

152

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

Informe Profesional Presentado por:

Roberto Lorenzo Diaz
- 1968 -

laboratorios nacionales de fomento industrial

méxico, d. f.

- 1968 -



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

U. N. A. M.

FACULTAD DE QUIMICA

Informe Profesional Presentado por:

Roberto Lorenzo Díaz
- 1968 -

ANALISIS DE CARBONO, MANGANESO Y
CROMO EN CHATARRA DE ACERO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

L. N. F. I.

Informe Profesional Presentado por:

Roberto Lorenzo Díaz

Químico Metalúrgico

Jurado asignado Originalmente según el Tema

Presidente: Prof. Eduardo Schmitter Villada
Vocal : Prof. Armando Acosta Espinosa
Secretario: Prof. Alberto Obregón Pérez
1er. Suplente: Prof. Alberto Cervantes Alvares
2o. Suplente: Prof. Jorge Mancarini Peniche

Sitio donde se desarrolló el Tema

**LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO
INDUSTRIAL**

**Roberto Lorenzo Díaz
Sustentante**

**Q.M. Armando Acosta E.
Asesor del Tema**

I N T R O D U C C I O N

Antecedentes

El autor de este Informe, que trabajó dentro del período de los años 1966 - 1967 en la compra-venta de chatarra, fue solicitado para que efectuara un estudio tendiente a establecer el método, o métodos más apropiados, para la selección de determinado tipo de chatarra, con la cual la compañía que solicitaba el estudio, carga sus hornos eléctricos para la fabricación de aceros aleados.

Al presentar a la compañía un estudio preliminar, ésta desistió de seguir con el proyecto, lo cual no fue obstáculo para que el autor de este Informe siguiese adelante, ya que le pareció un tema interesante y definitivamente relacionado con su especialidad profesional y actividades comerciales.

Generalidades

a) Métodos no cuantitativos de selección

Dentro de la línea de compra-venta de chatarra se manejan las de cobre, aluminio y fierro; de éstas sólo interesan para este Informe las aleaciones ferrosas, en concreto, los aceros aleados, que son utilizados en la carga de hornos eléctricos.

El control de la chatarra con que se cargan los hornos eléctricos se reduce en muchas compañías a una cuidadosa selección efectuada, generalmente, por una persona, técnico o no, de gran experiencia, pero sin llegar dicha selección más allá de lo que es posible obtener con un método que no sea cuantitativo.

Desde luego, y aunados a la experiencia de algunos seleccionadores de chatarra, existe por lo menos un método no cuantitativo para seleccionar ésta, y es el de la chispa,

que consiste esencialmente en la aplicación no cuantitativa de algo muy definido, como es la emisión de colores característicos por elementos excitados.

Se menciona en forma superficial en qué consiste el citado procedimiento, dado que se puede considerar que está relacionado en su base técnica con los procedimientos cuantitativos que se mencionarán en el curso de este Informe.

Este procedimiento, que es utilizado más generalmente para estimar la dureza y, en consecuencia, el tratamiento térmico de herramientas, nos da también una idea de la composición cuantitativa del acero y, bajo ese criterio, se describe a continuación.

Se realiza sujetando una pieza sobre una rueda de esmeril y observando el haz de chispas; es posible para un observador entrenado diferenciar entre varias clases de chatarra por medio del color de la chispa, la longitud de ésta y

las características generales del final de la cauda de las chispas, las cuales se dividen a su vez en varias chispas pequeñas.

Además de la anterior, se pueden mencionar otras pruebas como la de aplicación de reactivos químicos sobre una superficie limpia de la muestra, para apreciar el contenido de níquel y algunos otros elementos. Se utiliza también la selección magnética.

b) La mayoría de los hornos eléctricos de arco trabajan con un ciento por ciento de chatarra, y tan sólo algunos, operan con un 40 - 50 por ciento de hierro de primera fusión caliente. Este último caso se presenta cuando se cuenta con hierro de primera fusión procedente de un alto horno. En algunos casos suele usarse lingote de hierro de primera fusión.

Roberto. V.H.
Lorenzo Diaz, Roberto. V.H.
Análisis de carbono, Manganeso y
Cromo en
México, 1968.
Chatarra de acero.

ta obvia la necesidad de tener una selección
por métodos cuantitativos, que nos permitan
lisis químico de ésta, también es evidente
derarse cuidadosamente los casos en que re-
analizar previamente los lotes de chatarra,
e en muchos casos en diversas formas, ta-
costales de rebabas y/o torneaduras,
en la mayoría de los casos heterogéneas.

Por otra parte, se hace hincapié en el hecho de que en el
mejor de los casos, para algunos tipos de chatarra, tales
como monoblocks, flechas, ruedas de ferrocarril, etc., es
tan apropiado el análisis previo que se llega a pesar la
chatarra y a partir del análisis químico, en este caso ya
conocido, se calcula con buena aproximación el análisis
químico de la colada resultante.

De cualquier modo y en cualquier caso, sea o no homogénea, la chatarra al fundirse y homogeneizarse deberá muestrearse y proceder a su análisis elemental cuantitativo; de tal manera que sea posible afirmar que la mejor forma de clasificar chatarra es en el horno.

Métodos Cuantitativos

a) Los métodos de análisis químico cuantitativo por vía húmeda, según los procedimientos más ortodoxos, son extraordinariamente exactos y confiables; sin embargo, en la mayoría de los casos consumen mucho tiempo en su ejecución, asimismo requieren una manipulación hábil durante el desarrollo de los análisis.

Desde luego, existen combinaciones de los métodos de vía húmeda con una gran variedad de derivaciones a métodos instrumentales, que permiten ahorrar mucho tiempo en la ejecución de aquéllos.

Se puede mencionar, principalmente, los colorimétricos, auxiliados éstos a su vez por las técnicas de separación por solventes selectivos, resinas de intercambio iónico, electrodeposición, etc.

De cualquier forma, si bien todas estas modificaciones permiten consumir menos tiempo en un análisis, siguen siendo bastante tardados y, por consiguiente, de un elevado costo, así como insuficientes para el manejo de un gran número de muestras.

b) Análisis químico por medio de instrumentos

Los datos analíticos son la base de la operación de todos los procesos metalúrgicos. Esto será aún más cierto, si se reúnen la rapidez y la exactitud en las determinaciones que permitan efectuar un control de calidad eficiente.

Existen varios métodos instrumentales para el análisis de las aleaciones ferrosas; sin embargo, las técnicas más empleadas son las de espectrometría de emisión y la de fluorescencia en Rayos-X.

Se recurrió a los fabricantes de instrumentos, solicitando folletos concernientes al análisis de materiales ferrosos, complementando los datos obtenidos con los conceptos publicados en el Capítulo No. 3 del Standard Methods of Analysis, Sexta Edición.

Como ya se mencionó, los métodos de espectrometría por emisión y Rayos-X, son las técnicas más utilizadas en el análisis de materiales con base de hierro en los Laboratorios de producción.

Si bien estas técnicas permiten la determinación de varios elementos en una sola muestra, desde luego es aún necesario recurrir a otras técnicas para complementar el análisis, cuando así es requerido. (Carbón por combustión, Azufre por combustión, etc.).

Desde luego que la combinación de las técnicas de espectrometría por emisión y por Rayos-X, permiten determinar un gran número de elementos, reduciéndose el de aquéllos que tengan que determinarse por otros medios, de tal manera que cuando los estándares que se utilicen sean los apropiados y que el número de muestras sea elevado, estos procedimientos resultan ser los más adecuados, dado que reducen el tiempo y el costo por análisis.

c) Considerando lo anterior, se orientó este Informe hacia la verificación de los siguientes factores : exactitud del método, duración del análisis.

No fué posible conseguir facilidades para el uso de un equipo de emisión; sin embargo, en los LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL, se recibieron ilimitadas facilidades para el uso del equipo de fluorescencia de Rayos-X, así como el empleo de su Laboratorio de vía húmeda para la comprobación de los datos obtenidos por espectrometría.

a) Fluorescencia de Rayos-X

El método de análisis químico cuantitativo por fluorescencia de Rayos-X tiene por objeto valorar la concentración de un elemento contenido en una muestra dada, con base en mediciones de la intensidad de la radiación fluorescente, resmitidas por los átomos del elemento.

Se logra la emisión fluorescente de los átomos de la muestra, sometiéndola a la acción de la radiación X de un tubo que emite una gran parte de la energía de Rayos-X del espectro continuo. La radiación fluorescente es analizada por el fenómeno de difracción mediante un cristal adecuado.

Una vez separada dicha radiación en los diversos haces producidos por los elementos, la intensidad de cada uno se mide mediante un tubo detector apropiado que se asocia a un sistema contador. El número que resulta de dicha medición, se hace corresponder a la concentración del elemento en la muestra de que se trata.

Con el nombre de espectrógrafo de Rayos-X se conoce el aparato comercial diseñado para efectuar análisis químicos cualitativos y cuantitativos. De dicho instrumento existen en el mercado diversas variantes producidos por otras tantas compañías, pero siempre se basan en el principio arriba señalado.

Los Rayos-X del tubo excitador, inciden en la muestra y provocan la emisión de Rayos-X, característicos fluorescentes de los átomos irradiados. Esta radiación una vez colimada se hace incidir sobre un cristal de fluoruro de litio el cual, conforme a la propiedad de difracción, analiza la radiación fluorescente; es decir, refleja con diferentes ángulos los haces de diversas longitudes de onda. Estos haces son recibidos, sucesivamente, por un tubo detector adecuado, el que puede ser, dependiendo de la radiación que se trate, de Centelleo Geiger, contador proporcional y proporcional de flujo.

Asociado a un sistema de registro automático, el contador valora las intensidades de los diversos haces, ya sea en la forma de una gráfica, o bien, registra el total de pulsos que tienen lugar en un tiempo dado.

El cristal analizador que tiene unas dimensiones aproximadas de $7 \times 2 \times 0.5$ cm gira sobre un eje que pasa por el centro de su cara superior y es perpendicular al plano, su operación se explica mediante la ley de "Bragg" cuya expresión es la siguiente : $n\lambda = 2d \sin \theta$

en la cual "d" representa la distancia interplanar de la familia de planos de la red del cristal que es paralela a la cara de mayor área del mismo.

Dicha distancia, la cual es característica del cristal, tiene un valor preciso y es por consiguiente una constante (en la ecuación 1) El ángulo θ está determinado por la dirección del haz fluorescente y el plano del cristal, "n" es el orden de la difracción.

Si se tiene $n = 1$ la ecuación (1) da un valor de λ para cada valor de θ , para $n = 2$ se tendrá también un valor de λ tocante a cada ángulo θ . Concretando, el haz correspondiente a la línea $K\alpha$, del cobre (Cu) se presentará con un ángulo θ ; para $n = 1$ con un ángulo 2 para $n = 2$, etc., hasta el valor máximo de "n" dado por la relación $n = \frac{2d}{\lambda}$ derivada de la ecuación (1).

El cristal se encuentra fijado sobre el eje de un goniómetro, éste tiene un medidor automático que permite leer fácilmente el ángulo 2θ , o sea, el que se forma entre las direcciones del haz fluorescente y el haz difractado por el cristal.

Coordinado con el movimiento giratorio del cristal, el tubo detector gira también sobre el mismo eje, con objeto de mantener siempre un ángulo que es también igual a θ , entre la dirección del eje del cilindro del detector y el plano del cristal, por esta razón el detector recibe siempre los rayos difractados.

b) Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos-X

El análisis se hace mediante la gráfica obtenida con el espectrógrafo, al máximo de cada pico se le asigna un ángulo 2θ contado a partir del ángulo con el que se inicia la gráfica. Este dato se obtiene por lectura directa tomada en el contador automático de ángulos 2θ del goniómetro, los elementos de la muestra que dan lugar a los picos, se determina mediante tablas, las cuales contienen los valores de los ángulos 2θ que corresponden para un cristal analizador determinado a las distintas órdenes de difracción de las principales longitudes de onda de los elementos.

Cuando se quiere obtener el mejor registro de la radiación fluorescente de un elemento, es menester escoger el tubo excitador, el cristal analizador y el tubo detector, a modo de que sean las más adecuadas, ya que las radiaciones fluorescentes de los elementos, por tener energías diferentes, requieren para su mejor observación distintos aditamentos apropiados.

c) Análisis Cuantitativo

La determinación cuantitativa de la concentración de un elemento en una muestra dada; es decir, su análisis cuantitativo, no se hace de manera directa. Esto se debe a que la intensidad fluorescente que se mide pasa el elemento, no depende solamente de su concentración, sino que también es función de las propiedades de absorción de todos los átomos de la muestra, tanto para la radiación primaria, como para la fluorescente emitida por el elemento en cuestión.

Para análisis cuantitativo es usual fijar el goniómetro en el ángulo correspondiente a un elemento dado, según la radiación escogida y el cristal analizador.

En general, la intensidad de la radiación es linealmente proporcional a la concentración del elemento. Un detector o tubo contador también está montado en el espectrogoniómetro, detecta la radiación X y la convierte en impulsos electrónicos.

Los impulsos son amplificados y contados para un tiempo fijo por un escalador. La información analítica real es obtenida de una curva calibrada en cuentas por segundo contra el porcentaje del elemento.

Las curvas estándar se construyen graficando la intensidad de emisión contra el contenido de aleación de una muestra estándar.

d) Datos experimentales

Para la experimentación se utilizaron muestras escogidas, tratando de no usar cualquier muestra de chatarra tomada al azar, dado que éste trabajo no está encaminado a demostrar lo que ya es de sobra conocido: la heterogeneidad de las chatarras.

Como se trata de verificar el consumo de tiempo y la exactitud del método espectrográfico, se dispuso de muestras de colados de aceros de la misma especificación,

usándose éstos como estándares, después de analizarlos por quintuplicado, haciendo para ello uso de los métodos de vía húmeda, según el "Standard Methods for Chemical Analysis of Steel, Cast Iron, Open-Heart Iron, and Wrought Iron" "A.S.T.M. Designation: E - 30-56".

Por otra parte, se tomaron muestras de chatarra de origen extraño a la planta de aceración, pero de la misma especificación S.A.E. (5160), así como de chatarra de desperdicio de procesos de la misma planta.

Preparación de las muestras

- a) Las muestras para vía húmeda se tomaron según el método S.A.E. J4086, o sea usando las rebabas sacadas con taladro.

Las muestras para Rayos-X se prepararon cortando discos de 3 cm. de diámetro, usuales tanto en emisión como en Rayos-X.

Las muestras utilizadas para estos análisis fueron cortadas y pulidas por el departamento de metalografía de los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial.

b) Procedimiento de Análisis

Las muestras fueron analizadas en el equipo de Rayos-X siguiendo dos variaciones del mismo procedimiento según se expone para los dos siguientes casos:

- 1.- Tres de las diez muestras, cuyos datos se darán más adelante, se analizaron por quintuplicado por vía húmeda, corriéndose estas mismas por Rayos-X, a baja velocidad de goniómetro, contando los pulsos entre dos ángulos preestablecidos, obteniendo así una alta cuenta de pulsos, que durante la triplicación de dicho conteo, se repitió con una precisión de el uno por ciento.

Con los datos obtenidos y multiplicando el número de pulsos por el factor de relación de velocidades, entre el motor sincrónico lento y el motor sincrónico rápido, usado en la determinación Roentgenográfica del resto de las muestras, se construyó una gráfica de cuentas totales contra concentración.

Los pulsos obtenidos a mayor velocidad de goniómetro, fueron utilizados en la gráfica de pulsos contra concentración para obtener los contenidos de los elementos determinados.

Esta última técnica solamente se utilizó para las muestras denominadas NO ESTANDARES.

c) Análisis de Carbono

Se determinó por el método de combustión, según el método A. S. T. M. "Designation : E 30 - 56".

TABLA 1

MUESTRA	CONTENIDO DE CARBONO %
1	0.519
2	0.612
3	0.535
4	0.642
5	0.525
6	0.583
7	0.572
8	0.627
9	0.594
10	0.618

d) Análisis de Cromo

Se verificó según las siguientes condiciones:

MUESTRA: <i>Aceto</i>	FLUORESCENCIA	ORDEN DE TRAB.....
PROPIEDAD: <i>R.L.S.</i>		FECHA ENTRADA.....
		- DE SALIDA.....
DATOS TECNICOS		TABLERO ELECTRONICO
PROPIEDADES FISICAS..... <i>S</i>	FUNCION..... <i>X</i>	
ANTICATODO..... <i>No</i>	TENSION DE ENTRADA..... <i>3.5</i> VOLTS..... <i>705</i>	
KVP..... <i>35</i> MA..... <i>17</i>	GRANEA..... — RANCO..... <i>100</i> C.I..... <i>2</i>	
TUBO (CANTIDAD)..... <i>2 SP6</i> VOLTS..... <i>1450</i>	MULTIPLICADOR..... —	
PREAMPLIFICADOR..... <i>2 SP6</i>	MOTOR..... —	
CANTIDAD DE REGION..... <i>005</i>	VELOCIDAD DEL COMPARTIRO..... <i>300 y 30 100 punto</i>	
ANGULO DEL ANTIACIDO..... —	VELOCIDAD DEL PAPEL..... —	
TENSION ANTIACIDO..... <i>2i7</i>		
ATMOSFERA..... <i>Aire</i>		
OBSERVACIONES:	INTERPRETO:	
	<i>R. L. S.</i>	

Obteniéndose los datos que se transcriben en la
Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Vía Húmeda, %	Rayos-X, %
1(+)	0.802	0.802
2	0.835	0.843
3(+)	0.739	0.739
4	0.809	0.826
5	0.757	0.765
6	0.740	0.757
7	0.730	0.736
8	0.726	0.744
9	0.760	0.784
10(+)	0.709	0.709

(+) Muestras usadas como estándares : 1, 3, 10

c) Análisis de Manganeso

Se verificó según las siguientes condiciones:

MUESTRA: <i>Acero</i>	FLUORESCENCIA	ORDEN DE TRAB.
PROPIEDAD: <i>L. S.</i>		FECHA ENTRADA
		- DE SALIDA
DATOS TECNICOS		TABLERO ELECTRONICO
PROPIEDADES FISICAS <i>S</i>		FUNCION <i>X1</i>
ANTICATODO <i>Mo</i>		SINGULIDAD DE ENTRADA <i>3.5 VOLTS 705</i>
KVP <i>35</i> MA <i>17</i>		GRANEA RANGO <i>100 C.I. 2</i>
TUBO CONTADOR <i>SPG 2</i> VOLTS <i>1450</i>		MULTIPLICADOR
PREAMPLIFICADOR <i>2SPG</i>		MOTOR
GRANDEC DE RECEPCION <i>005</i>		VELOCIDAD DEL COMANDO <i>500 y 50 segundos</i>
ANILLO DEL ANTICATODO		VELOCIDAD DEL PAPI
CONAL ANALIZADOR <i>L. S.</i>		
ATMOSFERA <i>Aire</i>		
OBSERVACIONES:	INTERPRETO:	
	<i>R. L. J.</i>	

Obteniéndose los datos que se transcriben en la

Tabla 3.

Debe hacerse notar que para esta determinación se utilizó la K_{α} del Manganeso, haciendo una corrección de los pulsos contados, en función del contenido de Cromo en la muestra, dado que la K_{β} de éste último, se sobrepone con la K_{α} del Manganeso.

El factor de corrección se determinó experimentalmente.

Tabla 3

Muestra	Vfa HMeda, %	Rayos-X, %
1(+)	1.15	1.15
2(+)	1.09	1.09
3	1.03	1.05
4	1.05	1.02
5(+)	0.83	0.83
6(+)	1.29	1.29
7	0.97	0.94
8	0.90	0.88
9	0.93	0.92
10	1.06	1.01

(+) Muestras usadas como estándares: 1, 2, 5, 6.

Ventajas del Equipo de Rayos-X

La utilidad de la emisión espectrométrica de Rayos-X, como una herramienta en fundición está justamente empezando a ser apreciada, sólo será un problema de tiempo antes de que reciba aplicación extensa para el análisis de escorias y control en el material aceptado por alguna compañía.

Una gran ventaja que fue posible obtener con el instrumento de Rayos-X es la reducción de las variaciones químicas, de colada a colada, particularmente en el caso del Manganeso y Cromo.

La experiencia indica que la emisión espectrométrica de Rayos-X puede ser de gran contribución para las industrias del acero.

Las ventajas de un espectrómetro de emisión de Rayos-X son :

- 10.- Velocidad en el análisis de 10 seg a 5 minutos dependiendo de la exactitud del análisis deseado.
- 20.- No hay que pesar la muestra, ni triturarla, ni filtrarla, ni calcinarla.
- 30.- Un menor costo por determinación, siempre y cuando el número de determinaciones sea grande.
- 40.- Es un análisis no destructivo, dado que la muestra no tiene que disolverse o calcinarse, etc. (De gran valor para los metales raros y el trabajo de investigación policíaca).
- 50.- La muestra puede ser sólida, en polvo, o líquida.
- 60.- El espectro de Rayos-X considera solamente unas líneas, diferencia de la espectroscopia óptica.
- 70.- No se destruye el ESTANDAR.

BIBLIOGRAFIA

- Sharp, W.A. Electric Steelmaking, London Iliffe Books Ltd. 1966.
- Palmer F.R., Tool Steel Simplified, Carpenter Steel Company. 1965.
- R. Jenkins & J.L. De Vries, Practical X Ray Spectrometry, Philips Technical Library. 1967.
- W.A. Bicknis, Methods of X Ray Spectroscopic Research, Pergamon Press, New York, 1965.
- H.A. Liebhafsky, H.G. Pfiffer, E.H. Winslow, P.D. Zeman, X Ray Absorption & Emission in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York, London. 1960.
- B.D. Cullity, X Ray Diffraction, Addison Wesley Publishing, Co. Inc. Massachusetts. 1956.
- Welcher Frank J. Standards Methods of Chemical Analysis Cap. 8, 9, 43. D. Van Nostrand Co. Inc., New Jersey. 1966.