

29-VI-79

17⁰⁰ hrs

ESTEMA DE BIBLIOTECAS
Instituto de Investigación de Zonas
Desérticas. UASLP

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



EX-LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U. A. S. L. P.

**CONTROL QUIMICO PARA LA FABRICACION DE ACEROS AL
CARBONO EN HORNOS ELECTRICOS**

TRABAJO RECEPCIONAL

Que para obtener el Título de :

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

MA. FELIX RODRIGUEZ OLVERA

Con cariño y agradecimiento a mis papás

Cándido Rodríguez Medina

Ma. Elena Olvera de Rodríguez

a mis hermanos

Ma. Elena y Fernando

Lucía y David

Ma. Teresa y Jaime

Nancy

Cary

Pablo

Por todo su apoyo, que me sostuvo a lo
largo de mi carrera.

A mi asesor

Ing. Luis Ramírez Gama

con mi agradecimiento
por haber tomado como propio
mi afán en este trabajo.

Con respeto y agradecimiento
a mis maestros, en especial
a la Srta. Q.I.M.C. Mary E.
Nolan Ramírez.

Con afecto
a mis compañeros y amigos

Mi reconocimiento amplio y sincero
para la empresa Aceros Nacionales, S. A.
en cuyas instalaciones realicé este trabajo

C O N T E N I D O

CAPITULO	I	INTRODUCCION	1
CAPITULO	II	PROCESO DE FABRICACION	7
CAPITULO	III	CONTROL QUIMICO EN MATERIAS PRIMAS	14
CAPITULO	IV	CONTROL QUIMICO DEL PROCESO	28
CAPITULO	V	CONTROL QUIMICO DEL PRODUCTO	53
CAPITULO	VI	INSTRUMENTACION	61
		CONCLUSIONES	72
CAPITULO	VII	BIBLIOGRAFIA	74

I

INTRODUCCION

I.- Definición¹.- En este capítulo empezaremos por definir - que es el acero. Se da el nombre de acero a toda - aleación de Hierro-Carbono forjable.

II.- Clasificación General de Aceros⁹.- Los aceros se clasifican en:

A.- Aceros Aleados

B.- Aceros al Carbono

A.- Aceros Aleados.- Los aceros aleados pueden ser de baja y alta aleación. Los primeros contienen los - elementos de aleación (Cr, Cu, Ni) pero en cantidades espe- cíficas. Los aceros de alta aleación son los siguientes:

- 1.- Aceros al Cromo
- 2.- Aceros al Manganeso
- 3.- Aceros al Molibdeno
- 4.- Aceros al Silicio
- 5.- Aceros al Cobalto
- 6.- Aceros al Tungsteno
- 7.- Aceros al Titanio
- 8.- Aceros al Níquel
- 9.- Aceros Inoxidables *

B.- Aceros al Carbono¹.- Estos se clasifican - desde diferentes puntos de vista.

*.- Dentro de los Aceros Inoxidables se encuentran los ace- ros al Cr, Co y Ni, aunque comunmente se conoce como inoxi- dable el acero alto Cr-Ni.

- 1.- Por su método de fabricación
- 2.- Por sus características mecánicas

1.- De acuerdo al proceso empleado en su producción los Aceros al Carbono se clasifican en cuatro grupos:

- a) Aceros Fabricados en Convertidor Dessemer.
- b) Aceros Fabricados en Convertidor BOF
- c) Aceros Fabricados en Hornos Martin Siemens.
- d) Aceros Fabricados en Hornos Eléctricos.

Para la mayoría de los usos, los Aceros Dessemer se consideran de menor calidad que los Siemens y éstos inferiores a los aceros fabricados en hornos eléctricos.

2.- De acuerdo a sus características mecánicas, se establece una serie de grupos de aceros ordenados por su resistencia, lo cual sirve para que el consumidor pueda hacer fácilmente la elección de acuerdo a sus necesidades. Los hay desde una resistencia de 30Kg/mm^2 , 35Kg/mm^2 , 40Kg/mm^2 hasta 95Kg/mm^2 .

3.- Composición de los Aceros al Carbono. Los Aceros al Carbono contienen principalmente: Carbono, Azufre, Manganeso, Fósforo y Silicio. Además de estos elementos siempre contienen pequeños porcentajes de Cromo, Cobre, Níquel, Estaño, Aluminio y Molibdeno como elementos residuales.

Estos elementos van combinados de acuerdo a -

ciertas especificaciones establecidas por dos organizaciones mundialmente conocidas.

AISI.- American Iron and Steel Institute

SAE.- Society of Automotive Engineers Inc.

Dichas organizaciones los clasifican⁶ desde la calidad 1005 a la calidad 1095 con una norma para cada calidad.

Calidad	% C	% Mn	% P max	% S max
1005	.06	.35	.040	.050
1017	.15-.20	.30-.60	.040	.050
1035	.32-.38	.60-.90	.040	.050
1055	.50-.60	.60-.90	.040	.050
1070	.65-.75	.60-.90	.040	.050
1095	.90-1.03	.30-.50	.040	.050

Los elementos residuales deberán estar -- presentes en la menor cantidad posible.

4.- Influencia que ejerce cada uno de los Componentes¹.

4.1.- Carbono⁷.- Este elemento le da resistencia a la tracción, variando en forma directa. La dureza del acero aumenta con el contenido de carbono. La ductilidad y la soldabilidad decrecen al aumentar el contenido de carbono.

4.2.- Azufre.- Este elemento se presenta siempre formando inclusiones no metálicas. En ocasiones como sulfuro de manganeso, y en otros casos como sulfuro de fierro; -

esto último ocurre cuando el contenido de Manganeso es inferior a cinco veces el contenido de Azufre.

Cuando esto sucede, el acero tiene poca consistencia y se agrieta, debido a que el sulfuro de fierro se empieza a fundir, durante el precalentamiento en el proceso de laminación.

En cambio cuando aparece en forma de Sulfuro de Manganeso, que tiene punto de fusión muy elevado, no da lugar a la fragilidad en caliente.

4.3.- Manganeso.- El manganeso es el elemento que después del Carbono ejerce mayor influencia sobre la resistencia de los Aceros. De una manera general podemos decir que ocho partes de Manganeso tienen la misma influencia que una parte de Carbono, pero como esto no es una regla, en la fig. 1 se señalan las variaciones de resistencia, que presentan diferentes tipos de Aceros al Carbono al variar el porcentaje de Manganeso.

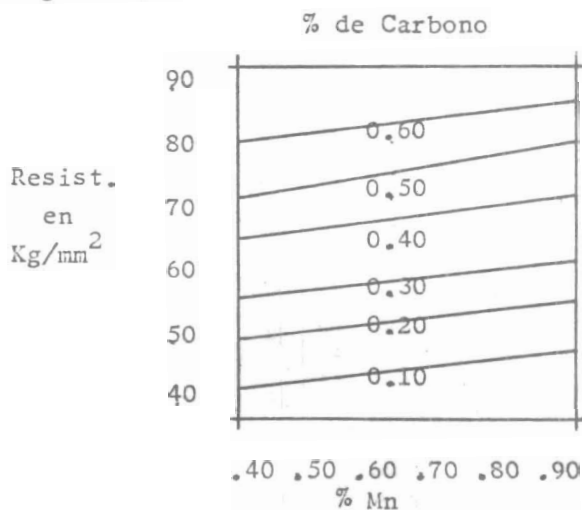


Fig. 1.- Relación entre el contenido de Manganeso y la resistencia en aceros con diferentes contenidos de carbono.

Este elemento aparece en todos los Aceros debido a que se incorpora como elemento de adición, para neutralizar la influencia del Azufre y del Oxígeno; además actúa como desoxidante y evita, en parte, que en la solidificación del Acero se desprendan gases que den lugar a la formación de porosidades perjudiciales.

4.4.- Fósforo.- Este elemento también ayuda a proporcionar resistencia al material, siempre y cuando no sobrepase el límite de la especificación porque si esto sucede el acero se vuelve quebradizo.

4.5.- Silicio.- Al igual que el Manganeso, el Silicio aparece en todos los aceros. Aumenta el límite elástico, y resistencia a la fatiga, se añade intencionalmente durante la fabricación del Acero. Es un desoxidante más enérgico que el Manganeso y se emplea como complementario de éste, con objeto de evitar porosidades en el producto. Las adiciones del silicio siempre son menores que las adiciones de Manganeso.

OBJETIVO.

El objetivo de este estudio es enfatizar la importancia de un control químico dentro de la industria siderúrgica.

El punto principal es hacer una comparación de métodos colorimétricos para la determinación de Cromo con difenilcarbazida. Aunque dicho elemento no es un constituyente fundamental en los aceros al carbono, siempre forma parte de ellos, y les imparte un aumento considerable en la dureza.

A la vez el presente estudio trata de hacer una comparación de los métodos colorimétricos para cada uno de los elementos con métodos modernos de espectroscopía de rayos X.

II

PROCESO DE FABRICACION

Como se vió en el capítulo anterior los aceros pueden ser fabricados por varios procesos, pero de aquí en adelante únicamente se hará referencia a los Aceros al Carbono fabricados en Hornos Eléctricos, por lo cual antes de entrar al proceso se verá lo referente a Hornos Eléctricos.

La denominación Horno Eléctrico incluye un grupo de aparatos de caldeo que utilizan la energía eléctrica como fuente de calor⁷.

Se pueden clasificar de la siguiente manera.

A Hornos de Arco	Directo	
	Indirecto	
	Inducción	con núcleo sin núcleo
	Calor directo	capacitancia de alta frecuencia
	Electrodos	baja frecuencia.
E Hornos de Resistencia		

Calor Indirecto

En los hornos de arco el calor se genera en el arco eléctrico, mientras que en los hornos de resistencia el calor es generado en una resistencia sólida o líquida.

Los hornos de tipo directo, comprenden todos los hornos en los que se genera calor directamente en el material que se quiere calentar; o bien en este tipo, la carga forma parte del circuito.

En los hornos de tipo indirecto, el calor se origina en una fuente térmica separada de la carga, y se transfiere a esta última por cualquiera de las tres formas de transmisión del calor (conducción, convección o radiación).

En los hornos de resistencia de calor directo de inducción, la corriente se transmite a la carga sin ningún contacto físico entre esta última y el sistema de abastecimiento de energía. Algunos hornos de inducción tiene núcleo magnético, otros funcionan sin núcleo⁷.

En los hornos de resistencia con electrodos la corriente se aplica a la carga por medio de electrodos. En los hornos que funcionan con frecuencias elevadas, no es necesario que el electrodo toque la carga, la corriente de alta frecuencia puede pasar desde el electrodo a la carga a través del aire.

Para la fabricación de aceros al carbono, se emplean más frecuentemente los hornos de Arco Tipo Directo.

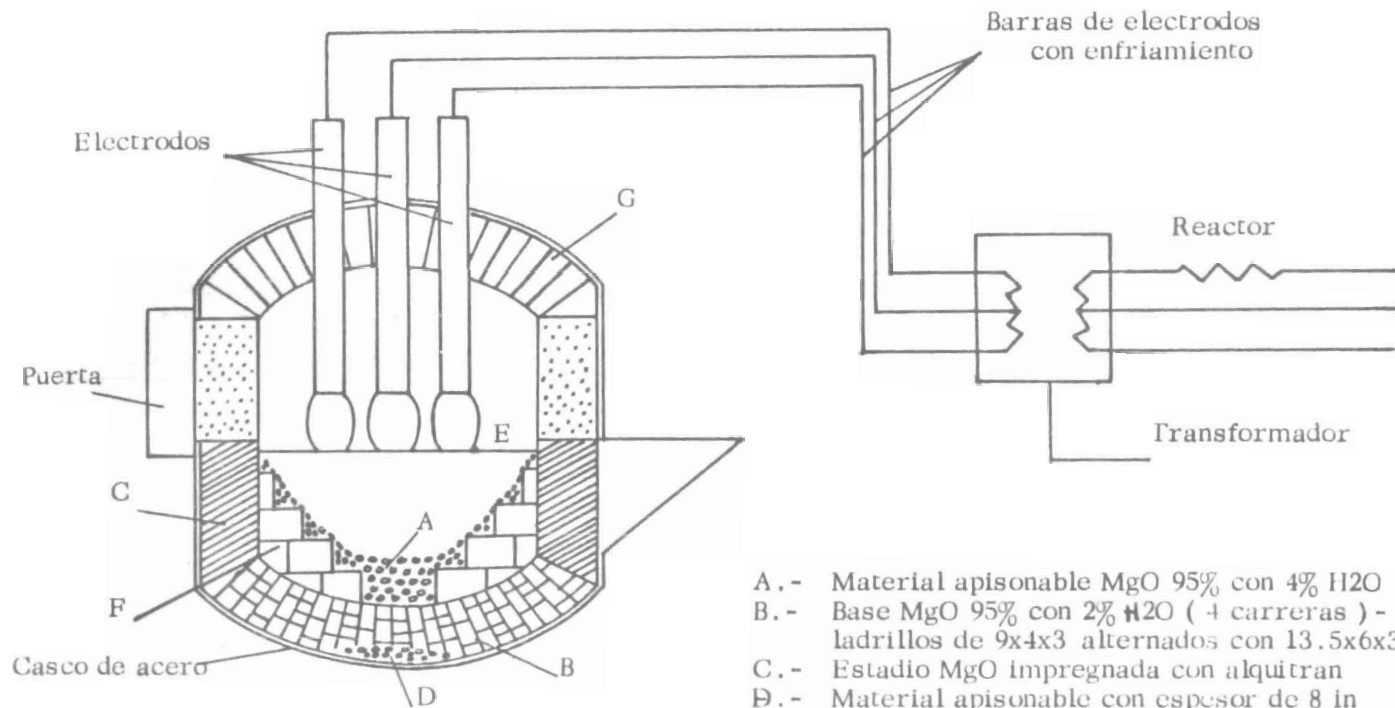
I.- Descripción del Horno.- ¹³ El horno empleado para la fabricación de Aceros al Carbono, es esencialmente una coraza de acero con un fondo cóncavo, recubierto internamente con material refractario. (fig. 2) El diámetro de los hornos varía desde 0.91m hasta 6.1m.

El horno tiene un mecanismo de volteo y un pico para vaciar el acero líquido, como se puede ver en la fig. 2, tiene una puerta para realizar las adiciones y descargar la escoria que directamente cae a la fosa de escoriado.

El fundidor opera el horno desde una cabina o caseta de control, donde se encuentra el tablero de operación, los controles para cada electrodo y un termopar para las mediciones de temperatura durante el proceso

La tapa o bóveda del horno está revestida de material refractario (fig. 2). Lleva tres orificios en una disposición triangular para permitir la entrada de las columnas de electrodos de grafito. La bóveda también lleva un cuarto orificio para la salida de humos. La tapa o bóveda es removible, lo cual permite cargar el horno.

Los electrodos son de grafito, con diámetro que varía de 3.81cm. hasta 61cm., de acuerdo con el horno en donde se utilicen. Su longitud puede ser desde 0.61m. hasta 2.13m. Estos electrodos llevan una rosca en ambos lados de manera que se pueda agregar otro electrodo al consu-



- A.- Material apisonable MgO 95% con 4% H₂O
- B.- Base MgO 95% con 2% H₂O (4 carreras) - ladrillos de 9x4x3 alternados con 13.5x6x3'
- C.- Estadio MgO impregnada con alquitran
- D.- Material apisonable con espesor de 8 in
- E.- Línea de escoria
- F.- Ladrillos de liga directa MgO y Cr₂O₃
- G.- Tapa o bóveda (ladrillos con 70% de Al₂O₃)

Fig. 2
Horno Eléctrico

mirse la punta de la columna, permitiendo de esta manera que los electrodos conduzcan la corriente generadora del horno.

II.- Proceso de Fabricación^g.- ¹³La materia -- prima básica para la fabricación del Acero es la chatarra, a opción de utilizar además porcentajes variables de fierro -- esponja (20-100%). El resto de materias primas se mencionarán a lo largo del proceso.

El proceso para la obtención de los Aceros al Carbono se lleva a cabo en tres etapas:

A.- Fusión

B.- Afinación o Refinación

C.- Vaciado

A.- Fusión.

Dentro de esta etapa se incluye la carga - del horno ya que toda la materia prima no se agrega al mismo tiempo debido a que ocupa un gran volumen; ésta se va agregando por partes. Se agrega la primera carga y se funde para dejar espacio al resto de materia prima, así se van haciendo los agregados alternando con fusiones.

Una vez que se cargó chatarra, fierro esponja y cal para ayudar a fundir, se inyecta oxígeno para calentar el baño y hacer la fusión total, tratando que en todo tiempo el arco esté cubierto por la escoria, con el fin de evitar deterioro en las paredes del horno.

Se toma la temperatura del baño y se ajusta entre 1600 y 1620°C.

La etapa de fusión dura aproximadamente - una hora 45 minutos, para un horno de 50 toneladas de capacidad.

B.- Afinación o Refinación

Una vez terminada la fusión y habiendo alcanzado la temperatura antes mencionada, se inicia la etapa de afinación considerada como la más importante en la fabricación del acero. Esta etapa se lleva a cabo en dos períodos.

1.- Oxidación

2.- Reducción

1.- Oxidación.- Antes de proceder a una oxidación, el fundidor deberá conocer la composición del baño; para esto toma una muestra para laboratorio llamada primera muestra preliminar; a ésta se le determina C, S, Mn, P, Si, Cr, Cu, Mo, y Sn. Junto con esta muestra el fundidor toma otra para la prueba de la chispa, que efectúa en un esmeril; con esta operación el fundidor se da una idea aproximada del contenido real de Carbono que le permite conducir el horno de manera conveniente mientras recibe resultados del laboratorio.

Al conocer resultados de laboratorio tiene dos opciones.

a) Si el contenido de Carbono es mayor al límite superior especificado, se procede a disminuirlo inyectando el oxígeno necesario para eliminarlo en forma de CO_2 .

b) Pero si el contenido de Carbono es

menor del límite inferior especificado, se procede a una recarburación, que se efectúa introduciendo los electrodos al baño o bien agregando coque o carbón vegetal, esto varía de acuerdo con el contenido de Carbono; si es muy próximo a la especificación únicamente se introducen los electrodos sin necesidad de añadir coque o carbón vegetal.

Cuando el fundidor ha realizado los ajustes convenientes: oxidar, recarburar o ambas operaciones, (estando el contenido de carbono en los límites de la especificación), toma una segunda muestra para laboratorio (2a. preliminar) en la cual únicamente se determina carbono y algunas veces manganeso. El contenido de Carbono debe ser más o menos el del límite inferior de la calidad a fabricar.

2.- Reducción.- Una vez que se ha verificado el contenido de carbono, se pasa al período de Reducción, en el cual hay varias consideraciones de importancia:

a) Formar la escoria con la cal necesaria, o sea una mezcla de óxidos de Fe y Ca que contiene además carburo de Ca, SiO_2 , Al_2O_3 .

b) Llevar la temperatura a 1630°C y degasificar el baño mediante agitación, para que los gases desprendidos no queden atrapados en el acero líquido y formen poros al solidificar

c) Desoxidar la escoria con Calcio-Silicio, ferrosilicio y carburo de calcio.

d) Bloquear el baño agregando material

de ferrosilicomanganeso, el necesario para llevar el contenido de Manganeso de 1 a 5 puntos abajo del límite superior especificado.

e) Ajustar la temperatura de 1660 a 1670°C.

C.- Vaciado

Cuando el acero líquido alcanzó la temperatura requerida se vacía a una olla revestida de material refractario. Durante la operación de vaciado se agrega el ferrosilicio necesario para ajustar el contenido de Silicio especificado.

El vaciado se debe hacer lo más rápidamente posible. Al terminar se recubre la parte superior de la olla con material aislante para evitar fugas de temperatura durante su transporte al colado continuo. Aquí en el colado continuo se tomará una tercer muestra para análisis final a la que se le determina C, S, Mn, P, Si, Cu, Al y Sn.

El tiempo entre una colada y la siguiente es aproximadamente 3:30 horas.

El consumo de energía por colada, varía de acuerdo a la capacidad del horno; un horno de 50 toneladas consume entre 23,000 y 24,000 Kw/hora.

III

CONTROL QUIMICO EN MATERIAS PRIMAS

Con el fin de obtener un producto de alta calidad es indispensable realizar un estricto control químico de la materia prima.

Las materias primas para la producción de Aceros al Carbono son:

- I.- Chatarra
- II.- Ferroaleaciones
- III.- Fierro Esponja (Fe-E)
- IV.- Espato fluor, cal, grafito, carbón vegetal.

I.- Chatarra

Para una mayor utilidad de proveedores y consumidores existe una clasificación de chatarra en base a su composición química y aspecto físico. Dicha clasificación comprende chatarra de las clases A, B, C y D.

1.- Chatarra de la clase A.- Esta clase deberá reunir los siguientes requisitos:

a) Composición Química

Elemento	% Máximo
C	0.05-0.8
S	0.035
P	0.040
Si	0.50
Cr	0.10
Cu	0.15
Mo	0.02
Ni	0.05

- b) Densidad mínima $1,500\text{Kg/m}^3$.
- c) Tamaño de los trozos máximo 80 x - 80 cm.
- d) Material limpio, libre de pintura, - combustible, grasa o cualquier in- crustación metálica o no metálica.
- e) Material homogéneo.
- f) Mínimo de $1/8''$ de grueso si se tra- ta de varilla, ángulo, solera, per- fil y moldura.

2.- Chatarra clase B.

a) Composición Química

Elemento	% Máximo
S	0.06 %
Cr	0.15 %
Cu	0.20 %

- b) Densidad $1,000\text{Kg/m}^3$.
- c) Tamaño de los trozos máximo 80 x - 80 cm.
- d) Se admite ligeramente sucia y oxi- dada, pero libre de grasas e incrus- taciones.
- e) Pueden ser diversos tipos de chatar- rra siempre y cuando no esté mez- clada con acero aleado o materiales no ferrosos, pues siendo así pasa- ría a la siguiente clase.
- f) No estar compuesta de láminas o ma- teriales con menos de $1/16''$ de - espesor.

3.- Chatarra clase C.

- a) Análisis Químico
S 0.08 % Max.
- b) Densidad de 800 Kg/m³.
- c) Cortada como máximo 80 x 80 cm.
- d) Sin grasa o chapopote.
- e) Grosor máximo 1/32".
- f) Puede estar mezclada: buena, regular y mala.
- g) Incluye lámina usada o delgada menor de 1/16".

4.- Chatarra clase D.- La chatarra de esta clase reúne especificaciones diferentes a las indicadas en las clases A, B y C por ejemplo: chatarra que contenga manganeso, chatarra de colado o de alto carbono; la condición esencial a esta clase es que toda la carga sea del mismo tipo de material.

II.- Ferroaleaciones:

Ferromanganeso
Silicomanganeso
Ferosilicomanganeso

Las ferroaleaciones mencionadas se utilizan para ajustar el contenido de Manganeso y Silicio en el acero. Su control comprende determinaciones de Manganeso, Silicio y Carbono.

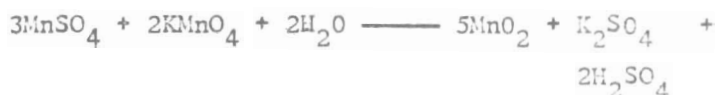
1.- Determinación de Manganeso

" Método de Volhard "

1.1.- Referencia⁵

1.2.- Fundamento.- Se basa en el principio de que cuando el permanganato de potasio se adiciona a una sal neutra de manganeso, este se oxida y precipita. Cuando se ha oxidado todo el manganeso presente, un exceso de permanganato es visible por la coloración característica.

1.3.- Reacciones



1.4.- Reactivos

- a.- Acido clorhídrico R.A.
- b.- Acido Nítrico R.A.
- c.- Oxido de Zinc
- d.- Permanganato de Potasio 0.1N

1.5.- Técnica.- Se pesan 0.200 g. de muestra - que pase la malla 100 y se transfieren a un vaso de precipitados de 250 ml., se agregan 10 ml. de ácido clorhídrico - y 5 ml. de ácido nítrico y se calienta hasta completa disolución dejando concentrar la solución a un volumen de 5 ml. - aproximadamente.

Se retira del fuego y se diluye con 100-ml. de agua destilada caliente, se transfiere a un vaso de - 600 ml., se lava el vaso con porciones de agua destilada ca-liente hasta completar aproximadamente 300 ml., se agrega - óxido de zinc en polvo y se agita al mismo tiempo hasta te-ner un exceso de éste.

Se hierve por espacio de 15 minutos y se titula en caliente con KMnO_4 0.1N, hasta que el color rosa persista por un minuto.

Al agregar el KMnO_4 , precipita el MnO_2 café; el color rosa debe verse en la parte superior del líquido, para lo cual después de agitar al estar titulando se deja asentar el precipitado.

Después de la aparición del color rosa se hierve por un minuto, si el color desaparece se agrega más permanganato de potasio, se realiza la misma operación cuantas veces sea necesario hasta que el color rosa persista durante el minuto.

1.4.- Cálculos.

$$\% \text{Mn} = \frac{(\text{ml } \text{KMnO}_4)(N)(0.0274)}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

2.- Determinación Gravimétrica de Silicio en Ferromanganeso.

2.1.- Referencia⁵

2.2.- Reactivos

- a).- Acido clorhídrico R.A.
- b).- Acido clorhídrico (1:9)
- c).- Hidróxido de Sodio Q.P.
- d).- Acido Perclórico de 72%

2.3.- Técnica.- Se pesan aproximadamente 5 g. - de hidróxido de sodio Q.P., los cuales se transfieren a un crisol de fierro, en seguida se pasa a un mechero hasta fundir completamente. Se deja solidificar; se agregan 0.25 g. - de muestra, nuevamente se pasa al mechero a baja temperatura (con precaución para evitar reacción violenta); Se permite - que se funda poco a poco, agitando constantemente, cuando ya ha pasado el riesgo de proyecciones se aumenta la temperatura hasta lograr fusión tranquila al rojo y que la masa fundida - se observe uniforme.

Se retira del fuego y se deja enfriar, permiti- - tiendo que la masa quede sobre las paredes del crisol por - medio de un movimiento constante de rotación mientras se solidifica, en seguida se transfieren el crisol y su contenido a un vaso de precipitados de 600 ml. Se disuelve el precipitado con agua destilada y 10 ml. de ácido clorhídrico (con precaución), Se completa la disolución con 20 ml. de ácido perclórico, se saca el crisol y se agrega 40 ml. de ácido perclórico, se tapa con vidrio de reloj y se hierve a cristales - húmedos.

Se enfría y se lavan las paredes del vaso con 60-70 ml. de agua destilada caliente y se filtra en papel - filtro whatman 541 o equivalente, se lava el precipitado 5 veces con ácido clorhídrico (1:9) y 5 veces con agua destilada-caliente.

En seguida se transfiere el papel filtro a un - crisol de porcelana y se seca perfectamente en parrilla a - 100-110°C. Posteriormente, se calcina en mufla eléctrica por una hora a una temperatura de 850°C, se enfría en el deseca- - dor a temperatura ambiente y se pesa la sílice (SiO₂).

2.4.- Cálculos

$$\% \text{ Si} = \frac{\text{Peso SiO}_2 \times 0.4675 \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

III.- Fierro Esponja (Fe-E)

Esta materia prima se emplea en porcentajes variables; aunque no es imprescindible para la producción de aceros al carbono, su empleo presenta muchas ventajas, además de la económica.

1.- Disminuye el consumo de:

1.1.- Cal.- Debido a que el Fe-E ya la contiene.

1.2.- Espato flúor.- Usando el Fe-E se produce una escoria bastante fluida.

1.3.- Oxígeno.- El consumo es menor debido a que el Fe-E contiene FeO y éste provoca una ebullición -- continua en el baño.

1.4.- Tiempo.- El tiempo disminuye durante la etapa de refinación por el bajo contenido de elementos residuales.

2.- Composición del Fierro Esponja (Fe-E).

El Fe-E es el producto de la reducción controlada con H₂O y CO, sobre los óxidos naturales del Fierro, como la hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄), a una temperatura determinada inferior al punto de fusión del producto.

El nivel de reducción es variable pero debe tener un valor mínimo que permita la formación de Fierro metálico.

La composición del Fe-E queda determinada por cuatro parámetros; tres de ellos guardan una relación - muy íntima, dependiendo del período de reducción del mineral. El otro parámetro (ganga) depende de la pureza del mineral - de que se parte.

- 2.1.- Fierro metálico (Fe^0)
- 2.2.- Oxido de Fierro (FeO)
- 2.3.- Carbono.- En forma de carburo de fierro - (Fe_3C)
- 2.4.- Ganga (impurezas)

2.1.- Fierro metálico (Fe^0).- Este queda libre de óxidos, durante el período de reducción a que es sometido el mineral de hierro, en los reactores.



Puede suceder que el Fe se combine con el gas natural de la siguiente manera:



Por lo que el Fierro metálico comprende el Fierro proveniente de la reducción del mineral más el Fierro

en forma de carburo.



2.2.- Oxido de Hierro.- Es la parte del óxido que no se pudo reducir durante el proceso de la fabricación del Fe-E.

2.3.- Carbono.- El Carbono queda durante el período de reducción en forma de Fe_3C , además del carbono que se deposita sobre el Fe-E en el período de enfriamiento.

2.4.- Ganga.- Las impurezas que comprende son:

Fósforo	(P)	Cal	(CaO)
Azufre	(S)	Sílice	(SiO_2)
Magnesita	(MgO)	Alúmina	(Al_2O_3)

3.- Análisis de Fierro Esponja.

En nuestro país el único distribuidor de esta materia prima es Hylsa de México, esta compañía vende su producto con las especificaciones controladas; pero antes de que esta materia prima entre en proceso se comprueban esas especificaciones, para lo cual se determina:

3.1.- % Fe Total

3.2.- % Fe Metálico

3.3.- % de Carbono

3.1.- % Fe Total.- Para determinarlo se convierten todos los compuestos de Hierro en FeCl_2 ; el cual se titula con solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ estandarizada para oxidar el Fe^{+2} a Fe^{+3} , usando como indicador difenilamina-Sulfonato de-Dario.

a.- Reacciones

a.1.- Disolución con Acido Clorhídrico.



a.2.- Reducción con SnCl_2



a.3.- Titulación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Al agotarse el Cloruro Ferroso, el indicador reacciona con el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ produciendo un color azul violeta.

b.- Reactivos

b.1.- Solución de Cloruro Estanoso al -
5 %.

b.2.- Mezcla Sulfúrico-Fosfórico.- En 600 -
ml. de agua destilada añadir cuidadosamente y con agita--
ción 300 ml. de H_2SO_4 , dejar enfriar, añadir 300 ml. de -
 H_3PO_4 y 800 ml. de agua destilada.

b.3.- Indicador de difenilamina-Sulfonato
de Bario.- En 800 ml. de agua destilada añadir 0.25g de dife
nilamina sulfonato de Bario. Llevar a ebullición y enfriar,
aforar a 1000 ml.

b.4.- Solución 0,895N de dicromato de po-
tasio.

b.5.- Solución de Cloruro Mercuríco al -
8 %.

c.- Técnica

Pesar 0.500 g. de muestra seca en polvo, trans
ferirla a un matraz erlenmeyer de 500 ml., atacar con 40 ml.
de HCl concentrado; calentar suavemente hasta disolución com
pleta. En caso de dificultades en la disolución, agregar -
2-3 gotas de ácido fluorhídrico.

Una vez disuelta agregar gota a gota cloruro
estamoso, hasta decolorar la solución en ebullición. No -
agregar mas de una gota en exceso, porque causa resultados -
altos. Cuando se haya decolorado la solución, agregar 50-10
ml. de agua destilada y enfriar la solución.

Añadir 10 ml. de la solución de cloruro -
mercúrico, 10 ml. de mezcla sulfúrico-fosfórico, 10 ml. del
indicador y agitar el contenido del matraz. Titular con Di-
cromato de potasio a un vire azul violeta.

d.- Cálculos

Es conveniente titular la solución de - -
 $K_2Cr_2O_7$ con alambre de Fierro grado reactivo.

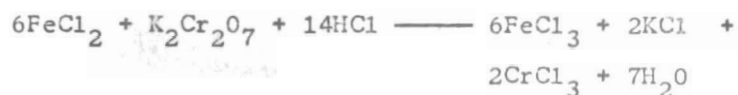
$$\text{Factor} = \frac{100}{\text{ml. gastados de } K_2Cr_2O_7}$$

$$\% \text{ Fe} = \text{Lectura en ml.} \times \text{factor}$$

$$\text{sensibilidad} \pm 0.5 \%$$

3.2.- Fierro Metálico.- En este método se veri-
fica una disolución selectiva del Fierro Metálico con $HgCl_2$,
convirtiendo el fierro metálico a cloruro ferroso, que se -
titula con $K_2Cr_2O_7$ oxidándose a cloruro férrico, se utiliza-
como indicador difenilamina sulfonato de Bario. Al agotarse
el cloruro ferroso el indicador reacciona con el $K_2Cr_2O_7$ - -
produciendo un color azul violeta.

a.- Reacciones



b.- Reactivos

b.1.- Solución de cloruro mercúrico al 10 %.

b.2.- Solución sulfúrico-fosfórico. Ver preparación de esta misma mezcla en la anterior determinación.

b.3.- Solución de difenilamina sulfonato de Bario.

b.4.- Solución 0.0447N de $K_2Cr_2O_7$.

c.- Técnica

Pesar 0.500 g. de fierro esponja seco que pase la malla 80. Transferir la muestra a matraz volumétrico de 100 ml. y agregar 40 ml. de solución de cloruro mercúrico; agitar y calentar hasta ebullición durante 40 min. -- Enfriar y aforar con agua destilada, mezclar y dejar reposar hasta que se asiente el residuo; filtrar desechando los primeros 15 ml. y recoger el resto de filtrado en un vaso de 250 ml.

De el filtrado pipetear 50 ml. y pasarlos a un matraz erlenmeyer de 500 ml., añadir 100 ml. de agua destilada. Añadir 10 ml. de la mezcla sulfúrico-fosfórico, 10 ml. de difenilamina-sulfonato de bario y titular con la solución de $K_2Cr_2O_7$ hasta color violeta. Este paso debe hacerse inmediatamente después de filtrar, para evitar oxidación y dar lugar a resultados bajos.

d.- Cálculos

$$\% \text{ Fe} = \text{ml. gastados de } K_2Cr_2O_7 \times \text{Factor}$$

El factor deberá calcularse por titulación de Fe Q. P.

3.3.- Carbono.- Método Gasométrico. Ver Determinador Leco Semiautomático Cap. VI.

El resto de los parámetros se calculan:

$$\% \text{ Fe Total} = \% \text{ Fe metálico} + \% \text{ Fe del FeO}$$

$$\text{=====} \quad \% \text{ Fe del FeO} = \% \text{ Fe total} - \% \text{ Fe metálico}$$

para reportar en $\% \text{ FeO} = (\% \text{ Fe total} - \% \text{ Fe metálico}) \frac{\text{PMFeO}^*}{\text{PM Fe}}$
asumiendo que todo el

Fe no metálico es FeO.

$$\text{Metalización} = \frac{\% \text{ Fe metálico}}{\% \text{ Fe total}} \times 100 \times 4$$

$$\text{Ganga} = 100 - (\% \text{ Fe metálico} + \% \text{ FeO} + \% \text{ C})$$

Todo el análisis por vía húmeda para Hierro Esponja, se reduce a unos cuantos minutos con el empleo de la Balanza Satmagan. (ver Cap. VI).

$$* \quad \frac{\text{PMFeO}}{\text{PM Fe}} = 1.29$$

IV

CONTROL QUIMICO DEL PROCESO

Como se vió en el Capítulo II, el laboratorio inicia su intervención dentro del proceso durante el período de refinación, con la primer muestra preliminar a la que se determina:

- A.- Carbono
- B.- Azufre
- C.- Manganeso
- D.- Fósforo
- E.- Silicio
- F.- Cobre
- G.- Níquel
- H.- Molibdeno
- I.- Estaño
- J.- Cromo

A.- Carbono

Determinación Gasométrica

1.- Referencia¹⁶

2.- Fundamento.- El método se basa en la medición del CO_2 desprendido al fundir la muestra de acero. (ver Cap. VI Funcionamiento Leco semiautomático).

B.- Azufre

Determinación Yodométrica-Combustión

1.- Referencia¹⁷

2.- Fundamento.- El método se basa en fundir la

muestra de acero; y el azufre liberado en forma de SO_2 reacciona con el I_2 proveniente de:



(ver Cap. VI Determinador Semiautomático de Azufre).

C.- Manganeseo

Método Colorimétrico con Periodato de Potasio.

1.- Referencia⁶

2.- Fundamento.- Según Furman se basa en oxidar el Manganeseo con Periodato de potasio de Mn^{+2} a Mn^{+7} ; y se mide su absorbancia a 540 nm.



3.- Equipo y Reactivos

3.1.- Acido Nítrico (1:2)

3.2.- Mezcla de ac. sulfúrico conc., ac. fosfórico al 85% y H_2O en partes iguales (1:1:1).

3.3.- Solución de Periodato de potasio al 2% en ácido nítrico al 10% (Se disuelven 20g de la sal en 100 ml de ácido nítrico al 70% y se afora a 1000ml).

3.4.- Espectrofotómetro Beckmann modelo B

4.- Técnica.- En un matraz Erlenmeyer de 500 ml. se atacan 0.250 g de muestra con 15 ml. de ac. nítrico (1:2) y 15 ml de mezcla ácida, se calienta hasta completa disolución de la muestra, se hierve para expulsar los vapores nitrosos y se agregan 25 ml de la solución de Periodato de potasio al 2 %; se hierve nuevamente hasta que se desarrolle el color, se deja reposar a calor suave cinco minutos., se enfría y se afora a 200 ml, se mezcla perfectamente y se lava la celda de absorción tres veces con la solución, coloreada, se llena y se secan sus paredes con papel absorbente.

Se calibra el espectrofotómetro usando como blanco agua destilada. Las lecturas se hacen con la sensibilidad y longitud de onda que se indican en la curva de calibración.

5.- Calibración.- Para calibrar el aparato y obtener la gráfica se deberán emplear muestras de la NBS (National Bureau of Standards) del (Departamento de Comercio de E.U.A.). La composición del estándar seleccionado deberá ser semejante a la del acero que se está fabricando.

6.- Elaboración de la Curva de Calibración. Para elaborar la curva existen dos opciones:

a) Escoger una sola muestra estándar y tomar, las alícuotas correspondientes a los puntos de interés.

b) Escoger varias muestras estándar con contenidos de Manganeso en orden progresivo.

En este caso se usó el estándar 100b (NBS) = 1.89 % Mn y se siguió el método de una sola muestra estándar, tomando partes alícuotas; procedimos como se indica a continuación.

Se pesó 0.500g de muestra estándar y de acuerdo a la técnica descrita anteriormente se aforó a 200 ml. Posteriormente se tomaron las alícuotas convenientes aforando cada una de ellas a 200 ml nuevamente.

C.- Cálculos

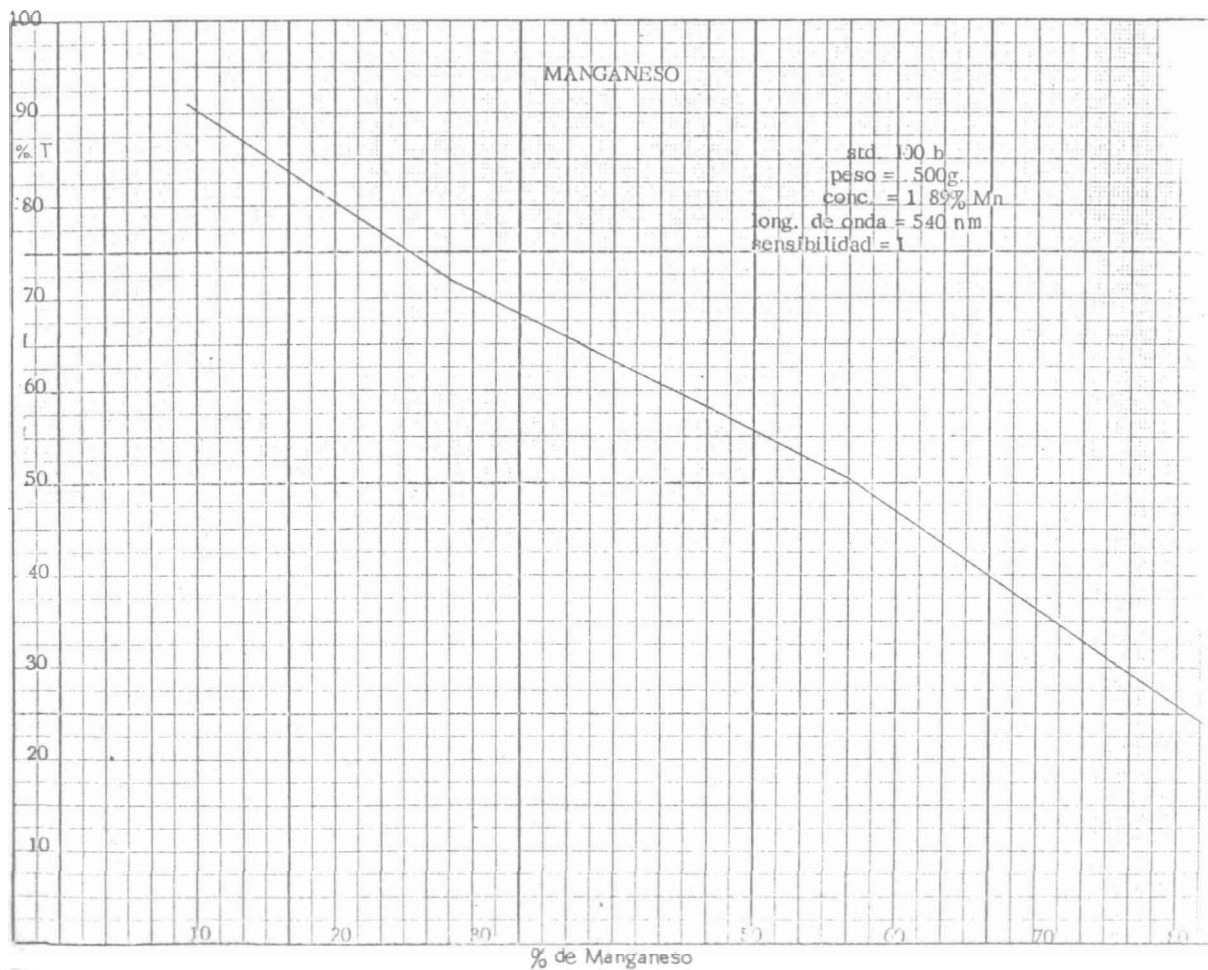
$$\begin{aligned} \text{std } 100b_{(NDS)} &= 1.89 \% \text{ Mn} \\ 100 \text{ mg. std} &- 1.89 \text{ mg. de Mn} \\ 500 \text{ mg.} &- \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x = 9.45 \text{ mg. de Mn} \\ 9.45 \text{ mg. de Mn} &- 200 \text{ ml.} \\ x &- 5 \text{ ml. (alícuota)} \quad x = 0.263 \text{ mg de Mn} \\ 250 \text{ mg} &- 100 \% \\ .263 \text{ mg de Mn} &- x \quad \quad \quad x = 0.094 \% \end{aligned}$$

Así sucesivamente para cada una de las alícuotas del cuadro inferior hasta.

$$\begin{aligned} 9.45 \text{ mg. de Mn} &- 200 \text{ ml.} \\ x &- 40 \text{ ml.} \quad \quad \quad x = 1.89 \text{ mg. de Mn} \\ 2.50 \text{ mg.} &- 100 \% \\ 1.89 \text{ mg. de Mn} &- x \quad \quad \quad x = 0.756 \end{aligned}$$

Tabla I.- Valores de % Mn Vs. % Transmitancia.

ml.	% Mn	% Transmitancia
5	.094	91.0
10	.189	81.5
15	.283	72.0
20	.378	65.0
25	.472	58.0
30	.567	50.5
35	.661	46.0
40	.756	30.5



D.- Fósforo

Método colorimétrico del Azul de Molibdeno.

1.- Referencia¹⁰

2.- Fundamento.- Una vez disuelta la muestra y separada del silicio, el fósforo en forma de H_3PO_4 , reacciona con el molibdato de amonio, para formar fosfomolibdato de Amonio (amarillo), éste se extrae con alcohol isobutílico; una vez extraído el fosfomolibdato se reduce con $SnCl_2$, para formar un complejo color azul cuya transmitancia se mide a 640 nm.

3.- Reactivos

3.1.- Acido perclórico al 70%

3.2.- Acido Nítrico al 50% en volúmen

3.3.- Alcohol isobutílico

3.4.- Alcohol etílico

3.5.- Solución de Molibdato de Amonio al 5%. - Disolver 50 g de Molibdato de Amonio, en una solución de 400 ml de agua destilada y 115 ml de ac. sulfúrico; enfriar y agitar con agua a 1000 ml.

3.6.- Acido sulfúrico IN

3.7.- Solución concentrada de Cloruro Estanoso. Disolver 10 g de cloruro estanoso en 25 ml de ácido clorhídrico concentrado (guardar en frasco obscuro).

3.8.- Solución diluida de Cloruro Estanoso. Diluir un mililitro de la solución concentrada de cloruro estanoso con ácido sulfúrico IN en matraz volumétrico de 200 ml - (ésta solución debe prepararse en el momento que se va usar).

3.9.- Espectrofotómetro Beckman modelo B.

4.- Técnica.- En un vaso de precipitados de 150ml se atacan 0.500g de muestra con 15ml de ácido nítrico al 50% en volumen. Una vez que cesa la reacción vigorosa se agregan 2 o 3 gotas de HF para eliminar silicio. Después se añaden 10ml de ácido perclórico al 70%, se cubre el vaso con vidrio de reloj, se calienta y se lleva hasta cristales húmedos; se enfría al aire, y una vez frío se lavan las paredes del vaso con 20 o 30 ml de agua caliente, se agita y se calienta ligeramente hasta que se solubilizan totalmente las sales.

Se transfiere a un matraz volumétrico de 100ml (lavando el vaso perfectamente sobre el matraz) se enfría y se afora a la marca, se mezcla perfectamente y se toma una alícuota de 20ml que se transfiere al embudo de separación de 60ml y se le añaden 10ml de la solución de molibdato de amonio por medio de una bureta y 20ml de alcohol isobutílico. Se agita por espacio de un minuto; se dejan separar las capas y se desecha capa inferior. Se añaden 15ml de la solución diluida de cloruro estano y se vuelve agitar un minuto, se dejan separar las capas y se desecha la fase acuosa, dejando en el embudo la solución color azul. Se drena la solución azul por medio del embudo de vástago corto a un matraz volumétrico de 50ml. Se lava el embudo de separación dos veces con porciones de 10ml de alcohol etílico, recibiendo las porciones por el mismo embudo en el matraz, se afora con alcohol etílico a la marca y se agita hasta homogenizar perfectamente.

Se enjuaga la celda de absorción tres veces con la solución colorida, se llena y se secan las paredes exteriores con papel absorbente.

Se ajusta el espectrofotómetro usando como blanco agua destilada, se lee en la misma sensibilidad en la que se elaboró la curva y 640 nm de longitud de onda. La lectura se efectúa en la escala de transmisión, con este valor se obtiene el contenido de fósforo en la curva de calibración.

5.- Calibración.- Para calibrar el aparato y obtener la gráfica como ya se mencionó en el manganeso, deberán emplearse muestras estándar de la NBS semejantes en su composición al acero, cuyo análisis se efectúa.

6.- Notas:

No usar agua de la llave ni detergentes en el lavado del material.

Usar una probeta o pipeta diferente para cada una de las soluciones.

7.- Elaboración de la Curva de Calibración.- Al igual que para el Manganeso se usó una sola muestra estándar tomando las partes alícuotas convenientes.

El estándar escogido fué el 8_{i(NBS)} con 0.080% P. con 2g de estándar se siguió la técnica antes descrita, con eliminación de silicio por filtración. La solución se aforó a 200 ml y una vez homogenizada se tomaron las alícuotas convenientes.

Se procedió como se indica en el cuadro inferior.

a) Cálculos

100g de estándar - 0.090g de P

$$2g \quad - \quad x \quad \quad x = 0.0016g \text{ de P}$$

200ml - 0.0016g de P

$$1ml - x \quad \quad x = 8 \times 10^{-6}g \text{ de P}$$

0.1g - 100%

$$8 \times 10^{-6}g - x \quad \quad x = 0.008\% \text{ P}$$

Así sucesivamente hasta,

200ml - 0.0016g de P

$$x = 4.8 \times 10^{-5}g \text{ de P}$$

6ml - x

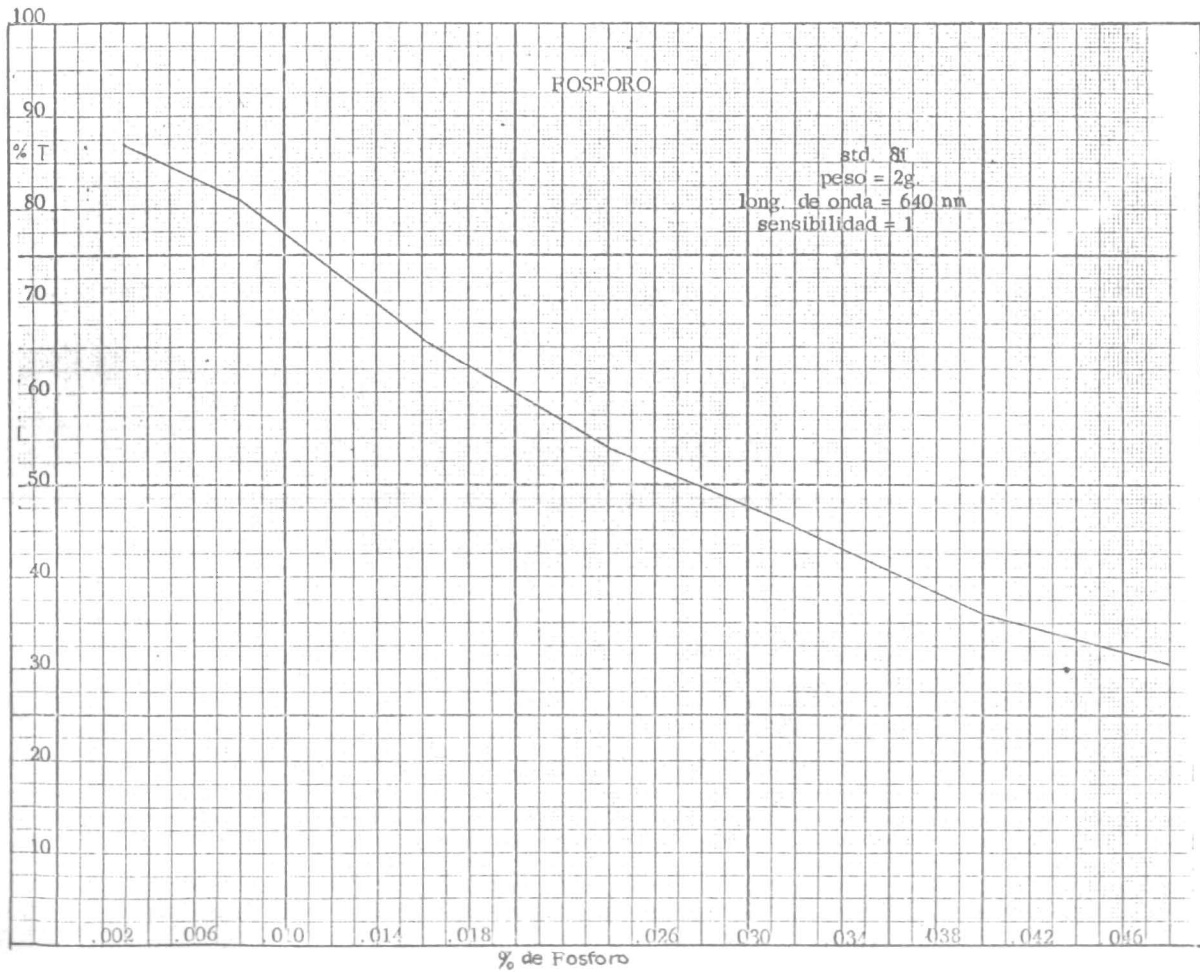
0.1g - 100%

$$x = 0.048\%$$

$$4.8 \times 10^{-5}g - x$$

Tabla II.- Valores de % Transmitancia Vs. con concentración de fósforo (en %).

ml.	% Transmitancia	% P
0.4	87.0	0.003
1	81.0	0.008
2	66.0	0.016
3	54.0	0.024
4	45.5	0.032
5	36.0	0.040
6	30.5	0.048



E.- Silicio

Esta determinación no se solicita en el análisis de la primer muestra preliminar. (ver Cap. V).

F.- Cobre

Método Espectrofotométrico con Alfa-benzoin-oxima.

1.- Referencia^{6, 12}

2.- Fundamento.- Según Furman el Cu^{+2} con la alfa-benzoin-oxima en solución alcalina forma un complejo verde, el cual se extrae con cloroformo. Se mide su transmitancia a 440 nm.

3.- Equipo y Reactivos

3.1.- Acido nítrico al 30 %

3.2.- Peróxido de hidrógeno al 30 %

3.3.- Solución de Sal Rochela al 60 %

3.4.- Hidróxido de Sodio al 10 %

3.5.- Solución de Alfa-benzoin-oxima al 0.5 % en hidróxido de sodio al 1 % (1.5 g. de sal en 300 ml. de agua que contenga 3 g. de hidróxido de sodio).

3.6.- Cloroformo

3.7.- Acido clorhídrico al 20 %

3.8.- Papel filtro whatmen # 4 o equivalente

3.9.- Potenciómetro Beckman Zeromatic 9600

3.10.- Espectrofotómetro Beckman Mod. B

3.11.- Solución Buffer pH 10

4.- Técnica.- Se pesan 0.25 g. de muestra y se ataca en vaso de precipitados de 150 ml. con 20 ml. de ácido nítrico al 30 %. Una vez disuelta la muestra, se le añaden 3 gotas de peróxido de hidrógeno al 30 % y se prosigue el calentamiento hasta expulsar completamente los vapores nitrosos; se saca del calor y se lavan las paredes del vaso con agua fría y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez frío se le añaden 25 ml. de la solución de sal Rochela al 60 % agitando con varilla de vidrio y 30 ml. de hidróxido de sodio al 10 %. Se ajusta el pH a un rango de 11.3 a 12.3 usando el potenciómetro, el cual se ajusta con la solución Buffer pH 10 a la temperatura que se encuentra la muestra, (agregando ácido clorhídrico al 10 % ó hidróxido de sodio al 10 % según sea el caso). En seguida se añaden con pipeta 2 ml. de la solución de Alfa-benzoin-oxima, se agita y se pasa al embudo de separación lavando el vaso varias veces con agua.

En el embudo se agregan 40 ml. de cloroformo y se agita tres veces por períodos de 30 segundos. Se filtra la capa extractora de cloroformo, recibiendo el filtrado en matraz volumétrico seco de 50 ml., se agregan al embudo de separación otros 5 ml. de cloroformo y se recibe en el mismo matraz, se afora a la marca con cloroformo y se agita hasta homogenizar el color de la solución.

Se lava la celda tres veces con la solución coloreada, se llena y se secan las paredes con papel absorbente.

Se ajusta el espectrofotómetro usando clorofor

mo como blanco, en la sensibilidad usada para construir la curva y a longitud de onda de 440 nm. La lectura se efectúa en la escala de transmisión, con cuyo valor se obtiene el contenido de cobre en la curva.

5.- Elaboración de la Curva de Calibración.- Se usó el mismo método que para las anteriores curvas (un solo estándar).

En este caso el estándar escogido fué el $^{364}_{\text{(NBS)}} = 0.24 \% \text{ Cu}$.

Con 2 g. de estándar se siguió la técnica descrita con eliminación de silicio por filtración y aforo a 100 ml. (antes de agregar la sal Rochela), de esta solución homogenizada se tomaron las alícuotas convenientes, procediendo con la misma técnica para cada alícuota.

a) Cálculos

100 mg. de estándar	-	0.24 mg. de Cu	
2000 mg.	-	x	x = 4.8 mg. de Cu
100 ml.	-	4.8 mg. de Cu	
1 ml.	-	x	x = 0.048 mg. de Cu
250 mg.	-	100 %	
.048 mg.	-	x	x = .019 %

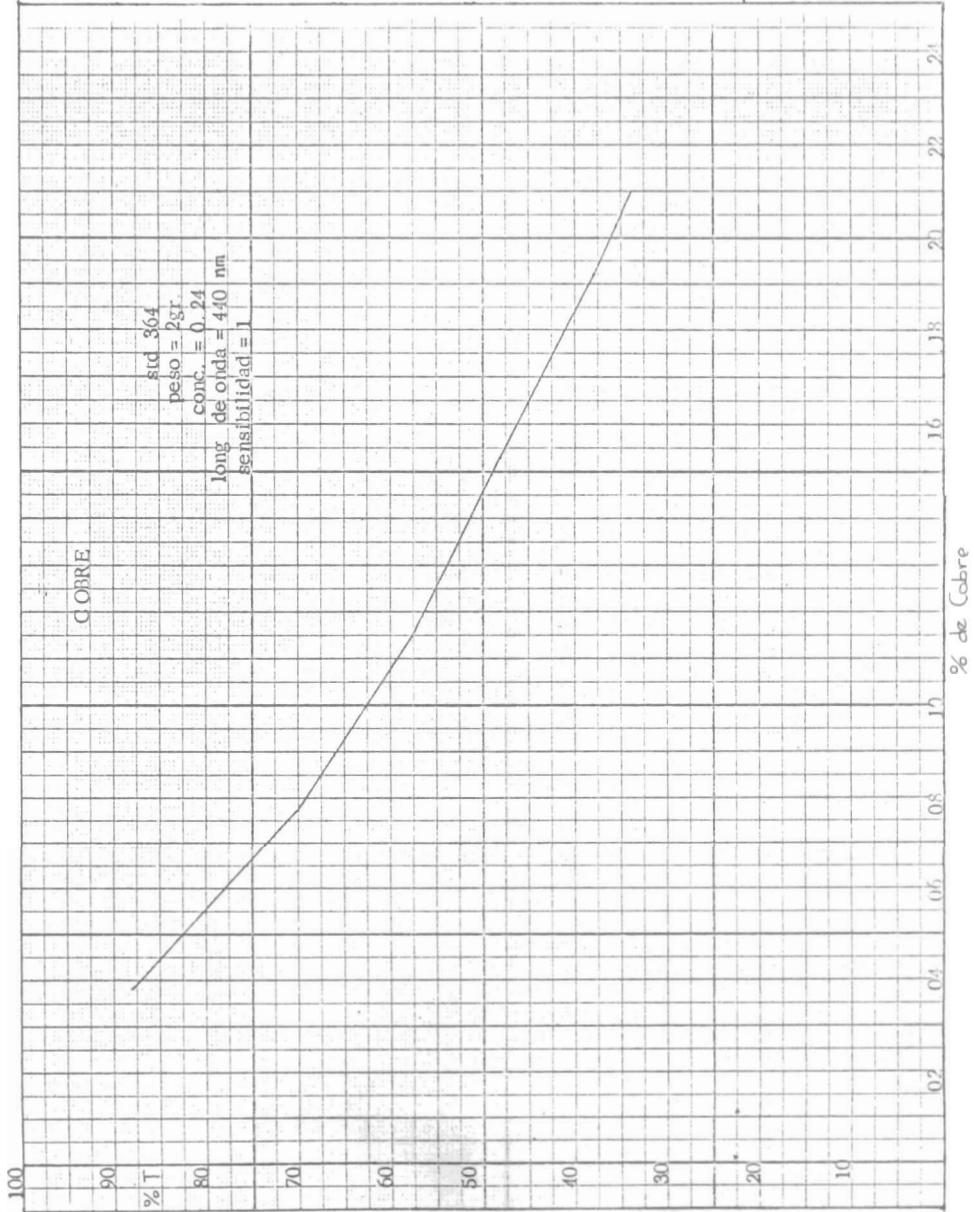
Así sucesivamente hasta

100 ml. - 4.8 mg de Cu
12 - x x = 0.576 mg de Cu

250 mg. - 100 %
0.576 mg. de Cu - x x = 0.23 %

Tabla III.- Valores de % Transmitancia Vs.
concentración de cobre (%).

ml.	% Transmitancia	% Cu
1	95.0	0.019
2	88.0	0.038
4	70.0	0.077
6	57.5	0.115
8	48.0	.153
10	36.0	.192
11	34.0	.210
12	31.0	.234



G.- Níquel

Método Colorimétrico con Dimetilglioxima -

1.- Referencia^{10, 14}

2.- Fundamento.- Según Snell cuando el níquel - se encuentra en medio alcalino en presencia de un agente oxidante, formará un complejo color rojo con la Dimetilglioxima que puede ser cuantado colorímetricamente a 475 nm.

3.- Reactivos

3.1.- Acido perclórico al 70 %

3.2.- Acido nítrico al 50 %

3.3.- Acido fluorhídrico

3.4.- Agua de Bromo

3.5.- Solución alcalina de dimetilglioxima.- -
Disolver 10 g. de dimetilglioxima en 1000 ml. de solución de hidróxido de sodio al 5 %.

3.6.- Espectrofotómetro Beckman modelo B

4.- Técnica.- Se pesan 0.500 g. de muestra y se transfieren a un vaso de precipitados de 150 ml., se ataca - con 15 ml. de ácido nítrico al 50 % en volumen. Una vez que cesa la reacción vigorosa se agregan 2 ó 3 gotas de HF para eliminar silicio. Después se añaden 10 ml. de ácido perclórico al 70 %, se cubre el vaso de precipitados con vidrio de reloj, se calienta hasta densos humos blancos. Se enfría al aire y una vez frío se lavan las paredes del vaso y vidrio - de reloj con 20 ó 30 ml. de agua caliente, se agita y se calienta hasta disolver todas las sales.

Se transfiere a un matraz volumétrico de 100 ml, lavando perfectamente el vaso; se enfría, se afora y homogenizar perfectamente; de esta solución se toma una alícuota de 20 ml. que se transfiere a un matraz volumétrico de 100 ml. - que contenga 20 ml. de agua y 10 ml. de agua de Bromo, se agita y se le añaden 20 ml. de la solución de dimetilglioxima, - se afora a la marca con agua destilada, se agita para homogenizar la solución. Se filtra en papel seco y se recibe el -- filtrado en tubo de ensaye seco, desechando los primeros filtrados.

Se lava la celda de absorción tres veces con la solución coloreada, se llena y se secan las paredes con papel absorbente.

Se calibra el espectrofotómetro usando agua destilada como blanco, en la sensibilidad y longitud de onda a - la que está construída la curva de Calibración. La lectura - se efectúa en la escala de transmitancia y con esta lectura - se obtiene el % de Ni en la curva.

5.- Elaboración de la Curva de Calibración.- El método empleado es el mismo que para las anteriores.

El estándar escogido para esta curva fué el

$$S_{j(NBS)} = 0.113 \% \text{ Ni}$$

Se pesó 1 g. de muestra estándar que se trató de acuerdo a la técnica ya mencionada. De la solución aforada - a 100 ml. se tomaron las alícuotas convenientes para los distintos puntos de la curva.

a) Cálculos

100mg de estándar - 0.113mg de Ni
1000mg - x x = 1.13mg de Ni

100ml - 1.13mg de Ni
1ml - x x = 0.0113mg de Ni

100mg - 100%
0.0113mg - x x = 0.011%

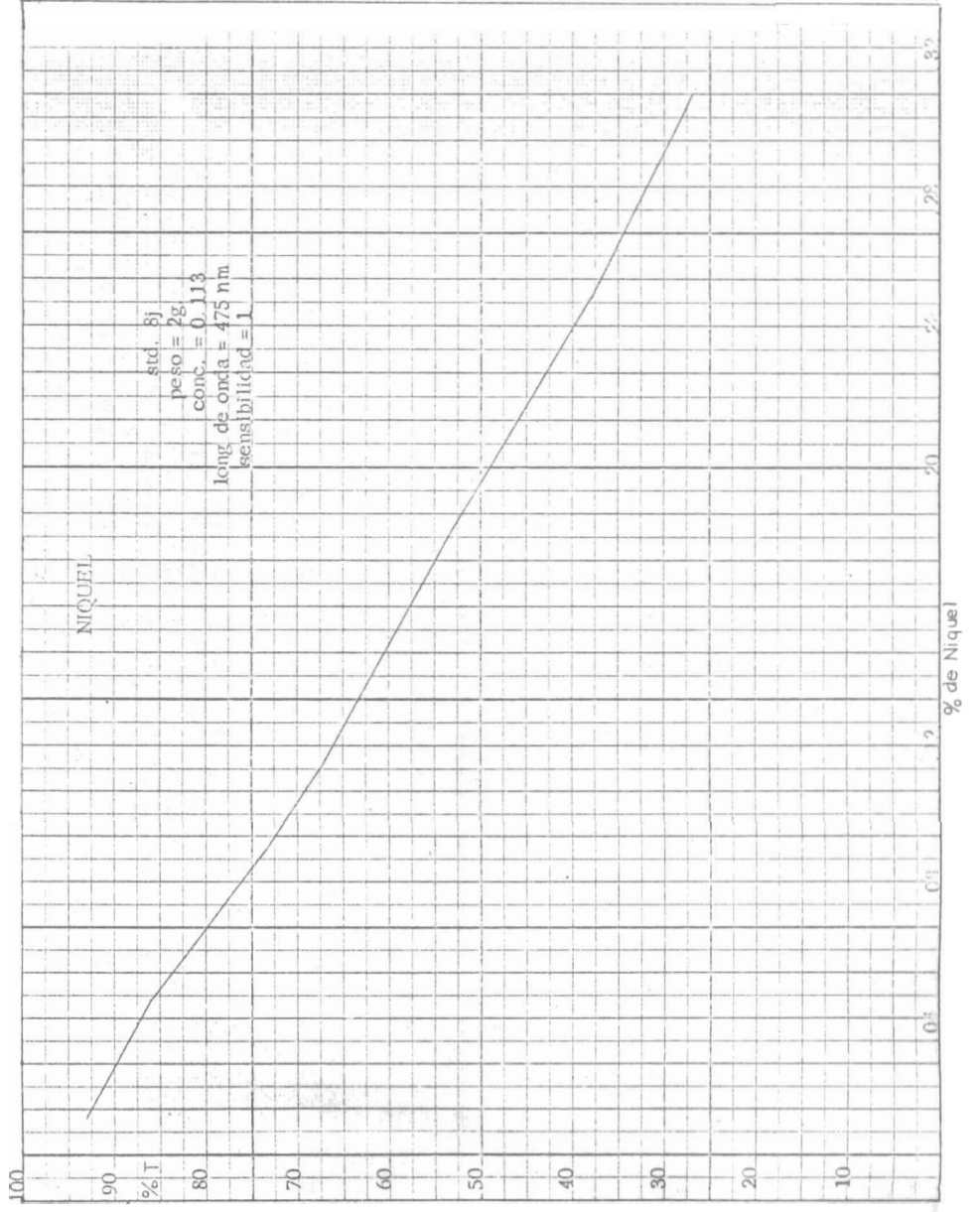
Así hasta, para una alícuota de 27ml.

100ml - 1.13mg x = 0.305mg de Ni
27ml - x

100mg - 100% x = 0.305%
.305 - x

Tabla IV.- Valores de % Transmitancia Vs. -
concentración de Níquel (en %).

ml.	% Transmitancia	% Ni
1	93.0	0.011
4	86.0	0.045
8	73.5	0.090
10	67.5	0.113
16	53.5	0.180
22	38.0	0.248
27	27.0	0.305



H.- Molibdeno

Método Colorimétrico del Sulfocianuro de Potasio.

1.- Referencia³; 6;10

2.- Fundamento.- El Mo^{+5} forma un complejo anaranjado con el tiocianato de potasio en solución acida, en la presencia de un agente reductor como el SnCl_2 .

3.- Equipo y reactivos

3.1.- Acido perclórico al 70%

3.2.- Acido nítrico al 50%

3.3.- Acido sulfúrico al 50%

3.4.- Acido tartárico al 10%

3.5.- Acetato de butilo

3.6.- Hidroxido de sodio al 10%

3.7.- Sulfocianuro de potasio al 5%

3.8.- Solución de SnCl_2 .- Disolver 350g de SnCl_2 en 200ml de acido clorhídrico concentrado y aforar a 1000ml con agua. 1 o 2g de granalla de estaño y procurar que siempre haya estaño en el fondo del frasco.

3.9.- Espectrofotómetro Beckman mod. B

4.- Técnica.- En un vaso de precipitados de 150ml se atacan 0.100g de muestra con 5ml de HNO_3 al 50% en volumen - cuando cese la reacción vigorosa se agregan unas gotas de HF - para eliminar silicio. Luego se agregan 10ml de ac. perclórico cubriendo el vaso con vidrio de reloj, se calienta hasta densos humos blancos, se enfría al aire.

Una vez frío, se lavan las paredes del vaso de precipitados y vidrio de reloj; se agita y se calienta ligeramente hasta que se disuelvan totalmente las sales, se enfría y se le añaden 10ml de ac. tartárico al 10% (para eliminar interferencias de tungsteno y Vanadio) y se neutraliza con NaOH al 10% hasta vire del papel tornasol azul; se acidula con H_2SO_4 al 50% hasta vire del papel azul o rosa, se añaden 20ml en exceso de ac. sulfúrico y se agregan 5ml de la solución de sulfocianuro de potasio al 5%, se transfiere al embudo de separación y se deja enfriar. Ya frío se le añaden 10ml de la solución de cloruro estanoso y se agita vigorosamente durante un minuto.

Se agregan exactamente 25ml de acetato de butilo y se agita energicamente, se deja reposar para que se separen las dos capas. La fase acuosa se desecha y con la solución colorida se lava tres veces la celda de absorción, se llena y se secan las paredes con papel absorbente.

Se ajusta el espectrofotómetro usando como blanco acetato de butilo en la sensibilidad usada para construir la curva y a una longitud de onda de 525nm. La lectura se efectúa en la escala de transmitancia y con esta lectura se obtiene el % de Mo en la gráfica.

5.- Elaboración de la Curva de Calibración.- Para la elaboración de esta curva se usó el estándar 100b de la NBS con 0.237% Mo.

Con 1g de muestra estándar y siguiendo la técnica anterior después del ataque se aforó a 100ml y de esta solución, una vez homogenizada, se tomaron las alícuotas convenientes. Se procedió con la técnica ya descrita para cada alícuota.

a) Cálculos

$$\begin{array}{l} 100 \text{ mg de estándar} - 0.237 \text{ mg de Mo} \\ 1000 \text{ mg de std} - x \qquad \qquad \qquad x = 2.37 \text{ mg de Mo} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2.37 \text{ mg de Mo} - 100 \text{ ml} \\ x - 1 \text{ ml} \quad x = 0.0237 \text{ mg de Mo} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ mg mta} - 100 \% \\ 0.0237 \text{ mg de Mo} - x \quad x = 0.0237 \approx .024 \% \end{array}$$

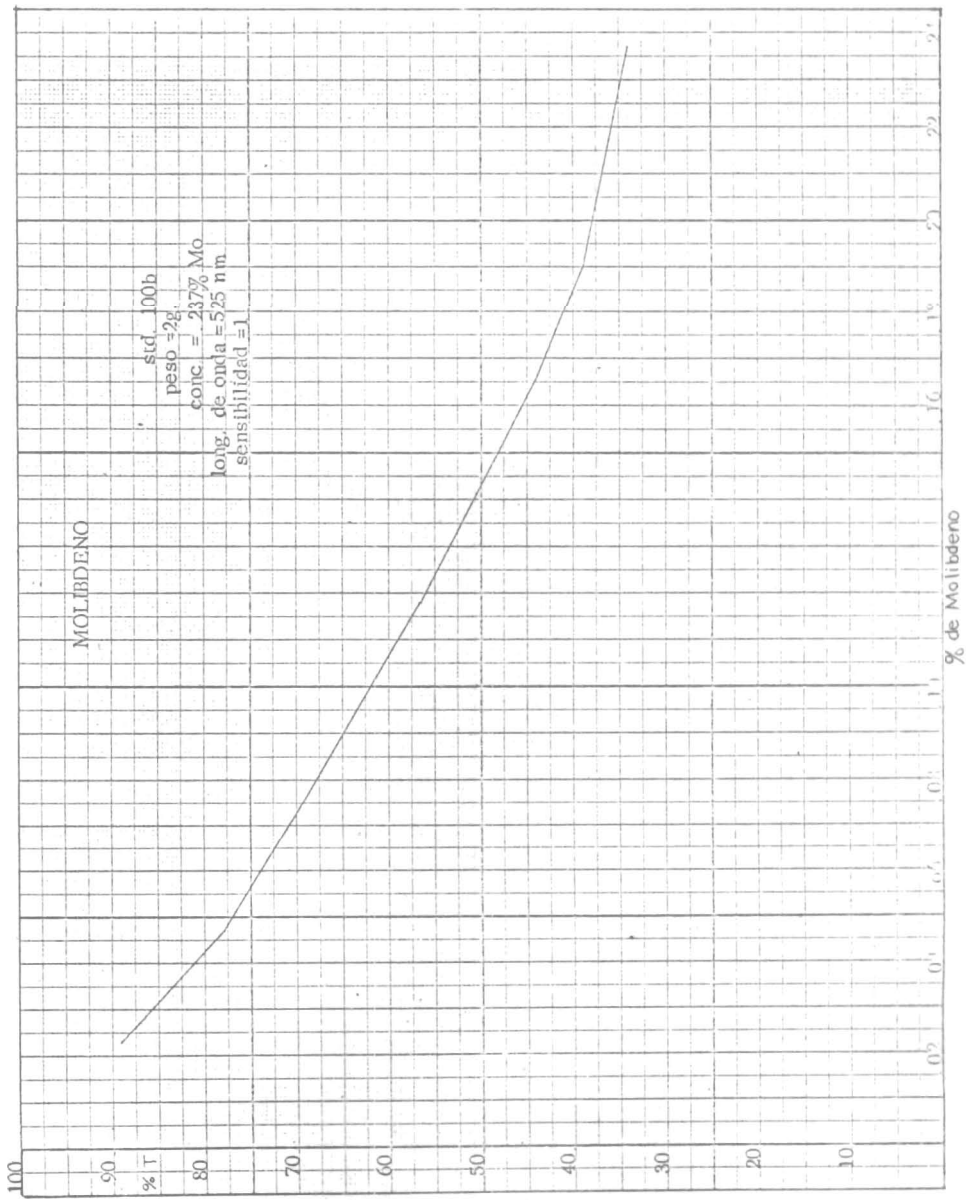
Así sucesivamente hasta para una alícuota de -
10 ml.

$$\begin{array}{l} 2.37 \text{ mg Mo} - 100 \text{ ml} \qquad \qquad \qquad x = 0.237 \text{ mg de Mo} \\ x - 10 \text{ ml} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ mg} - 100 \% \qquad \qquad \qquad x = 0.237 \% \\ 0.237 \text{ mg de Mo} - x \end{array}$$

Tabla V. Valores de % Transmitancia Vs. con
concentración de molibdeno (en %).

ml.	% Transmitancia	% Mo
1	89.0	.024
2	78.0	.047
3	70.5	.071
5	56.5	.118
7	44.0	.166
8	39.0	.189
10	34.0	.237



I.- Estaño.- Debido a que la única técnica conocida para determinar estaño por vía húmeda en aceros al carbono es muy larga, únicamente se determina estaño por vía húmeda en el producto; por lo cual se mencionará en control químico del producto.

J.- Cromo

Comparación de Métodos Colorimétricos para - Determinar Cromo en aceros al Carbono, usando difenilcarbazida.

Como se dijo en el primer capítulo, el cromo es - un elemento residual (0.02% - 0.30%); por lo cual para su determinación se deberá buscar un método que sea sensible a porcentajes bajos.

Se probaron varios métodos fotométricos, haciendo las modificaciones convenientes, para ajustar el método a este tipo de aceros.

A.- Oxidación con Acido Perclórico

B.- Oxidación con Permanganato de Potasio

Ambos métodos se basan en oxidar el cromo al estado de cromato, el cual con la difenilcarbazida forma un complejo de color rojo violáceo cuya absorbancia se determina a -- 530 - 540nm.

A.- Oxidación con Acido Perclórico

1.- Referencia^{5; 10}

2.- Equipo y Reactivos

2.1.- Espectrofotómetro

2.2.- Acido Nítrico 1:1

2.3.- Acido Perclórico al 70%

2.4.- Acido Fosfórico 1:1

2.5.- Acido Fluorhídrico al 5%

2.6.- Difenilcarbazida.- Disolver 0.300g o 300mg del reactivo en 150ml de metanol y diluir con 300ml de agua destilada, guardar en frasco amber.

2.7.- Espectrofotómetro Beckman

3.- Técnica.- Se pesa 0.100g de muestra y se transfiere a un vaso de precipitados de 150ml, se disuelve con 10ml de ac. nítrico 1:1, se calienta hasta que se disuelva totalmente la muestra; una vez disuelta se añaden 7ml de ac. perclórico para oxidar el Cromo de Cr^{+3} — Cr^{+6} , se cubre el vaso con vidrio de reloj y se continúa calentando a mayor temperatura, hasta densos humos blancos. Se deja enfriar a cristales húmedos.

Se añaden 20ml de agua caliente para poner las sales en solución y se transfiere a un matraz volumétrico de 100ml lavando varias veces el vaso, transfiriendo el agua de los lavados al matraz.

Se agregan 10ml de ac. fosfórico 1:1 para evitar interferencias del fierro.

Se agregan 5ml de difenilcarbazida, se agita y se deja reposar dos minutos para desarrollo del calor.

Se agregan 5ml de ac. fluorhídrico al 5% para eliminar totalmente la interferencia de fierro.

Se afora, se mezcla perfectamente, se toma la lectura de transmitancia después de dos minutos y antes de cuatro.

Se ajusta el espectrofotómetro usando como blanco agua destilada en la sensibilidad usada para construir la curva a 530nm de longitud de onda.

B.- Oxidación por medio del Permanganato de Potasio.

1.- Referencia^{23; 24}

2.- Reactivos

2.1.- Mezcla ácida.- A 500ml de agua adicionar 280ml de HNO_3 mezclar, enfriar y agregar 140ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ enfriar.

2.2.- Solución de Permanganato de Potasio al 1%.

2.3.- Nitrito de Sodio al 10% (se debe preparar diariamente).

2.4.- Difenilcarbazida.- Se prepara igual que en el método del ácido perclórico.

3.- Técnica.- Se pesa 100mg de muestra que se transfiere a un matraz erlenmeyer de 125ml y se disuelve a baja temperatura con 3ml de mezcla ácida, una vez disuelta, se diluye con 30ml de agua (agregar pequeños trozos de carbón rundum y se hierve.

Se adiciona gota a gota la solución de KMnO_4 al 1% (para oxidar el Cromo) se agrega hasta que el color rosa - persista despues de haber hervido la solución dos minutos.

Se adiciona gota a gota solución de NaNO_2 al 10% (para reducir el exceso de KMnO_4), hasta que el color rosa - desaparezca; se hierve por 30 segundos y se enfría

Una vez frío, se transfiere a un matraz volumétrico de 100ml, lavando el matraz sobre el frasco volumétrico, hasta obtener el volumen de 80 - 90ml.

Se agregan 30ml de la solución de difenilcarbazida recién preparada, se mezcla y se afora a la marca.

Se mezcla perfectamente y se toma la lectura de transmitancia después de dos minutos y antes de cuatro.

Se ajusta el espectrofotómetro usando como blanco agua destilada en la misma sensibilidad usada para construir la curva a 530nm de longitud de onda.

C.- Elaboración de Curvas de Calibración.- Para hacer una comparación más clara; los dos métodos se ajustaron para 0.100g de muestra, se utilizó el mismo estándar y las gráficas se trazaron con los mismos puntos.

$$\text{estándar } 19\text{g}_{\text{NBS}} = 0.374\% \text{ Cr}$$

Se pesó 0.100g de estándar, se siguió por separado cada una de las técnicas ya mencionadas. Una vez oxidado el cromo se aforó a 100ml y una vez homogenizada la muestra - se tomaron las alícuotas convenientes, continuando la técnica para cada una de ellas.

a) Cálculos

100mg - 0.374mg de Cr.

100ml - 0.374mg de Cr

3ml - x

$$x = 0.011\text{mg de Cr}$$

100mg de mta. - 100%

0.011mg de Cr - x

$$x = 0.011\%$$

Así sucesivamente hasta para una alícuota de 40ml.

100ml - 0.374mg de Cr

40ml - x

$$x = 0.147\text{mg de Cr}$$

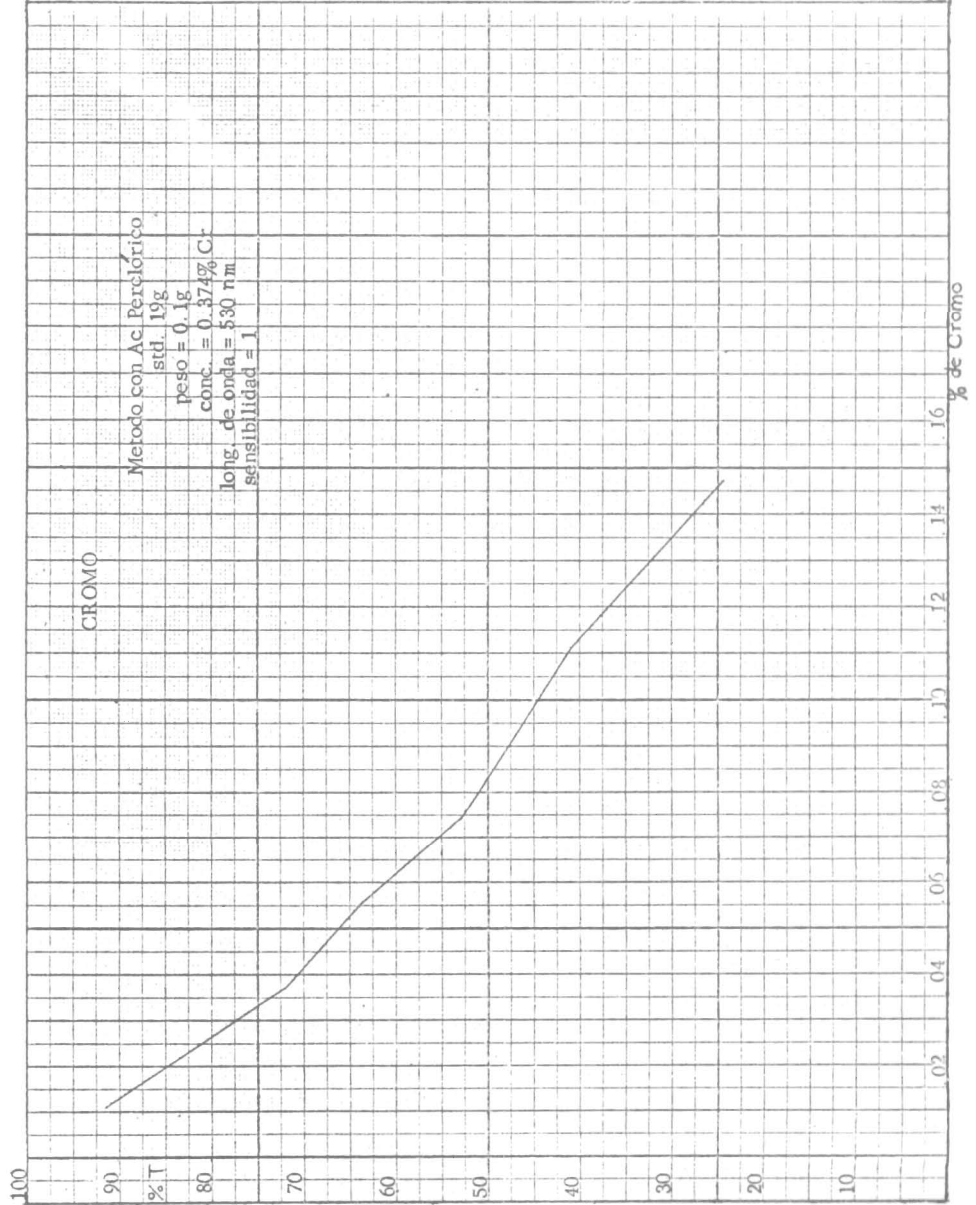
100mg de mta. - 100%

0.147mg de Cr - x

$$x = 0.147\%$$

Tabla VI.- Valores de % Transmittancia Vs. con concentración de Cr (en%) para ambos métodos.

Ml.	% Cr	Lecturas % Transmittancia		
		Mét. HClO_4		Mét. KMnO_4
		Curva A	Curva B	
3	.011	91.5	90.5	90.0
10	.037	72.0	71.0	65.0
15	.055	64.0	62.0	53.0
20	.074	53.0	43.5	43.0
30	.110	41.0	32.0	28.0
40	.147	24.5	18.0	18.5



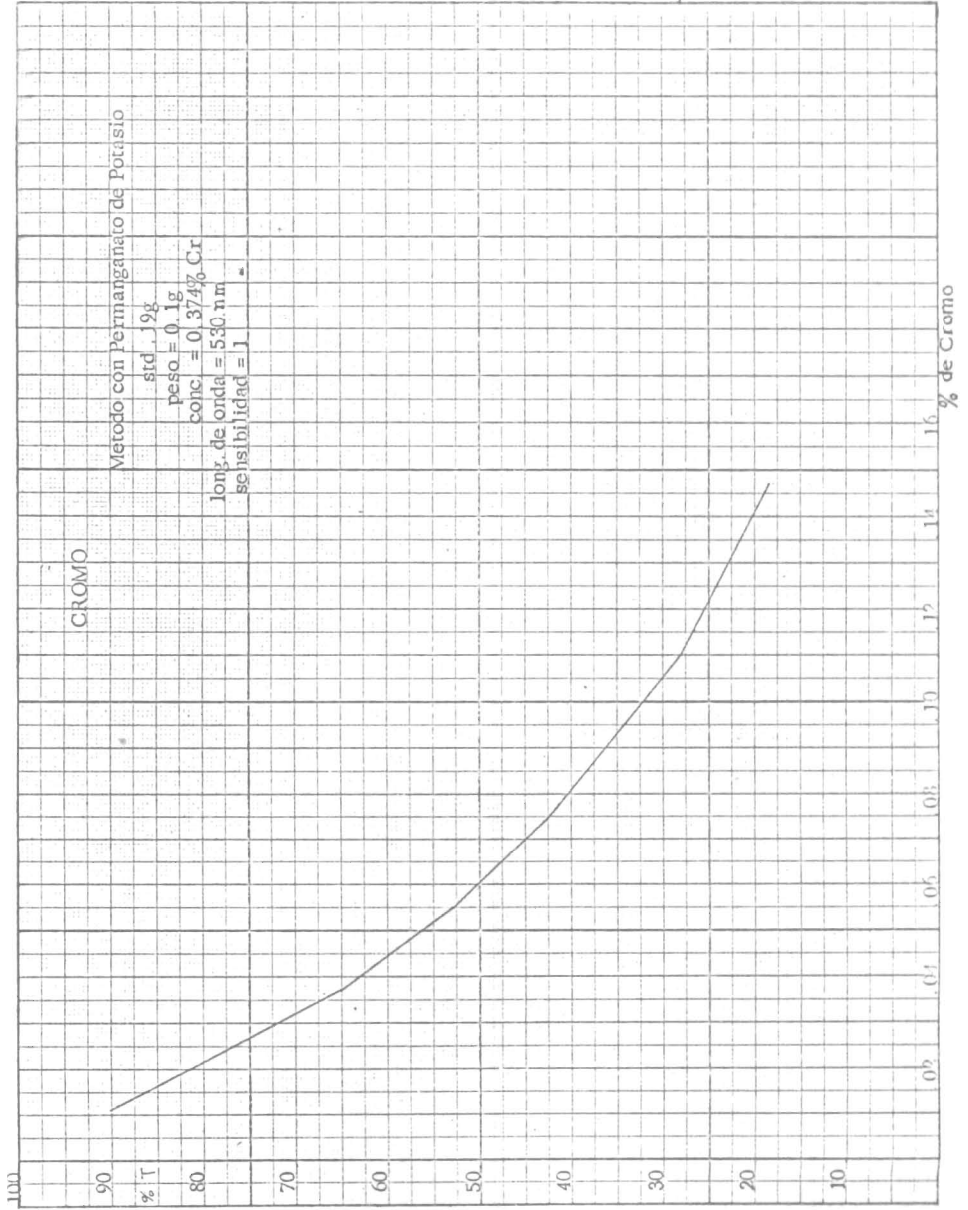


Tabla VII.- Comparación de resultados de Cromo

No. de muestra	Método del ácido Perclorico % Cr	Método del K_2MnO_4 % Cr
4154	.02	.05
4219	.02	.03
4220	.01	.05
4126	.05	.06
4216	.07	.08
4128	.10	.12
4167	.11	.12
4178	.09	.11
4226	.09	.12
4082	.11	.14
4132	.06	.06
4147	.07	.07
4158	.07	.07
4159	.08	.08
4160	.06	.06

Para la aplicación de los métodos se emplearon muestras representativas de diferentes coladas de los hornos.

A la segunda muestra preliminar únicamente se le determina Carbono y Manganeso, estas determinaciones se efectúan como las ya descritas para la primer muestra preliminar.

v

CONTROL QUIMICO DEL PRODUCTO

Los productos del Horno son: Acero líquido, gases y escoria.

Primero trataré de dar una breve introducción sobre el moldeo del acero líquido. Los aceros al carbono actualmente se moldean por Colada Continua.

A.- Colada Continua.- La colada continua es un importante paso del proceso de fabricación del acero. (Este proceso de colada) ofrece un alto rendimiento a bajos costos de operación. Aproximadamente un 20 % de la producción mundial de acero se moldea utilizando la colada continua²⁵. Debido a los grandes adelantos de este proceso y a sus interrelaciones con otros procesos para la manufactura del acero, se espera que dicho porcentaje se incremente.

El proceso de la Colada Continua comprende la siguiente secuencia de operación (fig. 3a).

1.- Transporte del metal líquido en cuchara - - (olla) a la máquina de colada continua.

2.- Flujo del metal de la cuchara al distribuidor y del distribuidor al molde.

3.- Solidificación parcial del metal en dicho molde mediante refrigeración con agua (enfriamiento primario).

4.- Extracción del producto del molde.

5.- Eliminación de calor del producto por medio

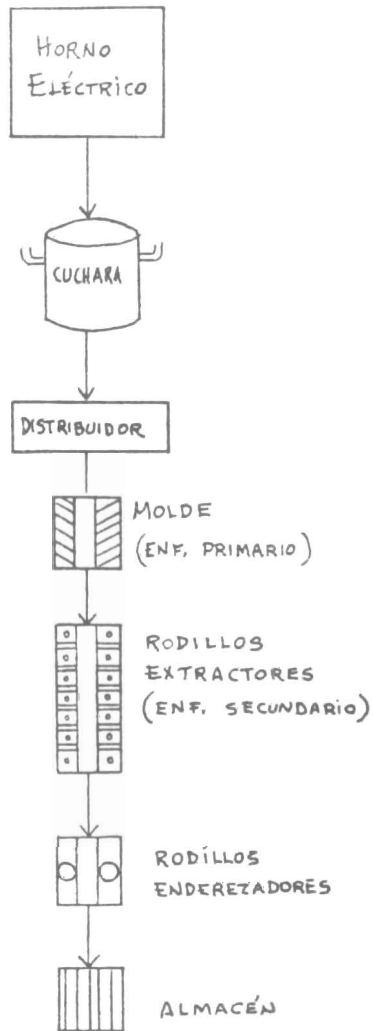


FIG. 3a. DIAGRAMA DE LA COLADA CONTINUA

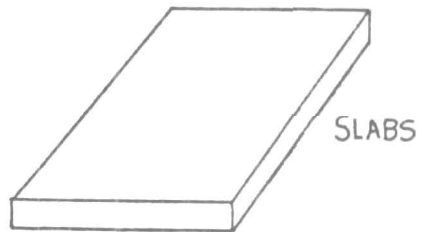
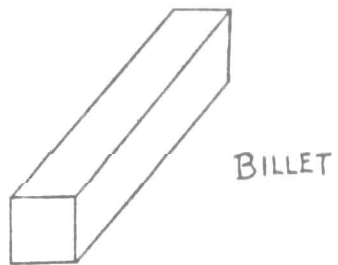


FIG. 3b. PRODUCTOS DE LA COLADA CONTINUA

de regaderas de agua (enfriamiento secundario).

6.- Corte y almacenamiento del producto colado.

Con este proceso de colado se pueden obtener dos clases de productos (fig. 3b). La colada continúa de planchones "slabs" y la colada continúa de palanquilla - - - (billets).

Es importante visualizar que utilizando la colada continúa, se elimina el proceso convencional de vaciado en lingotes y su laminado en los molinos desvastadores.

Las ventajas de la colada continúa de planchones sobre la colada de palanquillas²¹ son:

1.- Es más apropiado para la colada de Aceros - bajos carbón (% C 0.15).

2.- Es mayor el peso de acero por unidad de longitud, consecuentemente se obtiene una mayor velocidad de producción a menor velocidad de colada.

3.- Se logra la eliminación de defectos internos debido al alto grado de reducción en espesor del producto durante su laminación posterior.

La colada de palanquillas es más complicada por las siguientes razones:

1.- Por la mayor variedad de grados de acero que son colados en esta forma.

2.- El rango de dimensiones del producto es más variable y esto implica algunas consideraciones durante su laminación.

3.- La operación de la máquina de Colada Continua con varios hilos de vaciado, presenta ciertas complicaciones, por ejemplo; la obstrucción de una de las boquillas.

Los parámetros de la colada determinarán el tipo de máquina y calidad de producto, así como el rendimiento y economía del proceso en general.

Los parámetros más importantes son:

- 1.- Dimensiones del producto
- 2.- Grado de acero
- 3.- Cantidad de acero líquido por colar
- 4.- Temperatura de colada
- 5.- Velocidad de colada
- 6.- Condiciones de solidificación y enfriamiento.
- 7.- Longitud requerida del producto.

Una consideración más detallada de los factores y parámetros ya mencionados nos llevaría todo un libro.

La participación del laboratorio es dar la composición del producto.

La muestra para este análisis puede ser tomada en diferentes pasos de la colada como son:

1. Al vaciar de la cuchara al distribuidor
2. Al vaciar del distribuidor al molde
3. En el "billet" ya solidificado

El análisis de esta muestra es el más importante, ya que de él dependen los tratamientos y los usos que se den al billet.

B.- Análisis Químico.- El análisis de esta muestra representativa de colada, se verifica según los métodos mencionados para el análisis de la primer muestra preliminar, a excepción del Silicio y Estaño que a continuación se exponen.

a.- Determinación del Silicio

Método Gravimétrico

1.- Referencia³

2.- Equipo y Reactivos

- 2.1.- Acido clorhídrico 5 %.
- 2.2.- Acido perclórico 70 %.
- 2.3.- Acido nítrico 50 %.
- 2.4.- Mufla con control de temperatura.

3.- Técnica.- En un vaso de precipitados de 250 ml. se atacan 2 g. de muestra con 15 ml. de HNO_3 al 50%. Una vez que cesa la reacción vigorosa, se añaden 15 ml. de ácido perclórico al 70% y se cubre el vaso con vidrio de reloj,

se calienta y se lleva hasta cristales húmedos y se enfría al aire.

Una vez frío se lavan las paredes del vaso y vidrio de reloj con 60 ó 70 ml. de agua caliente, se agita, se calienta ligeramente hasta que se disuelven totalmente todas las sales con excepción de la sílice, se filtra recibiendo el filtrado en un matraz volúmetrico de 200 ml.

El precipitado se lava 10 veces con HCl al 5 % y cinco veces con agua caliente.

Se saca el papel filtro del embudo y se coloca en crisol de porcelana, se seca en una placa caliente y luego se calcina a 900°C. durante 50 minutos, se deja enfriar en desecador y se pesa el residuo.

4.- Cálculos

$$\% \text{ Si} = \frac{\text{Peso de residuo} \times 0.4675}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

b.- Determinación de Estaño

Método Volumétrico

1.- Referencia³

2.- Reactivos

2.1.- Acido clorhídrico R. A.

2.2.- Acido Sulfuroso 6 - 9 %

- 2.3.- Acido clorhídrico al 5 %
- 2.4.- Agua de Bromo
- 2.5.- Hidróxido de Amonio al 50 %
- 2.6.- Solución acuosa de molibdato de -
amonio al 1 %
- 2.7.- Acido sulfhídrico
- 2.8.- Acido nítrico R.A.
- 2.9.- Acido sulfúrico R.A.
- 2.10.- Solución acuosa de cloruro férrico
al 5 %
- 2.11.- Antimonio en polvo Q.P.
- 2.12.- Bicarbonato de sodio Q.P.
- 2.13.- Solución acuosa de iodato de pota-
sio 0.01N
- 2.14.- Mármol

3.- Técnica.- Se pesan 5.0000 g. de muestra que se atacan en un matraz Erlenmeyer de 500 ml con 60 ml - de ácido clorhídrico Q.P. y 10 ml de ácido sulfuroso 6-9 %, se tapa con vidrio de reloj y se calienta a 65°C. hasta la disolución de la muestra.

Una vez disuelta se agregan 100 ml de agua y 25 ml de ácido sulfuroso 6-9 % y se vuelve a hervir 5 min, se enfría dejando asentar la materia insoluble, se filtra en papel whatman # 541 o equivalente el filtrado se recibe en - vaso de precipitado de 600 ml.

Se añade al filtrado 5ml de agua de Bromo - y se hierve 5 minutos, se deja enfriar y se neutraliza con - amoniaco al 50 % hasta obtener un ligero precipitado permanen te; se añaden gotas de ácido clorhídrico al 5 % hasta la di-

solución del precipitado y un exceso de 10 ml

Se diluye con agua a 450 ml y se añaden 2 ml de la solución de molibdato de amonio al 1 % y se pasa ácido sulfúrico por espacio de 30 minutos, dejando reposar por espacio de una hora los sulfuros formados.

Se filtra usando papel whatman # 541 o equivalente y se lava con agua sulfhídrica 5 veces, se devuelve el filtro y el precipitado al vaso original, el cual contiene 25 ml de ac. nítrico y 10 ml de ac. sulfúrico. Se tapa con vidrio de reloj y se lleva a humos blancos, añadiendo más ac. nítrico en pequeñas porciones (resbaladas por la pared del vaso para evitar proyecciones) hasta la completa destrucción de la materia orgánica; se sigue hirviendo a humos hasta expeler vapores de anhídrido sulfuroso. Si es necesario se añaden 5 ml de ácido sulfúrico para llevar a efecto la destrucción total de la materia orgánica.

Se deja enfriar, se añaden 10 ml de agua y 15 ml de ac. clorhídrico se calienta para disolver las sales formadas; se agregan 5 ml de la solución de cloruro férrico al 5 % y amoniaco hasta la reacción alcalina, se hierve 10 minutos y se dejan asentar los hidroxidos formados.

Se filtra usando papel whatman # 4 o equivalente y se lava con amoniaco al 10% para eliminar todo el cobre; se desecha el filtrado. Se disuelve el precipitado con 10 ml de ácido clorhídrico y agua caliente recibiendo la solución en matraz Erlenmeyer de 500 ml se agregan 80 ml de ac. clorhídrico y se diluye a 200 ml con agua. Se agrega un gramo de antimonio en polvo y se lleva a ebullición para hacer la re-

ducción durante 50 minutos. Se enfría rápidamente en atmósfera de bióxido de carbono hasta una temperatura de 10°C.

Se titula con la solución de iodato, agregando antes un gramo de ioduro de potasio y 5 ml de solución de almidón.

4.- Cálculos

$$\% \text{ Sn} = (\text{ml. A} - \text{ml. B}) \text{ título}$$

en donde

ml. A = ml gastados en la titulación

ml. B = ml gastados en el blanco

5.- Blanco.- En un matraz se pone 5 ml de la solución acuosa de cloruro de fierro al 5 %; 80 ml de ácido clorhídrico, 80 ml de agua y un gramo de antimonio en polvo. Titular igual que en el problema.

VI

INSTRUMENTACION

En este capítulo describiremos brevemente el equipo auxiliar utilizado en las determinaciones antes mencionadas.

A.- Espectrofotómetro Beckman Modelo D.- para las determinaciones colorimétricas.

B.- Determinador Leco semiautomático para C y S

C.- Determinador Leco automático para C y S

D.- Espectrómetro de Rayos X.- Para cuantificar, Mn, P, Si, Cr, Cu, Ni, Mo, y Sn.

E.- Balanza Satmangan.- Para análisis de Fe-E

Su funcionamiento se explica con el diagrama óptico (fig. 4).

La luz de la lámpara de tungsteno se enfoca por el espejo condensador y se dirige en un solo haz al espejo de entrada que desvía la luz a la rendija de entrada del monocromador.

La luz incide en el espejo plano y se refleja al prisma Ferry donde se dispersa en todas sus longitudes de onda.

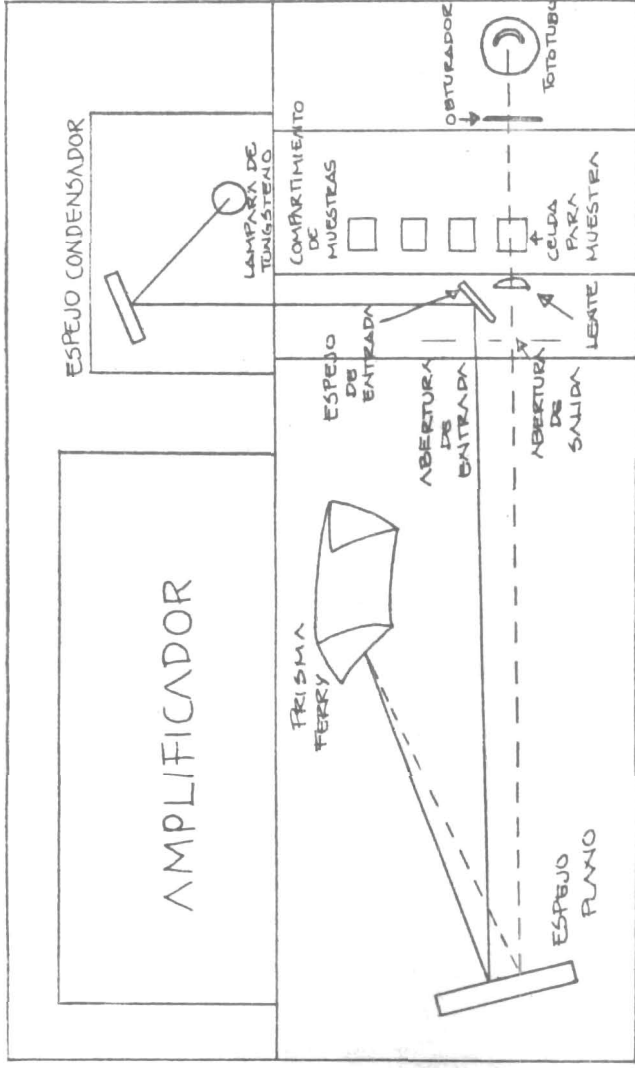


FIG 4 DIAGRAMA ESPECTROFO-
 TOMETRO BECKMAN
 MODELO B

La longitud de onda deseada se obtiene por rotación del selector de longitud de onda, ya que este ajusta la posición del prisma.

La longitud de onda seleccionada se dirige al espejo plano que a su vez la envía a través de la rendija de salida del monocromador para atravesar la muestra. La luz transmitida por la muestra incide en el fototubo, originando una señal eléctrica que mide el registrador.

D.- Determinador Leco Semiautomático para C y S.- Este determinador consta de un Horno de Inducción, un purificador de O_2 , una bureta graduada para medición del volumen de gas y titulador semiautomático para S.

Carbono¹⁶

El Horno de inducción alcanza hasta - -
3000°F.

La muestra se pesa (1g para carbones bajos y 0.250g para carbones altos) y se transfiere a un crisol refractario especial en el cual se agrega un acelerador (Fe y Cu estañado) para que la oxidación comience a temperatura más baja, este crisol se coloca en el pedestal movable para introducir la muestra al tubo de combustión dentro del horno de inducción, la cual con ayuda del O_2 libre de humedad se quema la muestra.

Todo el Carbono de la muestra se convierte

en bióxido de carbono, también se oxida el Azufre; el Hierro y elementos aleados se convierten en óxidos sólidos, éstos - en su mayor parte permanecen en el crisol, pero parte de los óxidos de Fe y Sn son arrastrados por la corriente de Oxígeno; pero los gases se filtran en la trampa de polvo, pasando solamente CO, CO₂, O₂ y SO₂.

El anhídrido sulfuroso es absorbido en seguida por la trampa de azufre (que está hecha a base de - - MnO₂); los gases CO, CO₂ y el exceso de O₂ se hacen pasar -- por un catalizador de platino en forma de esponja para trans formar el CO a CO₂.

La mezcla de CO₂ y oxígeno se hace pasar - hacia la solución de KOH en otro recipiente, aquí todo el CO₂ es absorbido y deja solo el O₂ liberado, el cual es conducido de nuevo a la bureta, donde se anotará menor volumen que el anterior por la pérdida del CO₂. Ahora la altura de la - columna de la solución roja niveladora, arriba del cero es - igual al volumen de CO₂ perdido. Como el gas cambia de volú men con la presión y la temperatura; debiera determinarse un factor por medio de la presión barométrica y la temperatura del gas, y multiplicar por este factor la lectura final de - la bureta.

Para retener el gas a temperatura constante durante la determinación, la bureta es rodeada de agua.

Azufre¹⁷

El titulador está diseñado para la determi

nación de Azufre por el Método Yodométrico-Combustión, cuyo principio se basa en la ecuación siguiente:



Al recipiente de titulación se añaden HCl, KI y solución de almidón. Al adicionar una pequeña porción de solución estándar de KIO_3 , se desaloja yodo libre, que es indicado por el almidón al tornarse azul. La bureta automática que contiene el KIO_3 se llena hasta el cero o punto de comienzo.

La muestra a la que se le está efectuando el análisis es fundida con Fe puro y oxígeno, el azufre de la muestra se oxida a SO_2 y/o SO_3 dependiendo de las condiciones de la combustión, pero solo el SO_2 es titulado por el método yodométrico. El SO_2 de la muestra fundida se conduce al recipiente de titulación donde reacciona con el I_2 libre formando ácido yodhídrico. Como el almidón se colorea de azul que solo en presencia del I_2 y no cuando el I_2 está combinado, el almidón se decolora. Se añade entonces mas KIO_3 para producir mas yodo libre y la solución se tornará de nuevo a su color original. Esto se repite de manera continua hasta que todo el SO_2 se ha desprendido de la muestra y ha sido titulado. Se lee la cantidad de KIO_3 usada, la lectura de la bureta nos da directamente la cantidad de azufre.

Para obtener el título correcto de la solución de Yodato se usan muestras estándar o de valor conocido, corrigiendo la solución por la adición de agua o sal según el caso, hasta tener un resultado correcto, como una lectura directa en la bureta.

Es importante que la muestra se caliente lo suficiente para que el % de azufre oxidado sea constante y no sobrecalentar inutilmente el crisol. Esto se logra usando siempre una corriente regulada de O_2 libre de humedad.

C.- Determinador Leco Automático para C y S

Principio de Operación

1.- Radiación IR y Absorción¹⁸.- La fuente de radiación IR consiste de un alambre de nicromo, que se calienta hasta aproximadamente $850^{\circ}C$. La fuente de IR produce radiación visible, así como longitudes de onda en el espectro IR.

El Dioxido de carbono (CO_2), el monoxido de carbono (CO) y el dioxido de azufre (SO_2), absorben energía IR a una longitud de onda dentro del espectro IR. Al pasar frente a la fuente de radiación, los tres gases absorben energía y consecuentemente llega menos radiación a los detectores.

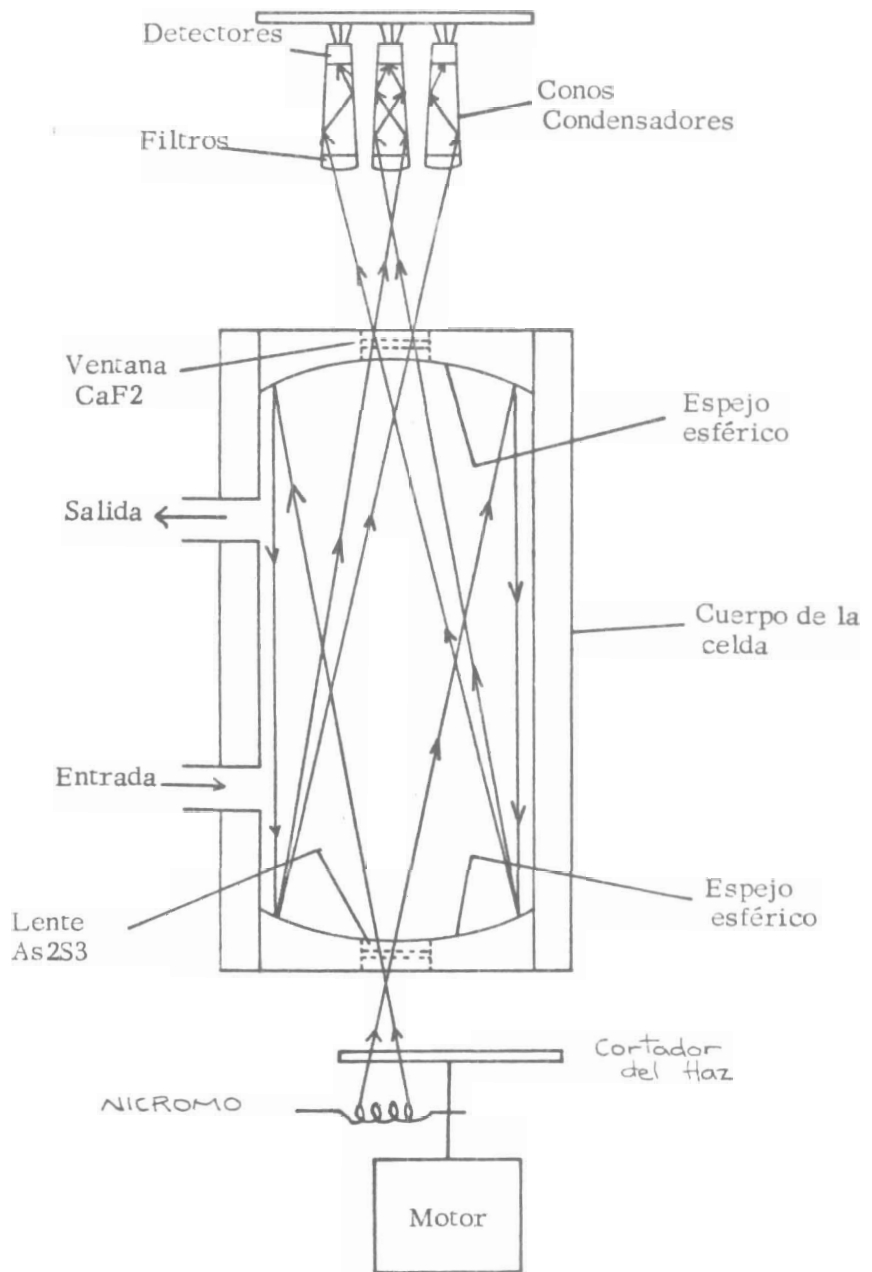
Es importante que la celda de IR esté libre de vapor de agua para la absorción de CO_2 SO_2 . La longitud -

de onda para la absorción de CO no se afecta por el vapor de agua.

2.- La Celda de IR y Detección.- La celda de IR es una aplicación de la celda axial. Una celda se usa tanto como referencia y cámara de medición. Básicamente los tres gases son detectados continuamente y simultáneamente. La celda de IR (fig. 5) consiste de una fuente de IR, dos espejos cóncavos, chopper, tres filtros para control de longitud de onda, tres conos condensadores y tres detectores idénticos para IR.

La radiación IR es modulada por un motor de 75 Hz antes de entrar al cuerpo de la celda. La radiación entra al cuerpo de la celda a través de un cristal de trisulfuro de Arsénico ($As_2 S_3$) que va colocado en el centro del primer espejo cóncavo. La radiación atraviesa la celda varias veces y sale a través de la ventana de fluoruro de calcio (CaF_2) colocada en el segundo espejo cóncavo.

A continuación la energía IR entra a los tres filtros de precisión de longitud de onda. Cada filtro transmite selectivamente una de las tres longitudes de onda (CO_2 , CO ó SO_2). Después la radiación pasa a través de los tres conos condensadores, los cuales concentran la radiación hacia cada uno de los detectores. Los detectores de estado sólido responden a un cambio de energía siendo independientes de la longitud de onda. El voltaje de salida de la celda aumenta en forma exponencial, conforme aumenta la concentración del gas.



Se establece un nivel de referencia llenando el cuerpo de la celda con oxígeno. Esto permite que la mayor parte de energía alcance cualquier detector (CO_2 , CO , SO_2). La señal que emiten los detectores es un voltaje.

Considerando una sola señal, por ejemplo - la señal del CO_2 , este voltaje a su máxima energía sirve como nivel de referencia.

3.- Secuencia de Detección (CO_2 como ejemplo).

3.1.- La celda se limpia para eliminar los gases de combustión y se llena con O_2 .

3.2.- Se activa el Switch de inicio.

3.3.- Se observa y se anota la señal lineal de salida (nivel de referencia).

3.4.- La muestra se quema y el CO_2 entra en la celda.

3.5.- Cuando el selector está en la posición de CO_2 , estas moléculas absorben la radiación IR (disminuyendo el flujo de CO_2 a la salida de la celda) como queda indicado en la pantalla digital de carbono.

3.6.- Todo el CO_2 resultante de la combustión de la muestra se homogeniza con el gas acarreador (O_2).

3.7.- El detector se estabiliza (nivel de medición) según queda indicado en la pantalla digital de carbono (ya no se observan variaciones).

Nota.- La diferencia entre los dos niveles, el de Referencia y el de Medición nos da la concentración de CO_2 .

La saturación de la cámara ocurre cuando toda la radiación IR a la longitud de onda del CO_2 , es absorbida - por las moléculas de CO_2 , entonces el voltaje del detector de salida es próximo a cero.

D.- Espectrómetro de Rayos X.

Este espectrómetro se basa en bombardear la muestra por medio de la radiación proveniente del tubo de Rayos X. La muestra emite entonces el espectro de Rayos X de los elementos presentes¹⁰.

Como veremos más adelante está fundamentado en la fluorescencia de Rayos X.

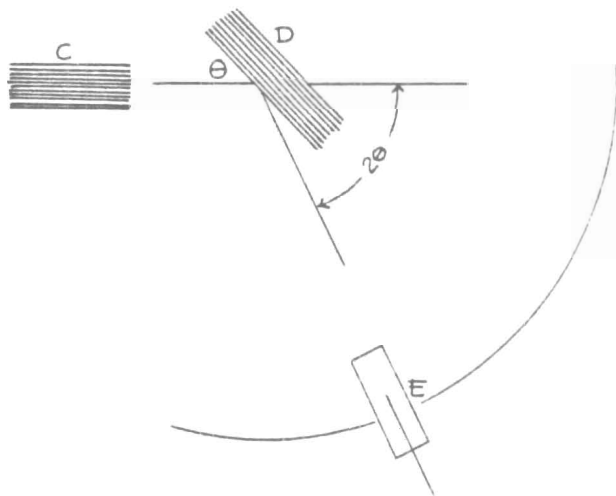
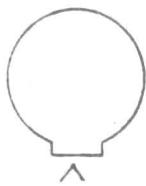
I.- Fluorescencia de Rayos X.- ⁴ 11 El orden de los componentes para la espectroscopía fluorescente de Rayos X es esquematizada en la fig. 6.

Los Rayos X primarios provenientes del tubo de Rayos X, al incidir sobre la muestra generan los Rayos X característicos de los elementos de la muestra. La muestra puede ser un solo elemento como una lámina de cobre, una liga como el acero, una mezcla de polvos como los pigmentos de pintura, o un líquido conteniendo ciertos elementos en solución.

Los Rayos X característicos son emitidos en todas direcciones el primer paso en el análisis, es limitarlos en forma de un haz paralelo usando el colinador.

El colinador es un conjunto de hojas paralelas espaciadas entre sí desde 0.005 in - 0.050 in.

La divergencia angular del rayo que emerge varía desde 0.07 - 0.7° dependiendo de los espacios anteriormente dichos.



- A.- TUBO DE RAYOS X
- B.- LA MUESTRA
- C.- EL COLIMADOR
- D.- EL CRISTAL ANALIZADOR
- E.- EL DETECTOR

FIG.- 6
GEOMETRÍA DE LA FLUORESCENCIA
DE RAYOS X

La divergencia admitida por el colimador se usa como factor limitante en la resolución del espectro.

Después de pasar a través del colimador, el nuevo haz paralelo de radiación policromática incide en el cristal analizador.

Para cada fijación del cristal, una sola longitud de onda puede ser difractada según la ecuación Bragg.

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

donde n.- es el orden de difracción (n=1)

λ .- longitud de onda en Å°

d.- es el espacio interplanar del cristal en Å°

θ .- Es el ángulo entre la radiación incidente y la superficie del cristal expuesta.

La radiación difractada sale a un ángulo de 2θ con respecto a la radiación incidente y es medido por el detector. A medida que pasa todo, el espectro por la muestra, el cristal va girando a través del rango $\theta=0^{\circ}$ hasta $\theta=90^{\circ}$ y el detector gira al doble de la velocidad a la que gira el cristal, en forma tal que, el cristal siempre esté en posición para interceptar la radiación difractada.

Las longitudes de onda de las líneas de Rayos X medidas determinan los elementos presentes en la muestra y la intensidad de la línea nos relaciona el % de ese elemento en la muestra.

E.- Balanza Satmagan

Principio de Operación²⁰.

En esta balanza pueden ser analizados muchos materiales aprovechando las propiedades magnéticas de sus constituyentes. Por ejemplo: la determinación de la magnetita en ciertas escorias o minerales es efectuada exitosamente por medio de la pesada magnética. De entre los muchos métodos disponibles el más confiable es el que consiste en la medición -- del momento magnético de la muestra, cuando ésta es saturada -- magnéticamente.

La Satmagan (Analizador de Saturación Magnética) es una balanza magnética en la cual, la muestra es pesada en campos gravitacionales y magnéticos (fig. 7). Si el -- campo es lo suficientemente fuerte como para saturar el material magnético en la muestra, la relación de las dos pesadas -- es linealmente proporcional a la cantidad de material magnético que está presente en la muestra.

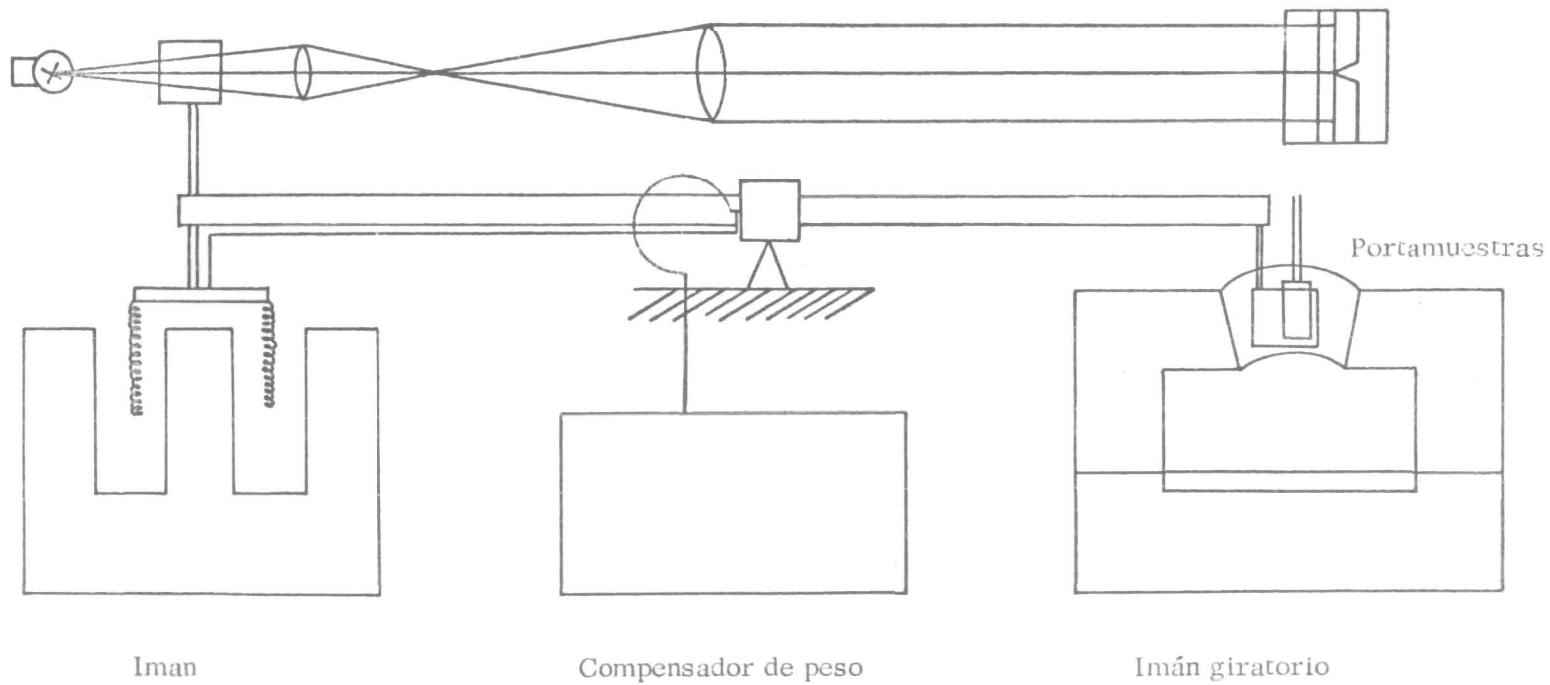


Fig. 7. Balanza Satmagan

CONCLUSIONES

1. La producción de acero, en sus diferentes tipos, es una medida del desarrollo económico de un país. El amplio uso de esta aleación en la vida diaria exige un control de calidad estricto y exhaustivo tanto de sus materias primas, como de sus procesos y productos terminados.
2. Ya que las cualidades de un acero dependen significativamente de su composición, el control químico resulta indispensable — dentro de un plan general de control de calidad — para verificar que dicha composición concuerde con las especificaciones requeridas.

Respecto a la comparación de métodos espectrofotométricos para la determinación de cromo:

3. Método del ac. perclórico:

- a. Experimentalmente se observó que no hay repetibilidad de resultados, por lo cual se obtuvieron dos curvas. Posteriormente se promediaron las transmittancias para la elaboración de la curva de trabajo.

- b. Resultados bajos, debido a la falta de control en la reacción de oxidación, así como pérdida de cromo por exceso de temperatura, cuando se lleva a humos densos.

4. Método de permanganato de potasio:

- a. La reacción de oxidación del ion cromo se controla eficazmente al adicionar el oxidante (KMnO_4) y el reductor (NaNO_2), debido a la facilidad de observación de las dos reacciones.

b. El método ofrece mayor repetibilidad de resultados.

c. El tiempo estimado es menor que en el método del ácido perclórico.

5. Las técnicas analíticas modernas, tanto de IR como de Rayos X, utilizadas en la Industria Siderúrgica presentan dos grandes ventajas:

a. La rapidez

b. Exactitud

En dichas técnicas se emplean equipos de costo elevado fuera del alcance de una industria pequeña. Sin embargo se puede lograr una exactitud satisfactoria con las técnicas espectrofotométricas mencionadas, siempre y cuando se tenga una eficiente elaboración de curvas de calibración.

VII

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Apraíz Barreiro José, Aceros Especiales y Otras Aleaciones, Dossat Plaza, 2a. edición, Madrid, 1971.
- 2.- ASTM, Methods Chemical Analysis of Metals, American Society for Testing Materials, Vol. 32, Baltimore, 1968.
- 3.- ASTM, Methods Chemical Analysis of Metals, American Society for Testing Materials, Vol 12, Baltimore, 1976.
- 4.- Birks, L. S., x - Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, 2a. edición, New York, 1969, pp 1-3.
- 5.- Furman, N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, - Lancaster, 5a. edición, United States of America, 1959, p. 561.
- 6.- Furman, N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, - Lancaster, 6a. edición, United States of America, 1967, p.p. 653-654, 396, 409, 689, 690, 357.
- 7.- Kirk Raymond, Enciclopedia de Tecnología Química, UTEMA , 1a. edición, México, 1966, Tomo IX, p.p. 477, 478.
- 8.- Metallurgical Society of AIME, Electric Furnace steelmaking, 1963, p.p. 150-160, 200-205.
- 9.- SAE, Handbook, Soc. of Automotive Engineers, United States of America, 1972.
- 10.- Snell and Snell, Colorimetric Methods of Analysis, D. - Van Nostrand Company Inc., New York, 1959, p.p. 268-269, 273-274, 345-347, 478-481, 268-269, 274-276.

- 11.- Willard, Merrit, Dean, Instrumental Methods of Analysis, D. Van Nostrand Company Inc. 4a. edición, New Jersey, - 1965, p.p. 206, 216.

Las revistas y artículos técnicos empleados son los siguientes.

- 12.- Dunleavy, R. A., Wiberley, S. B. and Marley, J. H., Analytical Chemistry, 22, 170-22 (1950).
- 13.- Hiroshi S. Sawabe, Conceptos y Fórmulas Aplicadas a Hornos Eléctricos de Arco, USAR, México, D.F., 1975.
- 14.- Wakepeace, G. R. and Craft, C. W., Colorimetric Determination of Nickel in Steel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., - 16, 157-7 (1944).
- 15.- Instructivo, Espectrofotómetro Beckman D catálogo 1200 - serie 100 - 22 - 61.
- 16.- Instructivo Laboratory Equipment Corporation del Sp. - Mod. 572-100.
- 17.- Instructivo Manual For Operation of Leco Sulfur Determinators Modelo 517.
- 18.- Instructivo Laboratory Equipment Corporation del Sp. - Modelo CS13.
- 19.- Instructivo Espectrómetro Applied Research Laboratories, Modelo 7200.
- 20.- Instructivo Balanza Satmagan.

- 21.- Guerrero A. Alfonso, Estudio para el proyecto de una -
Acería Eléctrica con Colada Continua y Planta de Lami-
nación, San Luis Potosí, S. L. P., 1974.
- 22.- Villegas A. F. Ing., Seminario Control de Calidad en -
Hornos Eléctricos y Colado Continuo para la Fabricación
de Aceros al Carbono, México, D. F., 1973.
- 23.- Industrial Analytical Methods (Perkin - Elmer), Núm. -
401, Feb. 1968.
- 24.- Método ARMCO Research - Center.
- 25.- Engineering Summer Conferences, the University of Mi-
chigan - College of Engineering 7627 Continuous Casting,
August 2-6, 1976.

2000

2000