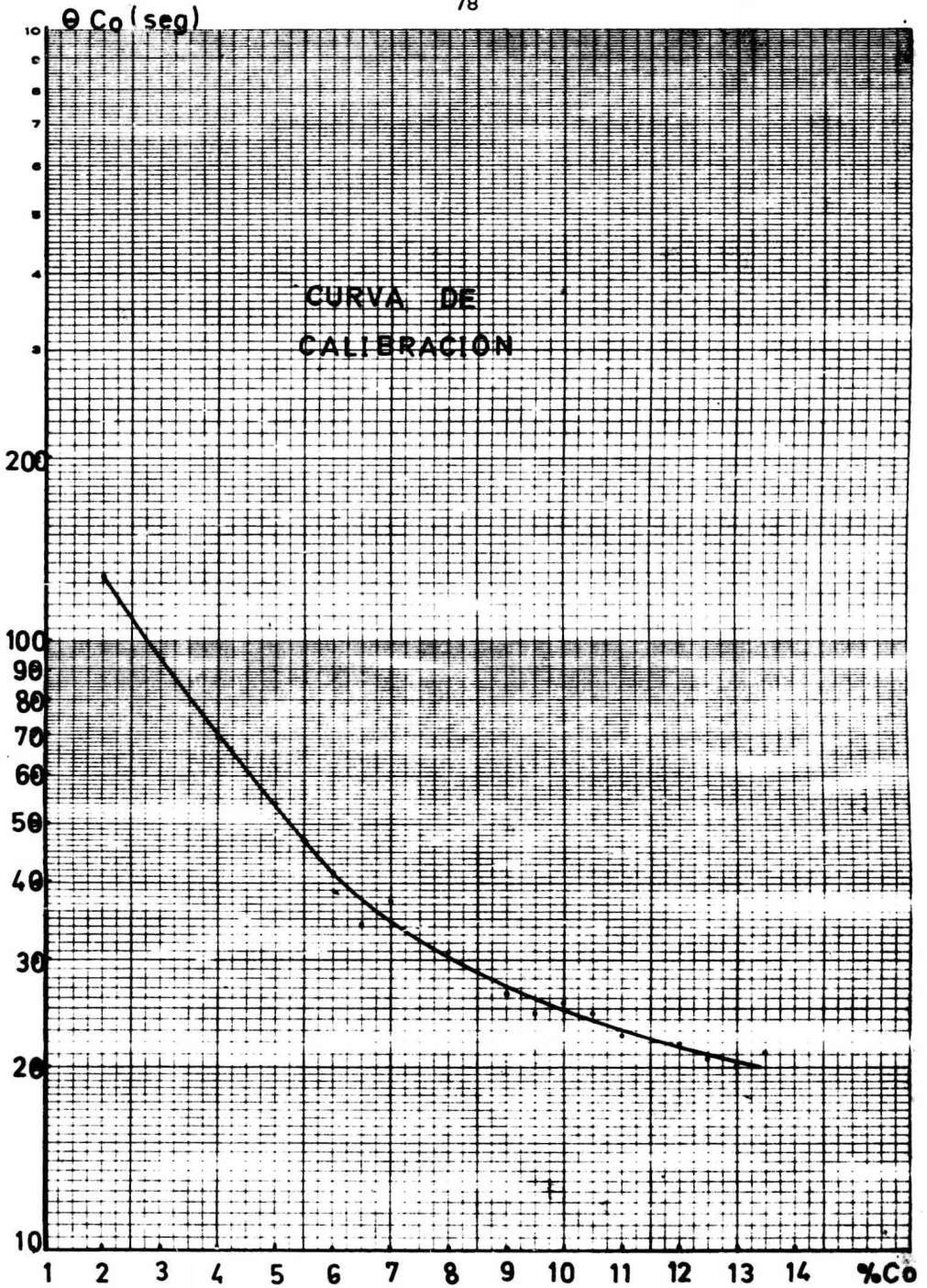
Con los tiempos para el cobalto leídos tanto para el acero H-19 como para el acero M-33 se buscó en la curva de calibración a que - concentraciones correspondían esos tiempos, los resultados fueron - los siguientes:

ACERO H-19

Tipo	θ Co (seg)	% Co (curva de calibración)	% Co (dado por el fabricante)	% Error
6034	66.0	4.15	4.22	1.68
6036	67.0	4.12	4.15	0.73
6041	67.5	4.10	4.09	0.24
6056	65.2	4.20	4.25	1.19

ACERO M-33

1	29.0	8.20	8.25	0.609
2	37.8	6.40	6.50	1.560
3	25.0	9.70	9.85	1.540





CONCLUSIONES

La exactitud proporcionada por la fluorescencia de rayos X en los análisis cuantitativos sobre otros métodos como el químico y el óptico, la hacen una herramienta de gran utilidad para todas las actividades que necesitan un rango de control de calidad limitado.

Del trabajo experimental se concluyó lo siguiente:

VENTAJAS

Se pueden analizar cantidades de muestra extremadamente pequeñas con un área de hasta una micra cuadrada; se pueden analizar elementos que por otros métodos sería muy difícil de hacer, como son tierras raras, platino, etc. No hay necesidad de separar el elemento a analizar, ahorrándose mucho tiempo; el material que debe analizarse puede tener cualquier forma física; el espectro de rayos X, especialmente para las emisiones K, es mucho más simple que el espectro óptico; existe una absoluta independencia entre el espectro de rayos X y las condiciones de excitación.

DESVENTAJAS

No se puede emplear el método de fluorescencia de rayos X para elementos igual o más ligeros que el aluminio; es muy elevado el costo del equipo; existe la necesidad de seleccionar un voltaje apropiado; cuando se sobreponen varias líneas de emisión es muy difícil separarlas.

El error presente en la experiencia se debió a un homogeneizado inadecuado, a que el voltaje en la línea no se mantuvo constante y-

a una pequeña dispersión de los rayos X. A pesar de las condiciones adversas mencionadas anteriormente el error máximo que se tuvo fué - de 1.68%, error que está dentro de un rango práctico bastante aceptable con la ventaja de que el análisis se hizo en menor tiempo y con mayor facilidad que un análisis químico u óptico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Birks, L.: Spectrochemistry, Nueva York, Interscience Publishers, 1959.
- 2.- Clark, L. G.: Applied X-Rays, 3a. Ed., Mc Graw-Hill Company, Nueva York, 1940.
- 3.- Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 2a. Ed., John-Willey & Sons Inc., vol. XVIII. y, vol. V.
- 4.- Mc Gannon, E. H.: United States Steel, the Making, Shaping and - Treating of Steel, 9a. Ed., Herbick & Held, Pittsburgh, Pennsylvania, 1970.
- 5.- Oldenberg, O.; Holladay, W.: Introduction to Atomic and Nuclear-Physics, 4a. Ed., Mc Graw Hill Book C., Nueva York, 1967.
- 6.- Semat, H., Física Atómica y Nuclear, Madrid, Aguilar, 1959.
- 7.- Young, S.R.: Cobalt. Its Chemistry, Metallurgy and Uses, Rein---hild Publishing Corporation, Nueva York, 1960.