



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“PREPARACIÓN DE PATRONES SINTÉTICOS POR EL
MÉTODO DE RECONSTITUCIÓN PARA EL ANÁLISIS DE
UNA ESCORIA DE ALTO HORNO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
GABRIELA HERNÁNDEZ PADILLA

ASESORES:

DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES JAIME ESPINO VALENCIA

MAESTRA EN CIENCIA AMBIENTALES MARIA EUGENIA EDITH ZAPATA CAMPOS

MORELIA MICHOACÁN, DE ABRIL DE 2014.

Agradecimientos

Al sistema de desarrollo profesional (SIDEPRO), perteneciente al Centro Nacional de Metrología (CENAM), por darme la oportunidad de desarrollar mi proyecto de tesis en sus laboratorios, especialmente a mi asesora externa, M. en C. Edith Zapata Campos, por los conocimientos, seguimiento, supervisión y apoyo brindados durante mi estancia en CENAM.

A mi asesor, Dr. Jaime Espino Valencia y a la Facultad de Ingeniería química, por sus aportaciones y apoyo respectivamente.

Dedicatoria

A mis padres y hermanos, por todo el amor, cariño, comprensión y apoyo total e incondicional que siempre me han brindado. Los admiro y respeto, son mi ejemplo a seguir.

Gracias a toda las personas que me apoyaron para conseguir este logro.

ÍNDICE

I GLOSARIO	5
I.1 ACRONIMOS	6
II RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS	7
III RESUMEN	11
PALABRAS CLAVE	11
ABSTRACT	12
KEYWORDS	12
IV INTRODUCCIÓN	13
V ANTECEDENTES	14
V.1 CENAM, ORGANIZACIÓN	14
V.1.1 MATERIALES DE REFERENCIA	15
V.1.2 TRAZABILIDAD	16
V.2 ESCORIAS	16
V.2.1 Escorias de alto horno	17
V.2.2 Escorias de acero básico	18
V.2.3 Escorias de acero ácido	18
V.2.4 Aplicaciones	18
V.2.5 Ventajas	19
V.3 ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X	19
V.3.1 Aditamentos de los espectrómetros de FRX	21
V.3.2 FÍSICA DE LOS RAYOS X	22
V.3.3 Radiación electromagnética	23
V.3.4 Emisión de rayos X	25
V.3.5 Áreas de aplicaciones	25
V.4 PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN (LOI)	26
V.5 PREPARACIÓN DE MUESTRA	27
V.6 FUSIÓN DE BORATOS	27
V.6.1 Fundentes	29
V.6.2 Ventajas de la fusión de boratos	30
V.6.3 Desventajas de la fusión de boratos	31
V.6.4 Medio ambiente	31
V.7 PREPARACIÓN DE PATRONES SINTÉTICOS	31
V.7.1 Método de reconstitución	32
V.8 BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO	33
VI JUSTIFICACIÓN	34
VII OBJETIVO	34
VII.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
VIII HIPÓTESIS	35

IX DESARROLLO DEL TRABAJO	36
IX.1 DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	36
IX.2 MATERIALES DE REFERENCIA EMPLEADOS	37
IX.3 ANÁLISIS CUALITATIVO.....	37
IX.3.1 LIMPIEZA DE CRISOLES PT-AU	38
IX.4 PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN (LOI)	40
IX.5 PREPARACIÓN DE BLANCOS	42
IX.6 PREPARACIÓN DE PATRONES SINTÉTICOS	43
IX.6.1 Fuente de los analitos para el patrón sintético.....	44
IX.7 FUSIÓN DE BORATOS	45
IX.8 PREPARACIÓN DE POLVOS PRENSADOS (DMR 172A Y MRC)	48
IX.9 MEDICIÓN	49
IX.10 VERIFICACIÓN DE LOS VALORES DE CONTROL.....	50
IX.11 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRA CON OTRAS TÉCNICAS.....	51
IX.11.1 Pruebas por difracción de rayos X (DRX).....	51
IX.11.2 Pruebas por microscopia electrónica de barrido (SEM)	52
IX.12 EQUIPO UTILIZADO	53
X RESULTADOS	55
X.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.....	55
X.2 PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN (LOI)	61
X.3 FUSIÓN	64
X.3.1 Muestras.....	64
X.3.2 Materiales de referencia certificados	65
X.3.3 Patrones sintéticos.....	65
X.4 ANÁLISIS POR POLVOS PRENSADOS	67
X.5 MEDICIÓN POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X	70
X.6 ADICIÓN DE LiNO_3 COMO OXIDANTE.....	72
X.7 COMPARACIÓN DE LOS VALORES OBTENIDOS CONTRA LOS VALORES DE REFERENCIA.....	73
X.8 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL CON OTRAS TÉCNICAS.....	74
X.8.1 Pruebas por Difracción de rayos X (DRX)	74
X.8.2. Pruebas por microscopia electrónica de barrido (SEM)	76
XI. ANÁLISIS	79
XI.1. NATURALEZA DE LA MUESTRA	79
XI.2. PÉRDIDAS POR CALCINACIÓN (LOI)	81
XI.3. PATRONES SINTÉTICOS.....	82
XI.4. MEDICIÓN	83
XII CONCLUSIONES	84
XIII RECOMENDACIONES.....	85
XIV SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO	86
XV BIBLIOGRAFÍA	87
XVI APÉNDICES.....	90

I GLOSARIO

Disolución: Mezcla homogénea a nivel molecular o iónico de dos sustancias, que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporción que varían en ciertos límites. Describe un sistema en el cual una o más sustancias están mezcladas o disueltas en otra sustancia.

Incertidumbre: Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

LOI: Pérdida por calcinación, por sus siglas en inglés Loss On Ignition (LOI), cantidad de materia orgánica que una muestra perderá al someterse a calcinación, en el caso de ser ganancia, el término será GOI, Gain On Ignition.

Material de referencia: Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

Material de referencia certificado: Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

Metrología: Ciencia de las mediciones y sus aplicaciones; incluyendo todos los aspectos teóricos y prácticos de las mediciones, cualesquiera que sean su incertidumbre de medida y su campo de aplicación.

Repetibilidad: Condición de medición dentro de un conjunto de condiciones que incluyen el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo.

Reproducibilidad: Condición de medición dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares. Los diferentes sistemas de medición pueden utilizar diferentes procedimientos de medida (VIM, 2009).

Trazabilidad: Es la propiedad del resultado de las mediciones efectuadas por un instrumento o por un patrón, tal que puede relacionarse con los patrones nacionales o internacionales y a través de éstos a las unidades fundamentales del Sistema Internacional de Unidades por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones, con todas las incertidumbres determinadas.

Trazabilidad metrológica: Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuyen a la incertidumbre de medida.

I.1 ACRONIMOS

CSH.....Silicio aluminato cálcico
FRX.....Fluorescencia de rayos X
GOI.....Ganancia por calcinación
kcps.....kilo conteos por segundo
LOI.....Pérdidas por calcinación
MRC..... Material de referencia certificado
TBL.....Tetraborato de Litio
TMBL.....Tetrametaborato de Litio

II RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

<i>Tabla V.1. Composición química típica de las escorias de alto horno (Madrid, 2012).</i>	17
<i>Tabla IX.1. Parámetros instrumentales de barrido.</i>	38
<i>Tabla IX.2. Programación de la mufla.</i>	47
<i>Tabla IX.3. MRC utilizados para prepara patrones sintéticos.</i>	45
<i>Tabla IX.4. Pastillas fundidas de materiales: Muestras y MRC.</i>	46
<i>Tabla IX.5. Parámetros de trabajo para el análisis de muestra por DRX.</i>	52
<i>Tabla IX.6. Equipo utilizado durante la experimentación.</i>	54
<i>Tabla X.1. Resultados del análisis por polvos sueltos de la muestra en kcps.</i>	55
<i>Tabla X.2. Valores LOI de la primera prueba de calcinación.</i>	62
<i>Tabla X.3. Valores LOI de la segunda prueba de calcinación.</i>	62
<i>Tabla X.4. Valores LOI considerando sólo el primer valor de pesada.</i>	63
<i>Tabla X.5. Valores de concentración de los patrones sintéticos.</i>	65
<i>Tabla X.6. Valores de concentraciones obtenidas en la primera medición.</i>	70
<i>Tabla X.7. Valores de concentraciones obtenidas en la segunda medición.</i>	71
<i>Tabla X.8. Valores de concentraciones obtenidas en la tercera medición.</i>	71
<i>Tabla X.9. Valores de concentración promedio de las muestras en tres mediciones.</i>	72
<i>Tabla X.10. Valores de concentración promedio del control en tres mediciones.</i>	73

<i>Tabla X.13. Composición química de escorias de alto horno.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla XI.1. Concentraciones de los patrones sintéticos para cada elemento.</i>	<i>84</i>
<i>Figura V.1. Tipos de tubos de rayos X.</i>	<i>21</i>
<i>Figura V.2. a: Excitación b: Emisión.</i>	<i>23</i>
<i>Figura V.3. Solubilidad de óxidos en discos de borato de litio.</i>	<i>30</i>
<i>Figura IX.1 Esquema general de experimentación.</i>	<i>36</i>
<i>Figura IX.2. Esquema de limpieza de crisoles de Pt-Au.</i>	<i>39</i>
<i>Figura IX.3. Esquema de pasos para determinar LOI.</i>	<i>41</i>
<i>Figura IX.4. Procedimiento para preparación de blancos.</i>	<i>43</i>
<i>Figura IX.5. Esquema para fundir pastillas de muestras.</i>	<i>47</i>
<i>Figura IX.6. Procedimiento para fundir pastillas de MRC.</i>	<i>47</i>
<i>Figura IX.7. Pastillas fundidas de MRC.</i>	<i>48</i>
<i>Figura IX.8. Procedimiento de preparación de pastillas.</i>	<i>49</i>
<i>Figura X.1. Línea Kα de Bario.</i>	<i>56</i>
<i>Figura X.2.Estroncio y Zinc, traslape.</i>	<i>57</i>
<i>Figura X.3. Hierro, Manganeso yTitanio.</i>	<i>57</i>

<i>Figura X.4. Calcio Titanio y Potasio.</i>	58
<i>Figura X.5. Azufre, Zirconio y Fósforo.</i>	58
<i>Figura X.6. Gran cantidad de Silicio.</i>	59
<i>Figura X.7. Gran cantidad de Aluminio.</i>	59
<i>Figura X.8. Magnesio, Sodio y Oxígeno.</i>	60
<i>Figura X.9. Carta de trazabilidad en la preparación de patrones sintéticos.</i>	66
<i>Figura X.10. Intensidades y concentraciones para Ti.</i>	67
<i>Figura X.11. Intensidades y concentraciones para Al, observándose una posible linealidad.</i>	67
<i>Figura X.12. Intensidades y concentraciones para Ca observándose un comportamiento cuadrático.</i>	68
<i>Figura X.13. Intensidades y concentraciones para Fe, también mostrando cierta linealidad.</i>	68
<i>Figura X.14. Intensidades y concentraciones para K, solo se contaba con dos valores de referencia.</i>	68
<i>Figura X.15. Intensidades y concentraciones para Mg, y arriba de 1.3 por ciento de fracción masa.</i>	68
<i>Figura X.16. Intensidades y concentraciones para Mn, donde posiblemente el intervalo lineal sea solo de 1 a 1.8 por ciento de fracción masa.</i>	69
<i>Figura X.17. Intensidades y concentraciones para S.</i>	69
<i>Figura X.18. Intensidades y concentraciones para Si, donde de 0.8 a 1.8 podría observarse cierta linealidad.</i>	69
<i>Figura X.19. Difractograma de DMR 172a, con EVA.</i>	74
<i>Figura X.20. Fases por DRX en DMR 172a.</i>	75

<i>Figura X.21. Difractograma de escorias de alto horno fases cristalinas y amorfas.</i>	75
<i>Figura X.22. Difractograma de escoria siderúrgica de alto horno.</i>	76
<i>Figura X.23. Fotomicrografías demuestran morfología de la muestra DMR 172a.</i>	77
<i>Figura X.24. Primer mapeo químico por SEM de DMR 172a.</i>	78
<i>Figura X.25. Segundo mapeo químico por SEM de DMR 172a.</i>	78
<i>Figura X.26. Análisis cualitativo por SEM.</i>	79
<i>Figura XI.1. Diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.</i>	81

III RESUMEN

La preparación de patrones sintéticos se considera una técnica de alta exactitud para cuantificar por fluorescencia de rayos X (FRX), y dicha preparación se lleva a cabo mediante la técnica de reconstitución a partir de sustancias con concentración certificada (conocida), usando preparación de fusión de boratos.

La preparación de fusión de boratos, brinda alta estabilidad al analito, disminución de los llamados efectos de matriz, efecto de tamaño de partícula y mineralógicos.

Las pérdidas por calcinación *LOI (Loss On Ignition)*, se utilizan para determinar el porcentaje de materia orgánica que perderá o ganará *GOI (Gain On Ignition)*, la muestra durante la fusión. Este procedimiento fue aplicado a las muestras y MRC durante la preparación de muestra. Sin embargo, las escorias presentan un comportamiento difícil de predecir, por ello, se recomienda analizarse por DRX, previo al análisis por FRX. En este trabajo, este comportamiento se reflejó con ganancia de peso en la primera calcinación y pérdidas en las subsecuentes calcinaciones, esto se atribuye principalmente al Fe y S (Puertas, 1993).

Del análisis por DRX, se obtuvo que las fases son principalmente Akermanita, Diopsita y Merwinita, y de los mapeos químicos por Microscopia de Barrido de Electrones (SEM), se demostró que la distribución de elementos es homogénea.

Finalmente los valores de concentración obtenidos para los analitos de interés fueron aceptables, aunque se pueden mejorar aún más para que puedan ser tomados como valores de certificación. De acuerdo a la experiencia obtenida de este trabajo se aconseja ampliar los intervalos de concentración para que el detector pueda discriminarlos eficazmente los cambios de concentración y considerar el primer valor de pérdidas por calcinación.

Palabras clave: Difracción de rayos X (DRX), efectos de matriz, escoria de alto horno, fluorescencia de rayos X (FRX), fusión de boratos, materiales de referencia certificados (MRC), método de reconstitución, microscopio electrónico de barrido, patrones sintéticos y pérdidas por calcinación.

ABSTRACT

The preparation of synthetic standards is considered a highly accurate technique for measuring by X-ray fluorescence (XRF), and this preparation is carried out by the technique of reconstituting substances from certified concentration (known) using fusion preparation borates.

Melting preparation borates, provides high stability to the analyte, decreased called matrix effects, effects of particle size and mineralogical.

LOI (Loss On Ignition), are used to determine the percentage of organic matter GOI lose or gain (Gain On Ignition), the sample during melting. This procedure was applied to the samples and MRC during the sample preparation. However, the slag present a difficult behavior to predict, it is recommended analyzed by XRD, XRF analysis prior to. In this work, this behavior is reflected in weight gain in the first calcination and subsequent calcination losses, this is mainly attributed to Fe and S (Puertas, 1993).

XRD analysis, the phases obtained are mainly Akermanite, Diopside and Merwinite, and chemical mapping by scanning electron microscopy (SEM) showed that the distribution of elements is homogenous.

Finally the concentration values obtained for the analytes of interest were acceptable, but can be improved further so that they can be taken as certification values. According to the experience gained from this work suggest expanding the concentration ranges for the detector can effectively discriminate concentration changes and consider the first value loss on ignition.

Keywords: X-ray Diffraction (XRD), matrix effects, blast furnace slag, X-ray fluorescence (XRF), borates fusion, certified reference materials (CRM), reconstitution method, SEM, synthetic standards and loss on ignition.

IV INTRODUCCIÓN

En este trabajo se desarrolló la preparación de patrones sintéticos para una escoria de alto horno, la cual pertenece a un lote identificado como DMR 172a, para su posible certificación como material de referencia (MRC).

Se prepararon catorce patrones sintéticos para la determinación de Hierro, Aluminio, Zirconio, Magnesio, Manganeso, Silicio, Azufre, Calcio, Titanio y Potasio.

Las escorias de alto horno son materiales muy utilizados como adición activa para la elaboración de distintos cementos comerciales. Estos cementos siderúrgicos tienen algunas propiedades y características sensiblemente mejores que los cementos portland ordinarios, tales como menor calor de hidratación, alta resistencia a los sulfatos y al agua de mar. Se torna entonces este material, como una materia prima importante para la industria cementera, que para cubrir con sus estándares de calidad requieren de la correcta caracterización química de ésta.

En el planeta existen una cantidad impresionante de materiales, lo cual ha conducido al desarrollo de nuevos métodos de medición y de preparación de muestra, los cuales pueden ser adaptados al material, elemento de interés o analito. En el campo de análisis, la espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica de análisis muy usada por su exactitud y precisión, además de la sencillez de uso y en la preparación de muestras.

Existen diferentes formas de preparación de muestras, las más usadas son polvos prensados y fusión de boratos. La combinación de la técnica analítica de fluorescencia de rayos X con la técnica de fusión de boratos resulta ser excelente; ya que con la fusión de boratos se le brinda estabilidad al analito y por consiguiente se obtienen mediciones más exactas en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X, en comparación con la preparación de muestra por polvos prensados (Zivanovic 2011).

Adicionalmente, otra ventaja de la preparación por fusión de boratos es la posibilidad de utilizar patrones sintéticos para efectuar la cuantificación (Sieber 2002). El uso de patrones sintéticos fue motivado por la necesidad que se presenta en FRX, que para realizar análisis con alto grado de exactitud se requiere tener patrones (materiales de referencia certificados, MRC) muy similares a la muestra. Y debido a la considerable cantidad y diversidad de materiales y sustancias es un tanto difícil conseguir MRC para cada tipo de material (Molina et al 2012).

La cuantificación por medio de patrones sintéticos se considera como una técnica de alta exactitud, ya que un patrón sintético se prepara a partir de sustancias de concentración conocida (certificada), y en la elaboración de estos patrones se cuida que el balance estequiométrico sea próximo al de la muestra. Al proceso de igualar una muestra mediante un patrón sintético se conoce como método de reconstitución (Staats y Noack 1996).

Esta es la razón, por la que el desarrollo de patrones sintéticos se considera la opción más fina de cuantificación por FRX, y es posible considerarla para la certificación de materiales de referencia.

V ANTECEDENTES

V.1 CENAM, Organización

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) es el laboratorio nacional en materia de medidas de México. Es un organismo dependiente de la Secretaría de Economía, que se encarga del establecimiento y mantenimiento de los patrones de medida del Sistema Internacional de Unidades (SI) usados en México, así como la hora oficial (los horarios de verano y de invierno). Está dividido en cuatro áreas que realizan las correspondientes investigaciones en el campo de la estandarización de instrumentos

y patrones, más un área de servicios tecnológicos y una de administración y finanzas.

El Centro Nacional de Metrología tiene en su quehacer el establecimiento de las unidades de medición con las más altas cualidades metrológicas posibles de acuerdo a sus capacidades científicas y técnicas.

Las áreas técnicas del CENAM son:

- Metrología Eléctrica
- Metrología Física
- **Metrología de Materiales**
- Metrología Mecánica
- Servicios Tecnológicos

Dentro del área de Metrología de Materiales existen las siguientes subdivisiones:

- Dirección de Análisis Inorgánico
- Dirección de Análisis Orgánico
- **Dirección de Materiales de Referencia**

Este trabajo fue desarrollado dentro de la Dirección de Materiales de Referencia.

V.1.1 Materiales de referencia

Mediante los materiales de referencia certificados, se pueden realizar calibraciones y validación de métodos. Estos materiales deben ser homogéneos y estables (ISO GUIDE 33, 2000).

V.1.2 Trazabilidad

La importancia de la trazabilidad radica principalmente, en que se tiene un aseguramiento total de la calidad de las mediciones; emitiendo resultados confiables, se tiene también una cadena ininterrumpida hacia las unidades del sistema internacional SI. Un laboratorio debe tener control de determinados parámetros para asegurar la trazabilidad de las mediciones usando materiales de referencia certificados o estableciendo la trazabilidad. La trazabilidad le compete a todos aquellos productos que se comercializan para garantizar su calidad, origen y/o destino.

V.2 Escorias

La fabricación del Hierro y el acero, dan lugar a varios subproductos, algunos de los cuales son escorias, que son productos no deseados y no metálicos de la producción de metales, y se clasifican en: escorias de alto horno, escorias de acero básico y escorias de acero ácido (R. Thomas).

Las escorias se utilizan fundamentalmente en la fabricación de cementos. El consumo por parte de la industria cementera durante el año 2009, ha ascendido a 888,189 toneladas.

La composición química de la escoria fundida de alto horno depende de los minerales de Hierro, de las cenizas del coque utilizado como combustible y de los óxidos de los fundentes empleados. Las variaciones en la composición de la escoria son mínimas debido a la contribución de una buena homogeneidad y regularidad de las cargas.

Los principales componentes de la escoria son: Óxido de Calcio (CaO), Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Magnesio (MgO), Trióxido de Aluminio (Al_2O_3), Azufre (S), Óxido de Hierro (FeO), Óxido de Manganeseo (MnO), Óxido de Potasio (K_2O). Un

análisis químico realizado en la fábrica de Gijón España, revela los siguientes resultados mostrados en la tabla V.1.

Tabla V.1. Composición química típica de las escorias de alto horno (Madrid, 2012).

Compuesto	Porcentaje (%)
CaO	38-42
SiO ₂	32-37
Al ₂ O ₃	10-14.
MgO	7-9.
S	<1
FeO	0.4-0.8
TiO ₂	0.3- 0.5
MnO	0.2-0.3
Producción de escoria arrabio	306 kg/t de arrabio

Las escorias que salen del horno tienen una temperatura cercana a los 1500°C, y pueden ser sometidas a distintas técnicas de enfriamiento, para obtener materiales con características diferentes. El proceso de enfriado que se le dé a la escoria definirá el tipo.

V.2.1 Escorias de alto horno

Las escorias de alto horno son formadas cuando el mineral de Hierro o trozos de Hierro, coque y fundente (ya sea de piedra caliza o dolomita) son fundidos juntos en el alto horno. Los materiales de combustión y minerales se suministran desde la parte superior, mientras que el flujo de aire es suministrado por el fondo de la cámara, esto obliga a que la reacción química se lleve a cabo a lo largo del mineral, no solo en la superficie (Ficha técnica, Madrid 2012).

Cuando el proceso de fundición metalúrgico ha sido completado, la cal se ha combinado químicamente con los aluminatos, silicatos del mineral y cenizas de coque dando como resultado un producto no metálico llamado escoria de alto horno.

Las escorias de alto horno pueden ser una excelente fuente de materiales de construcción, encontrando amplias aplicaciones para cementos, grava, agregación de concreto, filtros de medio biológico, fabricación de vidrio etc. En los últimos años se ha estado aprovechando toda la escoria vieja almacenada en el área de la construcción y aprovechamiento de espacios.

V.2.2 Escorias de acero básico

Es el producto de la fabricación del acero usando fundentes básicos, con alto contenido en CaO y/o MgO, Este tipo de escoria presenta problemas de inestabilidad volumétrica debido a la hidratación que sufre, y ello se le atribuye principalmente a la adición de CaO y MgO,

V.2.3 Escorias de acero ácido

Este tipo de escoria es raro encontrarlos, generalmente se encuentran en los depósitos viejos en Reino Unido. Su comportamiento es opuesto al de las escorias de acero básico; ya que las escorias de acero ácido están libres de CaO y MgO y por lo tanto son muy estables volumétricamente.

V.2.4 Aplicaciones

Las aplicaciones que tienen las escorias de alto horno en diferentes campos de la construcción son: cemento con adiciones, suelo-cemento, hormigón compactado con rodillo, capa base de carreteras, agricultura (mejora de suelos), entre otras, aunque la aplicación fundamental es como capa base para todo tipo de tráfico.

V.2.5 Ventajas

Obtención de cementos y hormigones de características mejoradas para determinadas aplicaciones.

Aprovechamiento de la materia que para la industria acerera es residuo o desperdicio, para la industria del cemento es materia prima para la elaboración de sus productos.

La valorización de residuos y materias primas secundarias mediante su empleo en la construcción contribuye a la conservación de los recursos naturales.

Ahorro energético y reducción de las emisiones a la atmosfera generadas en el proceso de fabricación del cemento, así como disminución de las materias primas para la fabricación del mismo.

Disminución parcial o total del volumen de residuos existentes en las escombreras, liberando el terreno ocupado por los acopios para otros usos.

V.3 Espectrometría de rayos X

La espectrometría de rayos X o fluorescencia de rayos X (FRX), es una técnica de emisión espectroscópica que tiene una amplia aplicación en identificación y determinación elemental. La técnica depende de la emisión característica de radiación X, usualmente en el rango de energía de 1 a 60 keV, después de la excitación de los niveles atómicos de energía por una fuente de energía externa (Donald E.).

Entre sus ventajas se puede destacar que su campo de aplicación es para cualquier elemento con número atómico mayor a 11 (Na), el análisis es muy rápido y no

destrutivo, en el sentido de que la muestra no sufre daños durante el análisis y pueden ser analizadas las veces que sea necesario.

En la mayoría de las matrices de las muestras la espectrometría de rayos X puede detectar concentraciones de elementos de 10 µg/g de muestra (10 ppm) en una muestra de película delgada.

Inicialmente la fluorescencia de rayos X, encontró amplia aceptación en aplicaciones relacionadas con análisis metalúrgicos y geoquímicos. Recientemente la fluorescencia de rayos X ha demostrado ser valiosa en el análisis de muestras ambientales en la determinación de Sulfuros y elementos usados en los productos del petróleo, en aplicaciones de muestras forenses etc.

Sin embargo tiene las desventajas de que mediante esta técnica analítica no se pueden analizar muestras con muy bajas concentraciones, también el tubo de rayos X, se va desgastando, por lo tanto las intensidades resultantes diferirán de un año a otro y por último la influencia de los efectos de matriz de absorción y reforzamiento.

Esta técnica sirve para análisis elemental de casi toda la tabla periódica. Permite analizar polímeros, cerámicos, líquidos, polvos, rocas, minerales, vidrios, metales, piezas pequeñas (siempre y cuando el tamaño del porta muestras lo permita).

Los tipos de espectrómetros utilizados en las técnicas espectrométricas son:

- *Longitud de onda dispersiva: secuencial y simultáneo

- *Energía dispersiva: excitación primaria, secundaria y con isotopos

- *Sistemas especiales: híbridos

En FRX sólo se hace análisis elemental; es decir, se identifica que elementos están presentes en la muestra (no analiza compuestos). Por ejemplo cuando se detecta Fe

en la muestra, pensamos que está en su fase más elemental (como óxido FeO_2 ó FeO_3) pero eso es sólo una suposición, no es 100% confiable.

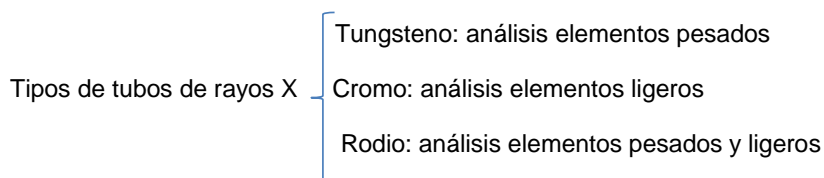


Figura V.1. Tipos de tubos de rayos X.

Los tipos de tubos de rayos X que más se utilizan en los espectrómetros de FRX, se ilustran en la figura V.1.

V.3.1 Aditamentos de los espectrómetros de FRX

Los Cristales analizadores, son aditamentos en un espectrómetro de longitud de onda que difractan las señales de longitud de onda de los elementos presentes en la muestra, en diferentes ángulos. Entre los cristales analizadores más comunes son el LIF100 y el PET. Las características de estos cristales es que deben tener diferente distancia interplanar e intervalos para poder realizar una buena difracción.

En el laboratorio de fluorescencia de rayos X, se cuenta con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (FRXWD) con tubo de rayos X de rodio, marca *PANalytical* modelo Axios Advanced para el análisis elemental de materiales a partir del Na al U, en un amplio intervalo de concentraciones desde fracción masa hasta mg/kg. El espectrómetro permite hacer análisis cualitativos, análisis semi-cuantitativos y análisis cuantitativos. Las muestras pueden estar en forma de sólidos, líquidos, pastillas, polvos y películas finas. La forma y el tamaño pueden ser muy variables.

V.3.2 Física de los Rayos X

Roentgen descubrió los rayos X en 1895. H.G.J. desarrolló la relación entre la estructura atómica y la emisión de rayos X, y en 1913 publicó el primer espectro de rayos X, que es la base de la espectrometría de rayos X moderna. Moseley reorganizó el potencial para la determinación elemental cuantitativa usando técnicas de rayos X. El desarrollo de la rutina e instrumentación de rayos X ha conducido a la espectrometría que conocemos hoy en día. Coolidge diseñó un tubo de rayos X en 1913, que es similar al que actualmente usamos. Soller logró la colimación de rayos X en 1924. Mejoras en el detector de gas de rayos X por Geiger y Mueller en 1928, eventualmente llevado al diseño del primer espectrómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva por Friedman y Birks en 1948.

La instrumentación moderna de energía dispersiva facilita la identificación cualitativa de elementos en varias muestras. La posición e intensidad de los picos espectrales proporciona información cualitativa y cuantitativa.

La espectrometría de rayos X es una de las pocas técnicas que pueden ser aplicadas para muestras sólidas en varias formas (Roquet 2012).

El fundamento de FRX radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de la técnica analítica de FRX por dispersión de longitud de onda (WDFRX) es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas, conocida como FRX.

La FRX se puede describir en dos etapas:

a) *Excitación*. Considerando un sistema en estado inicial (de menor energía), al aplicarle una energía de mayor magnitud, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.

b) *Emisión*. Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso genera desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X. Tal como se muestra en la figura V.2.

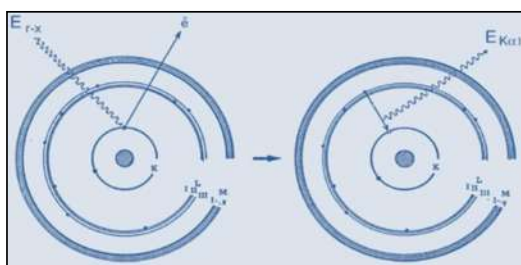


Figura V.2. a: Excitación b: Emisión

V.3.3 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es energía que puede ser propagada a través del espacio y puede interactuar con átomos y moléculas y alterar su estado de energía. Ambas propiedades son importantes para la espectroscopia. La radiación electromagnética expone el comportamiento que requieren las dos teorías para explicarlas. La teoría de las ondas describe el comportamiento de la radiación electromagnética así como la refracción, reflexión, difracción y dispersión.

La radiación es definida como una energía en forma consistente de dos ondas ortogonales, cada una tiene la misma frecuencia y longitud de onda, una está en un campo eléctrico oscilante y la otra está en un campo magnético oscilante. En vacío la velocidad de la propagación de la onda a través del espacio es la aceleración de la luz ($c=3 \times 10^8$ m/s). Esto conduce a un fundamento importante, relacionando:

$$\lambda \nu = c \quad (1)$$

Esta expresión es el producto de la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética y la frecuencia (ν) siendo igual a la velocidad.

La longitud de onda de radiación electromagnética varía en muchos órdenes de magnitud. Por ejemplo, la onda normal de transmisión de radio AM tiene una banda de radiodifusión de varios cientos de metros. En contraste, los rayos X son útiles en espectroscopia en un rango de 0.01 a 10 nm.

No todas las propiedades de los rayos X pueden ser descritas adecuadamente por la teoría de la longitud de onda. Como los físicos comenzaron a entender la naturaleza cuántica de los niveles de energía de átomos y moléculas, el requerimiento para una descripción diferente de la radiación electromagnética se hizo cada vez más claro. La necesidad básica era describir el contenido de energía de radiación que podía interactuar con la materia para hacer la observación de los cambios discretos de energía. El contenido de energía de la radiación electromagnética es proporcional a la frecuencia

$$E = h \nu \quad (2)$$

Donde la constante de proporcionalidad h es conocida como constante de Planck. Por lo que la relación en la ecuación (1) también se mantiene por la sustitución de:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

En la ecuación 2 se obtiene.

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

La sustitución de cantidades numéricas de h y c resulta en.

$$E = \frac{12.396}{\lambda} \quad (5)$$

Donde E esta en KeV, y λ en angstroms ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). Esta expresión se refiere al contenido de energía de cuantos de fotón a la longitud de onda correspondiente a la radiación electromagnética.

Como resultado de la ecuación 5, la radiación puede ser discutida en condiciones de energía o longitud de onda. Para espectrometría de longitud de onda dispersiva es a menudo más conveniente usar unidades de longitud de onda, pero para espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) la descripción de energía es más conveniente.

V.3.4 Emisión de rayos X

Los rayos X son generados por la perturbación de los átomos de los orbitales de los electrones. Esto se puede lograr de varias maneras, la más común es el bombardeo de un elemento objetivo con alta energía de electrones, rayos X, o carga de partículas aceleradoras. Las primeras dos son usadas frecuentemente en espectrometría de rayos X. El bombardeo de electrones resulta en energía continua de rayos X, tan buena como la radiación característica del elemento objetivo.

V.3.5 Áreas de aplicaciones

Su campo de aplicación es muy amplio y engloba a la Ciencia de Materiales, Química Inorgánica, Química Orgánica (Polímeros), Mineralogía, Geología, Edafología, Química Industrial, Metalurgia, Cerámica y Materiales de Construcción, Areometría, Ciencias Ambientales.

V.4 Pérdidas por calcinación (LOI)

El análisis de pérdidas por calcinación LOI (Loss On Ignition), es usado para determinar el porcentaje de materia orgánica contenida en una muestra (%MO) que se perderá o ganará GOI (Gain On Ignition) por efecto de calcinación. Este procedimiento es relativamente simple comparado con otros para la determinación de %MO. Este no incluye el uso de químicos; sólo de una mufla. Los cálculos de LOI se hacen a partir de la comparación de pesos de la muestra antes y después de la calcinación. Antes de la calcinación la muestra contiene materia orgánica, pero después de ella todo lo que queda es una porción de mineral (Robertson 2011).

El procedimiento para obtener LOI consiste en calcinar una muestra de material a una temperatura y tiempo específicos, permitiendo de esta manera que los compuestos volátiles se volatilicen y evaporen hasta lograr una masa constante; esto puede hacerse en aire, o en atmosfera inerte.

Las pérdidas por calcinación están reportadas como parte de un análisis elemental o análisis de óxidos de un mineral. Las pérdidas por volatilidad de materiales generalmente consisten en combinación de agua (hidratos) y dióxido de carbono (de carbonatos).

La diferencia de peso de antes y después de la calcinación representa la cantidad de materia orgánica que estuvo presente en la muestra. El factor LOI se estima a través de las ecuaciones 6a y 6b.

$$\% LOI = \frac{(w_i - w_f)}{w_i} * 100 \dots\dots\dots (6a)$$

Donde:

w_i = Masa inicial de la muestra.

w_f = Masa final después de la calcinación de la muestra.

$$\text{Factor } LOI = \frac{1}{\%LOI} \dots\dots\dots (6b)$$

El valor LOI o GOI, es muy importante ya que en base a este se conoce %MO que la muestra perderá o ganará durante la fusión; en la cual se alcanzan temperaturas aproximadas a 1000°C.

V.5 Preparación de muestra

La preparación de la muestra se hace mediante la técnica de fusión de boratos; ya que brinda un alto grado de exactitud compensando y minimizando los efectos de matriz (absorción y reforzamiento), los cuales se producen por la intervención de los diversos componentes presentes en la muestra con los rayos X al analizarse en el espectrómetro de FRX, también minimiza el efecto de tamaño de partícula y efectos mineralógicos.

V.6 Fusión de boratos

En los días tempranos de la fluorescencia de rayos X (1948), todas las muestras eran preparadas como polvos sueltos o pastillas prensadas, pero la precisión analítica no era la mejor, debido al llamado efecto del tamaño de partícula. Con el fin de mejorar la precisión, los especímenes homogéneos tenían que ser mejor preparados y esto era la motivación para el método de fusión de boratos (Claisse 1999).

Esta técnica brinda alta precisión en métodos analíticos físicos y químicos, particularmente en análisis de FRX.

La fusión es un nombre general para todos los tipos de tratamientos químicos en muestras sólidas para transformarlas en un nuevo compuesto, soluciones sólidas.

A altas temperaturas los boratos se funden y se convierten en solventes para óxidos, y el producto es un vidrio homogéneo fundido. Una solución de vidrio fundido puede ser enfriada sin cristalización para producir un vidrio sólido amorfo homogéneo, que es ideal para analizar por FRX.

La fusión es un procedimiento simple, una muestra es mezclada con fundente (por ejemplo TMBL) y calentado a temperaturas de 800 a 1000°C. El fundente fundido se convierte en un oxidante para todos los óxidos en la muestra, resultando una solución amorfa homogénea que puede ser vertida en un molde y enfriada lentamente para producir un vidrio sólido amorfo homogéneo, después de esto, la muestra está lista para analizarse por FRX.

Esta técnica de fusión es rápida (debido a la alta temperatura), de alta precisión analítica, con amplia aplicabilidad a óxidos y sulfuros, así como a varios metales y aleaciones, tiempo de preparación de muestras relativamente corto. Existe la posibilidad de hacer estándares sintéticos (patrones sintéticos) de cualquier composición comenzando por químicos puros.

Los tres constituyentes esenciales de una fusión son: muestra, fundente y un agente desmoldante (non-wetting agent), pueden ser adicionados otros químicos para asegurar la oxidación de la muestra o para cambiar las propiedades químicas del flujo.

El análisis de FRX es una poderosa herramienta analítica, rápida, simple, no destructiva y aplicable a varios elementos para varias concentraciones. Es de potencial precisión y puede superar a la de cualquier otro método de análisis físico.

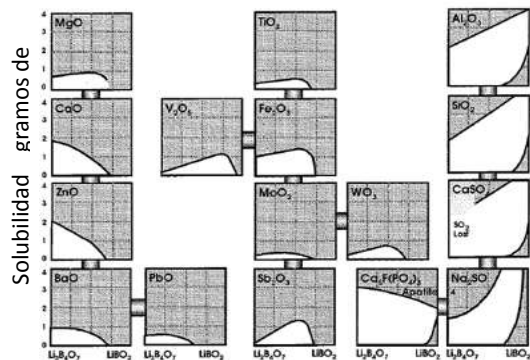
V.6.1 Fundentes

Los fundentes de tetraborato de litio TBL ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) con punto de fusión de 920°C , su fusión es lenta con cristales ligeramente higroscópicos. Experimentos recientes afirman que el uso de TBL puro causa fusiones sin éxito y dificultades (Claisse 1997). El TBL es comúnmente usado en FRX, ganando popularidad por su alta transparencia en rayos X para grandes longitudes de onda, sin embargo la sensibilidad de los elementos a la luz es alta.

El Metaborato de Litio MBL (LiBO_2) con punto de fusión de 850°C , siempre cristaliza al enfriar si se funde solo. Definitivamente no se recomienda para hacer discos de vidrio. Por otro lado su alta solubilidad para óxidos en el estado fundido, junto con su facilidad para cristalizar hace de este el fundente preferido para la preparación de soluciones.

La combinación de TBL con MBL, es definitivamente más eficiente que TBL o MBL puros. Comparando el TBL puro con el MBL, fácilmente se puede observar que este último es más fluido y tiene un punto de ebullición más bajo, conduciendo a vidrios más estables que no se pegan en el crisol ni en el molde.

Un estudio más reciente (Claisse 1997) conduce a la composición de 50/50 de tetrametaborato de litio TMBL, como un fundente universal. Como se muestra en la figura V.6.1, el disco de vidrio se hace mezclando diversas cantidades de óxidos puros con una mezcla de TMBL y fusionando. Las curvas representan la mayor cantidad de un óxido dado mezclado con 6 g de fundente, obteniendo un disco de vidrio perfecto. La mejor opción para hacer un disco de vidrio es obviamente para la composición del fundente donde la cantidad de óxido disuelto es máximo. La solubilidad más alta está cerca de la composición 50/50.



Solubilidad de algunos óxidos en discos de

Figura V.3. Solubilidad de óxidos en discos de borato de litio. 1

En la figura V.3, se muestran que los diagramas de la derecha tienen una apariencia común: la solubilidad máxima es muy alta en el MBL, y decrece cuando es mezclado con TBL. Para bajas concentraciones de óxido cerca del MBL, el disco siempre cristaliza al enfriar. Este tipo de diagramas es común para óxidos de elementos del tercer grupo (Si, Al, P y S) los cuales son de iones positivos con un radio atómico muy pequeño en fase de vidrio. La composición del fundente MBL por arriba del 80 % no es práctica debido al alto riesgo de cristalización.

V.6.2 Ventajas de la fusión de boratos

Los boratos fundidos son buenos solventes para óxidos incluyendo hidratos, sulfatos, carbonatos, y nitratos que son combinaciones de dos óxidos, uno de los cuales es volátil (H_2O , CO_2 , N_2O_5 , SO_2) o muy poco volátiles (SO_3).

La compra de un aparato de fusión con crisoles de Pt-Au 5% y moldes puede parecer costosa, pero si se compara el costo total con otras técnicas este es bajo, a parte de la eliminación del efecto de tamaño de partícula y mineralógico.

Un disco de vidrio de calidad es lo más cercano a la perfección por ejemplo, una muestra debe tener superficie plana, sin porosidad, buena homogeneidad y las intensidades de FRX deben ser constantes de muestra a muestra.

V.6.3 Desventajas de la fusión de boratos

Limitación de algunos elementos a analizar, por ejemplo, materiales explosivos, radioactivos o venenosos (As, Hg). Algunos elementos no pueden ser fundidos porque son insolubles en vidrio, como, Au, Ag, Pt o también volátiles Br, I, Se. Por otra parte la contaminación del fundente y concentraciones de impurezas de lote a lote y las intensidades de rayos X van decreciendo al hacer una dilución de la muestra.

V.6.4 Medio ambiente

El descubrimiento de la fusión de boratos tiene un impacto significativo en el medio ambiente. Esta técnica está remplazando gradualmente muchos métodos químicos convencionales que usan sustancias como ácidos y sustancia corrosivas y que contaminan el aire, el agua y la comida. La fusión permite análisis precisos, ahorro de materia prima y reducción de vertederos de residuos.

V.7 Preparación de patrones sintéticos

La fusión de boratos es muy beneficiosa, ya que ofrece la posibilidad de preparación de patrones sintéticos (Nakayama y Nakamura 2008). Los óxidos puros pueden ser mezclados en combinación y proporciones deseadas para hacer patrones sintéticos (estándares) que contengan todos los elementos requeridos. El procedimiento de

preparación, tanto de los patrones sintéticos como de las muestras, debe ser el mismo para garantizar la plena fiabilidad de la calibración.

La preparación de patrones sintéticos permite fácilmente mantener la trazabilidad de las mediciones resultantes, por lo tanto una mayor confiabilidad de los resultados.

V.7.1 Método de reconstitución

El método de reconstitución se refiere a realizar patrones de composición química muy similar a la muestra, y que estos sean usados durante la calibración tratando de cubrir en forma muy cercana a la muestra en su límite superior como inferior. Esto permitirá que la regresión dada por los patrones tenga un comportamiento completamente lineal y la cuantificación de la muestra desconocida sea más confiable. Este método se conoce como bracketing (corchete), aunque en FRX se realiza utilizando más de un par de patrones. Se considera más fiable el método de análisis al usar unos cuantos patrones de calibración en combinación con los programas de parámetros fundamentales, programas de correcciones de efectos de matriz que generalmente acompañan al equipo de FRX en su software. Adicionalmente, todas las otras técnicas analíticas aplicables para muestras en polvo, también pueden usarse para discos de vidrio tales como: estándares internos, dilución doble etc. Pero lo que es conveniente no olvidar es que, debido a que los efectos de tamaño de partícula están ausentes en los discos fundidos y a que los efectos de matriz son más pequeños que en los polvos, la técnica que da mejores resultados es la fusión.

Se le llama método de reconstitución al proceso de igualar la composición química de una muestra. Se realiza apoyándose en la técnica de fusión de boratos y usando disoluciones y sales de los elementos presentes en la muestra. Preferentemente se desea que las disoluciones y sales tengan una concentración certificada del analito que representan. Esto permite la preparación de patrones sintéticos que sean muy

similares a la muestra y que permitan su cuantificación ya que además de disminuir los efectos de matriz simplifica la comparación entre muestras.

V.8 Buenas prácticas de laboratorio

La importancia del conocimiento y la aplicación de las medidas de seguridad e higiene en el desarrollo experimental de este proyecto, se consideraron importantes, debido al riesgo que representó esta experimentación al trabajar con reactivos químicos, con el espectrómetro de fluorescencia de rayos X y el difractómetro de rayos X. Por otra parte también entre las actividades desarrolladas se requirió el uso de la mufla, equipo de fusión, con temperaturas de operación de 1000 y 1100°C respectivamente y equipos de FRX y DRX.

Previo a la experimentación, se enfatizó en la revisión de las hojas de seguridad de cada sustancia química utilizada, para así evitar accidentes por el manejo inadecuado de estas, tales como, explosiones, quemaduras, irritación, entre otros.

El uso del equipo de protección personal (EPP), se determina de función de los riesgos de trabajo de acuerdo a las actividades desempeñadas. Si el resultado del análisis de riesgo dictara que se debe usar ropa de trabajo con características especiales, ésta será considerada como EPP (NOM-017-STPS-2008). Durante la experimentación, principalmente se usó una bata de laboratorio de algodón, lentes de seguridad, zapato cerrado y con suela antiderrapante, respiradores de media cara y guantes de nitrilo.

Con respecto a los instrumentos de medición de rayos X, ambos son de carácter comercial por lo que cumplen con medidas de seguridad blindando la cámara donde se generan los rayos X con una cubierta de plomo, garantizando la integridad del analista. Por otra parte, estos instrumentos se consideran exentos de control radiológico por la CNSNS (Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas), con base al fundamento en el Artículo 50, fracciones I, II, III, V y XIII de la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en Materia Nuclear, al utilizar

radiación ionizante. Sin embargo el CENAM, aun con esta exención ha realizado levantamientos radiológicos con resultados negativos incluso en la menor escala. Es decir son totalmente seguros y no tienen escape de radiación.

VI JUSTIFICACIÓN

La necesidad de contar con materiales de referencia confiables para la caracterización de escorias requiere de procedimientos especiales de preparación de muestra y la elaboración de patrones sintéticos para su certificación como materiales de referencia.

VII OBJETIVO

Desarrollar patrones sintéticos que sean utilizados para la caracterización de una escoria de alto horno a través de la técnica analítica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) para su certificación como material de referencia certificado (MRC).

VII.1 Objetivos específicos

Determinar las pérdidas por calcinación (*LOI, por sus siglas en inglés Loss On Ignition*) de la muestra identificada como DMR 172a.

Evaluación de las mejores condiciones de fusión; tipo de fundente, adición de desmoldaste.

Elaboración de patrones sintéticos a partir de disoluciones con concentración certificada.

Ajuste de parámetros instrumentales para la medición de cada analito en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X; potencia, cristal analizador, tiempo de adquisición, detector (PHD; Detector de altura de pulsos), entre otros.

Medición y cuantificación de la muestra por medio del método de calibración externa.

VIII HIPÓTESIS

Es posible el desarrollo de la preparación de patrones sintéticos a partir de disoluciones espectrométricas, considerando una composición química similar a la muestra, para la aplicación del método de reconstitución en el análisis de una escoria de alto horno.

La certificación de este material permitirá a su vez, la caracterización de más escorias para determinar su uso en la industria de la construcción, adicionalmente, permitirá su uso en los laboratorios para el desarrollo de validación de métodos.

IX DESARROLLO DEL TRABAJO

El desarrollo de la experimentación se enfoca principalmente a tres puntos importantes que fueron: Fusión, Polvos y Otras técnicas. La descripción más detallada puede verse en la figura IX.1.

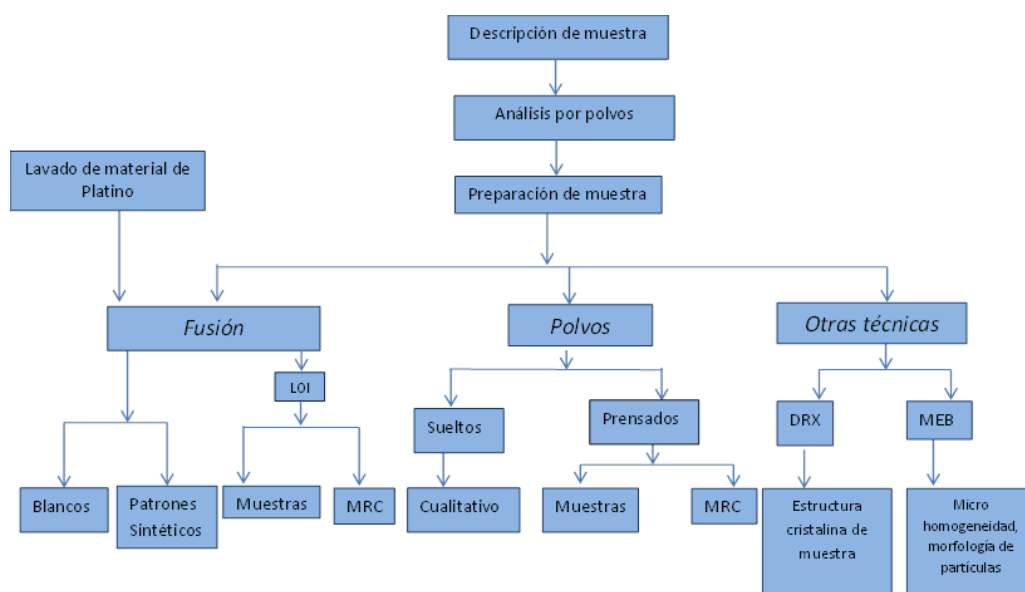


Figura IX.1 Esquema general de experimentación

IX.1 Descripción de la muestra

La muestra que se utilizó es una escoria de alto horno, la cual pertenece a un lote identificado como DMR 172a, compuesto por 256 botellas, cada una de 60 gramos, y es candidato a material de referencia certificado (MRC). La muestra fue molida y tiene un tamaño de partícula igual a 60 μm . Para la experimentación se eligieron 6 botellas tomadas a través de un muestreo aleatorio estratificado: 009, 041, 102, 123,

176 y 253. Previo a la experimentación, el lote fue sometido a pruebas de homogeneidad física y química, las cuales fueron satisfactorias, al realizarse análisis de varianza (ANOVA) para determinar homogeneidad dentro de cada unidad y entre unidades. Y mediante una prueba de hipótesis nula se probó la F de Fisher al 95% de confianza, considerando que estableció que $H_0 = F_{\text{calculada}} < F_{\text{teórica}}$ entonces el lote se considera homogéneo.

IX.2 Materiales de referencia empleados

Con el fin de contar con un material de control que apoye la verificación de la regresión lineal durante la cuantificación se consideraron 5 materiales de referencia certificado provenientes de la Unión Europea e identificados como; MRC: 802-1 ECISS, 804-1 ECISS, 806-1 CECA, 851-1 EURO y 879-1 BASIC SLAG. Los certificados de estos materiales se pueden apreciar en el apéndice A.

IX.3 Análisis cualitativo

De manera preliminar se realizó un análisis cualitativo de la muestra en polvo para determinar los elementos que la conforman y analizar la factibilidad de cuantificarlos utilizando FRX. Para el análisis se utilizó el programa de medición mostrado en la tabla IX.1, que desglosa los parámetros instrumentales de barrido.

Tabla IX.1. Parámetros instrumentales de barrido.

Barrido	Cristal*	Colimador	Detector	Intervalo 2 tetha	Tiempo de adquisición (s)	kV, mA
1	PX10	150 µm	Centelleo	18.33-22.34	64	60,66
2	PX10	150 µm	Duplex	55.50-64.98	64	60,66
3	PX10	150 µm	Flujo	84.14- 88.13	64	60,66
4	PX10	150 µm	Flujo	134.62-138.62	20	25,160
5	Ge 111-C	550 µm	Flujo	88.76-96.76	64	40,100
6	Ge 111-C	550 µm	Flujo	196.68-114.68	20	32,125
7	Ge 111-C	550 µm	Flujo	137.0350- 145.03	40	25,160
8	PE 002-C	550 µm	Flujo	104.07-114.07	20	32,125
9	PE 002-C	550 µm	Flujo	139.82-147.9732	40	25,160
10	PX1	550 µm	Flujo	17.32-31.97	111	60,66
11	PX1	550 µm	Flujo	50.07-60.06	386	60,66
12	PX4A	400 µm	Flujo	23.61-63.61	751	60,66
13	PX7	400 µm	Flujo	75.18-115.1808	20	40,100

* Ge 111-C (Cristal curvo de germanio)
PE 002-C (Cristal curvo de pentaeritrito)
PX10 (Cristal análogo al LiF 200)
PX1 (cristal para la detección de elementos ligeros)
PX4 (para determinación de Mg, Na y O)
PX7 (para determinación de Be)

IX.3.1 Limpieza de crisoles Pt-Au

La limpieza del material de Platino es de gran importancia debido a que al estar en contacto directo con la muestra, este debe estar libre de residuos de muestras anteriores y además contar con una superficie completamente lisa y libre de ralladuras para evitar contaminación cruzada. En la figura IX.2, se muestra un esquema con los pasos para realizar la limpieza del material.

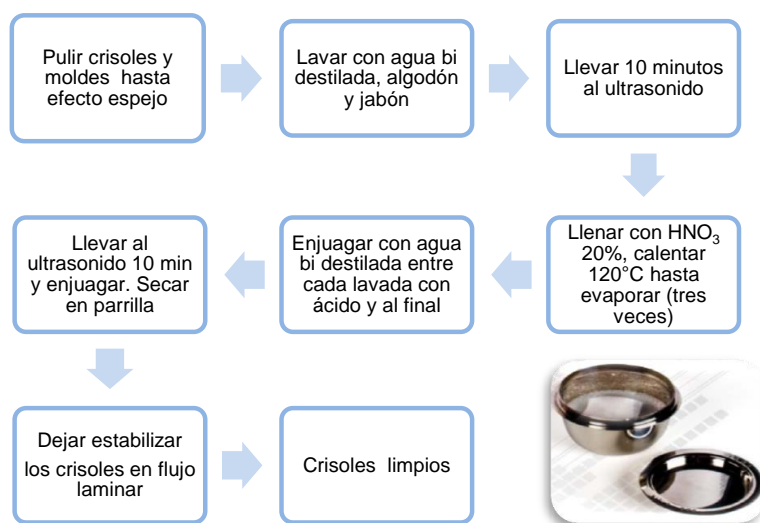


Figura IX.2. Esquema de limpieza de crisoles de Pt-Au.

El material (crisoles Pt-Au 5%) se sometió a una tratamiento de limpieza mediante un procedimiento muy cuidadoso y estricto, lo primero que se hace es pulir los crisoles, para lo cual se requiere un paño limpio, aceite mineral y pasta de diamante; la primera con tamaño de partícula de 6 μm y la segunda de 1.25 μm .

1. Sobre el paño agregar unas gotas de aceite mineral, seguido de esto agregar la pasta de 6 μm y limpiar el crisol en forma circular hasta eliminar las líneas o rayones que pudieran estar en el interior de crisol; obteniendo de esta manera un efecto espejo.
2. Con la pasta de 1.25 μm se realiza el mismo procedimiento y como paso final, con un paño limpio, frotar el interior del crisol para eliminar los residuos, grasa de las pastas así como contaminantes y para sacar brillo.
3. Una vez pulidos, lavar tres veces con agua bidestilada y jabón libre de fosfatos frotando con un algodón.
4. Meter el material de platino durante 10 min en un baño de ultrasonido con la finalidad de que las impurezas que hayan quedado terminen por desprenderse. Posteriormente, enjuagar a chorro con agua bi destilada.

5. Colocar el material sobre una parrilla a 120°C y llenar con ácido nítrico al 20%, esperar a que el ácido se evapore y enjuagar perfectamente con agua bidestilada cada vez que este se consuma del crisol. Realizar esta operación 3 veces.
6. Una vez terminado enjuagar perfectamente con agua bidestilada.
7. Colocar los crisoles en el baño de ultrasonido por 10 min nuevamente, posteriormente enjuagar a chorro con agua bidestilada y secar en la parrilla.

El objetivo de lavar los crisoles con ácido nítrico al 20%, es para que el ácido remueva cualquier metal que pudiera estar adherido a las paredes de crisol. Es importante siempre enjuagar después del ácido y usar el baño de ultrasonido para terminar de remover contaminantes con el agua.

La limpieza de crisoles una vez obtenidos los blancos, fue sencilla, solo se hirvieron en agua bidestilada con el fin de retirar posibles residuos pegados en el crisol después de la fusión, por último se pasaron dos veces más con ácido nítrico, 10 min en el baño de ultrasonido y se enjuagaron perfectamente. Los crisoles se pusieron a secar bajo una campana de flujo laminar, para que se estabilizaran.

IX.4 Pérdidas por calcinación (LOI)

Para evaluar las pérdidas por calcinación del lote DMR 172a (muestra) se eligieron al azar las botellas identificadas como 009, 041, 102 y 176. También se realizó la evaluación de los cinco materiales de referencia certificados. Adicionalmente se usó el SRM 88b de procedencia del NIST (National Standards and Technology), el cual es una dolomita. El SRM 88b tiene un valor LOI de referencia y fue usado como control para monitorear el procedimiento de pérdidas por calcinación.

De cada uno de estos materiales se colocó 1 g de muestra en un crisol limpio y se determinó su masa antes y después de la calcinación; es importante controlar la temperatura y el tiempo de la calcinación.

Al tomar la muestra de todos los materiales, éstos se homogeneizaron agitando el frasco que los contiene, tomando pequeñas porciones, de arriba, abajo, en medio y de los lados del frasco, para que estas porciones fueran representativas de toda la muestra.

Se registró el peso de cada crisol vacío con su tapa tres veces y después más 1 g de muestra, posterior a ello se hizo la calcinación de la muestra, de acuerdo a un programa de calentamiento paulatino hasta que alcanzaron 1000°C. Este procedimiento se llevó a cabo hasta obtener un peso constante. En la figura IX.3, se ilustra el procedimiento para obtener LOI.

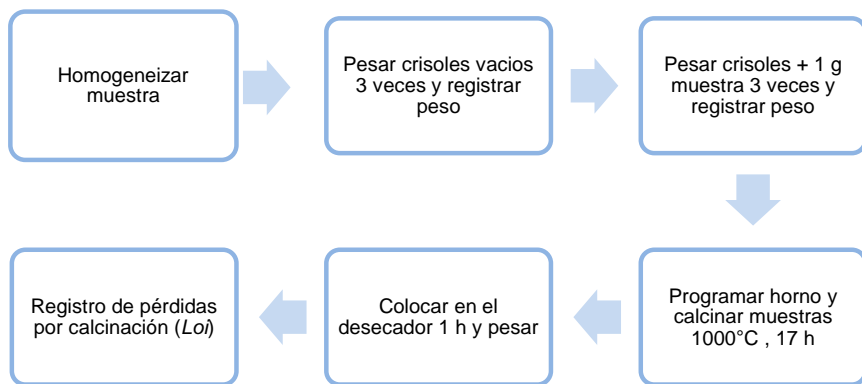


Figura IX.3. Esquema de pasos para determinar LOI.

El programa de calentamiento para la calcinación que describe los tiempos de permanencia, rampas de calentamiento y velocidad de calentamiento de la mufla, se ilustran en la tabla IX.2.

Tabla IX.2. Programación de la mufia

*Pr1 - 5°C/min	*Pr3- 5°C/min	*Pr5 - 7°C/min	*Pr7 500°C/min
PI1 - 100°C	PI3 - 350°C	PI5 - 750°C	PI7 - 110°C
Pd1 - 30 min	Pd3 - 60 min	Pd5 - 30 min	Pd7 – End
*Pr2 - 5°C/min	*Pr4 - 5°C/min	*Pr6 - 10°C/min	SP - 110°C
PI2 - 250°C	PI4 - 500°C	PI6 - 1000°C	
Pd2 - 30 min	Pd4 - 60 min	Pd6 - 999.9min	

Donde:

Pr = Velocidad de calentamiento (°C/min)

PI = Temperatura a la que se desea que llegue el horno (°C)

Pd = Tiempo que permanecerá a dicha temperatura (min)

SP = set point que para este proyecto permanecerá fijo en 110°C.

IX.5 Preparación de Blancos

Como es bien sabido, un blanco está constituido por una mezcla de compuestos químicos usados en la preparación de muestra, menos la muestra. El objetivo de la preparación de estos blancos además de ayudar en la limpieza, es la de recoger información de cualquier tipo de señal de elementos presentes tanto en los crisoles como en el fundente para después restarlo a las muestras de escorias.

En un crisol Pt-Au limpio, pesar 6 g de la mezcla de TMBL marca Claisse puro, agregar 4 gotas de disolución de Yoduro de Litio a una fracción de masa aproximada de 0.25 g/g, después fundir en el equipo de fusión de gas, *Claisse* y por último etiquetar para su identificación. El procedimiento se ilustra en la figura IX.4.

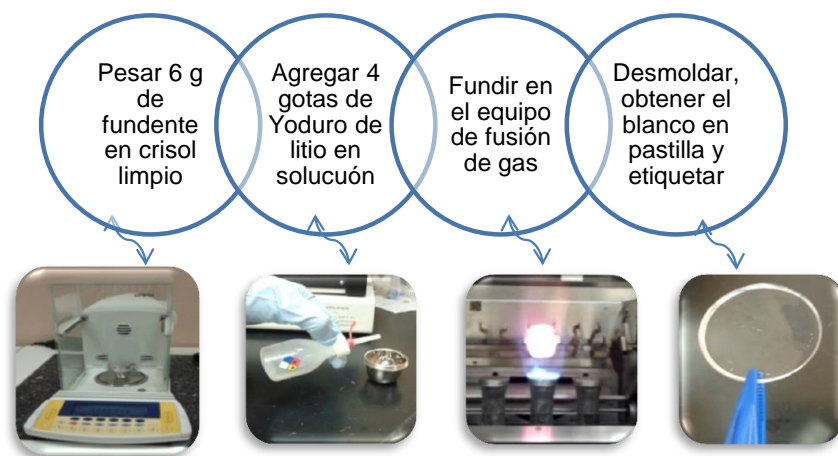


Figura IX.4. Procedimiento para preparación de blancos.

IX.6 Preparación de patrones sintéticos

Los patrones sintéticos, se prepararon usando fusión. Primeramente del análisis cualitativo que se le realizó a la muestra, se realizó la identificación de los elementos presentes en la muestra para elegir las disoluciones (MRC) que serían usados para la elaboración sintética de una escoria. Para realizar los cálculos de adición de estas disoluciones se considera como base 1 g de muestra y se realiza un balance estequiométrico para hacer la preparación del primer par de patrones sintéticos.

La preparación se realiza en varios pasos adicionando disoluciones espectrométricas o sales. Las adiciones son hechas por gravimetría, que consiste en la determinación de la masa mediante el pesado de la muestra. Este es un método clásico y es reconocido por su gran exactitud como método primario por el CCQM (*Consultative Committee for Amount of Substance*). (Molina et al 2012)

En un principio se pesa el crisol y después de adicionar la disolución se registra el peso, para que por diferencia se obtenga el valor real que se está agregando del analito. Después de la adición, el crisol se lleva a un plato de calentamiento, y a una

temperatura aproximada a 100°C se espera la evaporación del agua de la disolución agregada y el analito queda en forma de sal en el crisol. El procedimiento se repite hasta concluir la adición de todos los elementos de interés excepto por el elemento mayoritario, el cual es agregado en forma de una sal (un óxido) y realizando un balance, para lograr el gramo de muestra inicial que se calculó.

Finalmente después de agregar todos los analitos, se agregaron 6.5 g de fundente de tetrametaborato de litio (TMBL) y se procedió a la fusión.

Los elementos que están en mayor proporción en la muestra son Ca y Si, por ello el balance esta hecho en base a estos. Para poder obtener concentraciones de estos acordes a la muestra y poder cuantificar a ambos, un patrón esta balanceado con Ca y uno con Si.

Los patrones sintéticos se prepararon en pares, y en una primera estimación se pretende encerrar los valores de la muestra entre este par de patrones, y de esa manera se van preparando los patrones sucesivos tratando de que cada par de patrones tenga valores más cercanos a los de la muestra, es decir ir realizando un bracketing (corchete) (ISO 11095 1996).

Esta técnica es iterativa, partiendo de los resultados de medición de los dos últimos patrones y la muestra, se eligen nuevos valores de concentración cercanos a los de la muestra para hacer el siguiente par de patrones.

IX.6.1 Fuente de los analitos para el patrón sintético

Para obtener la trazabilidad del resultado de las mediciones, en la preparación de patrones sintéticos se requiere del uso de disoluciones o sales con una concentración certificada, para este fin, se utilizaron MRC, como su nombre lo indica son materiales de referencia certificados, con una trazabilidad hacia centros metrológicos nacionales.

Se utilizaron siete disoluciones espectrométricas certificadas procedentes del National Institute of standards and Technology (NIST), para la adición de Mg, Al, S, Ti, Mn, Fe y Zr. Del Centro Nacional de Metrología (CENAM) se utilizó una solución espectrométrica certificada para la adición de K y por último del Instituto Federal para la Investigación y Ensayo de Materiales en Alemania (BAM) se utilizó una sal de SiO_2 para la adición de Si y CaCO_3 para la adición de Ca. En la tabla IX.3, se enlistan los MRC utilizados para preparar los patrones sintéticos, procedencia, identificación y concentración.

Tabla IX.3. MRC utilizados para prepara patrones sintéticos.

Descripción	Procedencia	Identificación y concentración
Disolución espectrométrica de Fe	NIST	SRM 3126a 10.001 mg/g
Disolución espectrométrica de Al	NIST	SRM 3169 9.989 mg/kg
Disolución espectrométrica de Ti	NIST	SRM 3162a 10.011 mg/g
Disolución espectrométrica de K	CENAM	DMR 57d 996 mg/L
Disolución espectrométrica de Mg	NIST	SRM 3131a 9.99 mg/g
Disolución espectrométrica de S	NIST	SRM 3154 10.001 mg/g
Disolución espectrométrica de Mn	NIST	SRM 3132 10.00 mg/g
Disolución espectrométrica de Zr	NIST	SRM 3169 9.989 mg/g
SiO_2	BAM	BAM RS1 99.99(pureza)
CaCO_3	BAM	BAM RS3 99.79(pureza)

IX.7 Fusión de boratos

Se fundieron seis muestras y cinco MRC, cada material utilizado se fundió con su respectivo LOI, en la tabla IX.4, se ilustran los materiales utilizados y su identificación.

Tabla IX.4. Pastillas fundidas de materiales: Muestras y MRC.

MATERIAL	IDENTIFICACIÓN
Muestras	Botella
DMR 172a	9
DMR 172a	41
DMR 172a	102
DMR 172a	123
DMR 172a	176
DMR 172a	253
Certificados	Botella
MRC	802-1 ECISS
MRC	804-1 ECISS
MRC	806-1 CECA
MRC	851-1CRM EURO
MRC	879-1 BASIC S

La fusión de las muestras y de los MRC, se realizó por triplicado para que el trabajo desarrollado tenga repetibilidad y reproducibilidad. Obteniendo 18 pastillas fundidas de muestra y 15 de MRC.

En el procedimiento de preparación se pesaron 6.5 g de TMBL, se vertió la mitad del fundente en el crisol y se mezcló con la muestra (previamente pesada con su respectivo LOI), finalmente se agregó el fundente restante y 30 gotas de desmoldante (Yoduro de litio a una fracción de masa aproximada de 0.25 g/g)

Una vez que se fundió la pastilla, se etiqueta para su identificación y se guarda en el desecador para evitar que se humecte. En la figura IX.5, se muestran los pasos para fundir la muestra.

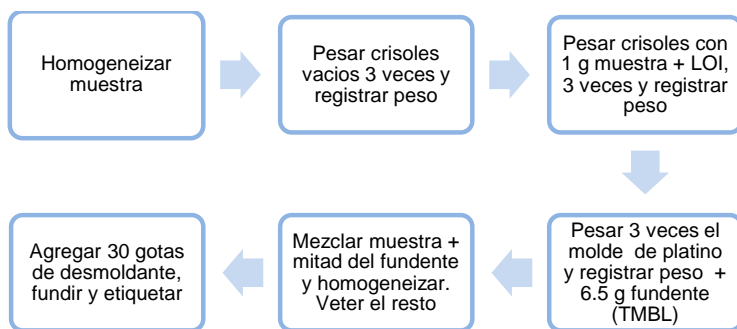


Figura IX.5. Esquema para fundir pastillas de muestras.

Para fundir pastillas de MRC, se sigue exactamente el mismo procedimiento que se llevó a cabo para fundir pastillas de muestra, solo se sustituye la muestra por MRC, dicho procedimiento se ilustra en la figura IX.6.



Figura IX.6. Procedimiento para fundir pastillas de MRC.

Las pastillas fundidas de los materiales de referencia certificados MRC, se muestran en la figura IX.7, las cuales resultan de tonalidades distintas debido a la composición

de los diferentes MRC, dichas composiciones están en el certificado de cada MRC, y se ilustran en el Apéndice A.



Figura IX.7. Pastillas fundidas de MRC.

IX.8 Preparación de polvos prensados (DMR 172a y MRC)

Se realizó la preparación de varias muestras y de los MRC por el método de polvos prensados con el fin de evaluar posibles elementos en baja concentración y que en el proceso de fusión pudieran perderse. Así mismo, con el fin considerar la cuantificación de S, ya que al ser este un elemento volátil, durante la fusión puede perderse o mostrarse heterogéneo.

Para la preparación se pesaron 4 gramos de material, ya sea de muestra o de MRC, y se le agregó 10% de aglutinante, cuya función es ayudar a que la muestra mantenga cohesión. Este aglutinante es un compuesto orgánico que no influye en el análisis, ya que con FRX es difícil la detección de elementos con número atómico menor a 11. Una vez que se pesaron estos polvos se homogeneizan con ayuda de un mortero y se vierten en un juego de dados especiales de acero inoxidable. El juego de dados se introdujo en la prensa para transformar los polvos sueltos en una pastilla de polvos prensados.

En la figura IX.8, se ilustra el procedimiento para preparar polvos prensados en forma de pastilla. La muestra permanece en la prensa durante 3 minutos con 24 toneladas de fuerza, y por último se desmonta y se etiqueta para su identificación.

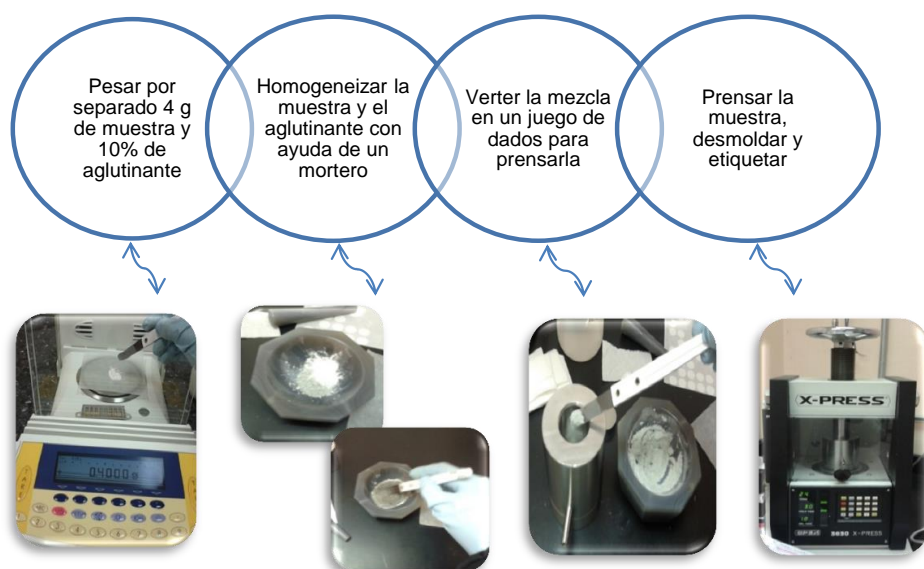


Figura IX.8. Procedimiento de preparación de pastillas.

IX.9 Medición

Se realizó un ajuste de parámetros instrumentales para medir los analitos de cada muestra. El ajuste de parámetros básicamente consiste en hacer el ajuste de detector para cada analito, el ajuste a las líneas espectrales más intensas como lo es $K\alpha$ para la mayoría de los casos, la elección del cristal analizador adecuado y los tiempos de adquisición de la señal entre los más importantes.

Las mediciones se realizaron en el espectrómetro de FRX para medir cada lote de pastillas fundidas, este procedimiento se hizo por triplicado, utilizando medición aleatoria; es decir para la medición se intercalaron Patrones sintéticos, blancos, MRC y muestras, para reducir el error aleatorio.

IX.10 Verificación de los valores de control

La validación de los resultados obtenidos fue a través de la comparación del valor promedio contra el valor certificado de cada analito en los MRC empleados como control. Para ello se procedió como sigue:

- a) Se calculó el promedio, desviación estándar y la desviación estándar relativa (Anderson, 1987) de las seis muestras medidas en cada curva de calibración.
- b) Se calculó el sesgo para determinar la exactitud de la medición utilizando el valor promedio de las mediciones y el valor certificado de cada analito, de acuerdo a la ecuación 7.

$$\hat{\Delta} = \bar{x} - x_0 \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde;

$\hat{\Delta}$ = Sesgo estimado

\bar{x} = Promedio de las mediciones

x_0 = Valor certificado

Los sesgos demuestran si en la distribución del grupo de resultados hay concentración en un extremo, superior o inferior. Sin embargo se espera que aunque el valor promedio este sesgado, esté aún dentro de la incertidumbre del valor certificado.

Una de las formas en las que puede evaluarse el sesgo, es en relación a la referencia utilizada (sesgo relativo), y además puede expresarse como un porcentaje, como lo muestra la ecuación 8.

$$\% \hat{\Delta}_{rel} = \frac{\mu - \bar{x}}{\mu} * 100 \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde;

$\% \hat{\Delta}_{rel} =$ Porcentaje de sesgo relativo estimado

$\mu =$ Valor certificado o de referencia

$\bar{x} =$ Valor promedio obtenido por medición

c) Los valores obtenidos de desviación estándar relativa se utilizaron para determinar la precisión de la medición.

IX.11 Caracterización de muestra con otras técnicas

Adicional al desarrollo del proyecto de preparación de patrones sintéticos por el método de reconstitución para el análisis de una escoria de alto horno, se analizó la muestra en el espectrómetro de difracción de rayos X (DRX) y en el microscopio electrónico de barrido de electrones con detectores de energía y de longitud de onda de rayos X combinados (SEM), con el fin de obtener mayor información de la muestra problema.

IX.11.1 Pruebas por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

Para identificar la estructura que constituye a las escorias (muestra), se realizó un análisis de fases en el difractómetro de rayos X, SIEMENS D5000 Bragg Bretano.

Después de varias pruebas para encontrar las condiciones óptimas de análisis para la muestra, se encontraron los parámetros de trabajo que se muestran en la tabla IX.5.

Tabla IX.5. Parámetros de trabajo para el análisis de muestra por DRX.

Inicio	3°
Incremento	0.03°
Final	66°
kV	40
mA	25
Velocidad de medición	1 grado/min

Se eligió una botella de muestra al azar (botella 041), se homogeneizó y se tomó una pequeña porción de polvos. Se vertió en un porta muestra con una espátula, y con un potea objetos se aliso la superficie para evitar que la rugosidad de esta interfiriera en los resultados, procurando que la muestra quedara a la misma altura del porta muestras, y evitar que en el análisis, este interfiriera en los resultados.

Los resultados de este análisis se evalúan en un programa llamado “EVA”, en el cual se corta el ruido de fondo, se suaviza el difractograma y este tiene una base de datos (PDF) para hacer la identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.

IX.11.2 Pruebas por microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica se utiliza para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura, tamaño y forma de grano y composición química de muestras biológicas y minerales. El SEM (Scanning Electron Microscope), como se le conoce, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, debido a su gran profundidad de campo el SEM puede enfocar gran parte de la muestra. Para la medición se requiere que la muestra sea conductora, por lo que la escoria es cubierta con carbono o con una capa delgada de oro para brindar propiedades conductoras (Avalos T., 2006).

El objetivo del análisis fue observar la micro homogeneidad de las partículas mediante el análisis conocido como mapeo, evaluar la morfología de las partículas y

verificar la distribución homogénea de estas en la muestra. El instrumento de medición utilizado fue una microsonda SEM EPMA JXA- 8200.

IX.12 Equipo utilizado

El equipo utilizado en este trabajo se encuentra bajo control de desempeño, garantizando que las mediciones realizadas en él y su funcionamiento se encuentran en las óptimas condiciones. A continuación en la tabla IX.6, se detallan sus especificaciones.

Tabla IX.6. Equipo utilizado durante la experimentación.

<i>Equipo</i>	<i>Características</i>	<i>Uso</i>
Balanza analítica electrónica SARTORIOUS Modelo Genius	Alcance máximo de medición 410 g, Resolución 0,1 mg	Pesado de materiales (muestra, MRC) fundente TMBL, disoluciones y adición gravimétrica de disoluciones certificadas (Patrones S.)
Marco de pesas DENVER INSTRUMENT COMPANY	Clase 0, Intervalo 100g-1 mg	Verificación de balanza
Espectrómetro de fluorescencia de rayos X	Longitud de onda dispersiva. Marca Panalytical modelo Axios Advanced	Instrumento de medición de los analitos
Horno CSF1200, CARBOLITE FURNACES	Temperatura 950 y 1000 °C, Programable,	Calcinación de muestras y secado de fundente
Estufa Labline, EQUATHERM	Temperatura 110 °C No programable	Secado de SiO ₂ , CaCO ₃ y diedrita
Equipo de fusión de gas, CLAISSE	Temperatura de fusión aproximada 1100°C, Tres quemadores	Fusión de pastillas de blancos, muestra, MRC y Patrones sintéticos
Campana de extracción FORMALAB	Fabricada en polipropileno para evitar contaminación cruzada, con monitor de flujo de aire	Lavado de material y preparación de patrones sintéticos
Módulo de flujo laminar LABCONCO	Con filtros de aire que proporcionan un área limpia clase 1000	Secado de material de laboratorio y de uso general
Plato caliente	Con agitación magnética, Marca Fisher Scientific	Para homogeneización de patrones y secado de material
Sistema de purificación de agua MILLIPORE	Sistema Milli-RO PLUS y Milli QUF PLUS	Producción de agua para limpieza de material
Espectrómetro de Difracción de rayos X (DRX)	Software EVA, configuración Bragg Bretano. Marca SIEMENS modelo D5000	Pruebas para ver fases cristalográficas de la muestra
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	Haz de electrones y cámara, Marca JEOL	Pruebas de micro homogeneidad muestra

X RESULTADOS

X.1 Análisis cualitativo

En la tabla X.1, se muestran los elementos encontrados en el análisis cualitativo de la escoria de alto horno, junto con las intensidades que presentan en términos de kilo conteos por segundo (kcps). Las intensidades o cantidad de kcps pueden interpretarse en una forma general como la concentración de elemento en la muestra. Sin embargo no debe olvidarse que en FRX, los efectos de matriz (absorción y reforzamiento) juegan un papel importante para la determinación de la concentración real.

Dentro de los elementos que se consideran de mayor importancia son el Ca, Al y Si, pero el contenido de MgO es el principal causante de expansiones que afectan de forma distinta en función de la rigidez del sistema en que están integradas. Los cementos con alto contenido de Mg muestran una hidraulicidad que se traduce en formación de un Silicio aluminato cálcico (CSH) y materia amorfa, aumentando la resistencia de hormigones que las contienen (Vázquez Ramonich y Barra, 2001).

Tabla X.1. Resultados del análisis por polvos sueltos de la muestra en kcps.

Elemento	kcps
Na	0.172
Mg	19.34
Al	47.047
Si	196.905
P	0.369
S	27.382
K	0.67
Ca	414.542
Ti	11.341
Mn	0.443
Sr	6.567
Y	0.781
Zr	1.406
Ba	3.198
F	0.335
Fe	3.105

Este análisis sirvió como punto de partida para iniciar con la preparación de patrones sintéticos, este se hace en polvos sueltos (tal como viene la muestra), para ver que elementos están presentes en ella, y la ventaja es que se obtiene más información, aún de los elementos que están en trazas. Otra finalidad fue obtener un punto de partida para considerar la concentración inicial del primer patrón sintético.

En las figuras de la X.1 a la X.8, se muestran los espectros de fluorescencia de rayos X obtenidos. Los elementos que se detectan consideran su señal más intensa, la cual corresponde a la emisión de su línea espectral $K\alpha_1$ principalmente, si estos están en gran concentración es posible ver la línea siguiente de menor intensidad, la cual es la $K\beta$. Estos barridos se llevaron a cabo en diferentes intervalos angulares dados en grados 2θ , bajo las condiciones señaladas en la tabla IX.1. En las figuras, el eje de las ordenadas representa la intensidad de la señal del analito en kilo conteos por segundo (kcps), y en el eje de las abscisas se representa la posición angular del analito en grados 2θ .

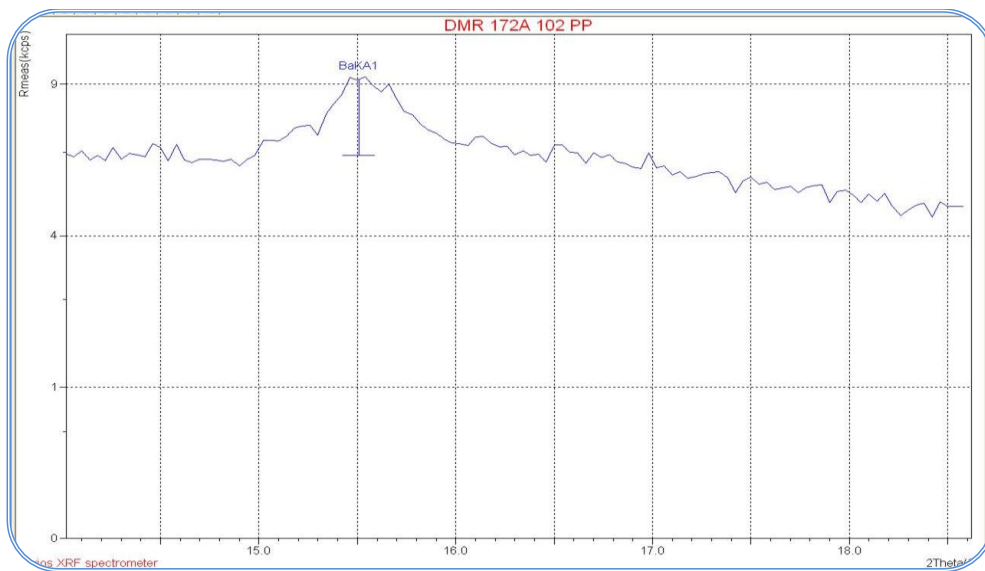


Figura X.1. En este barrido se puede observar la presencia de la línea $K\alpha$ de Bario.

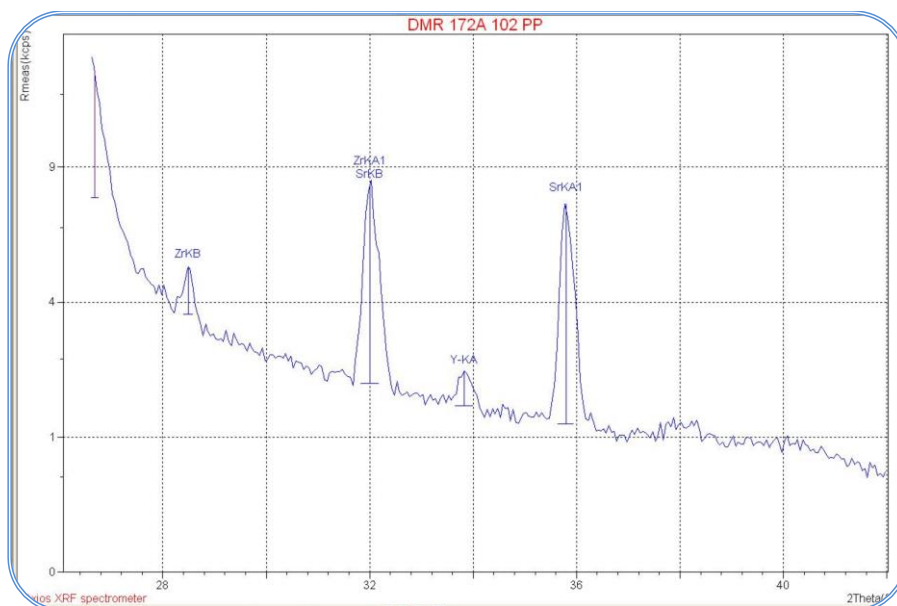


Figura X.2. En el barrido se aprecia la presencia de Estroncio y Zinc. La línea K β del Estroncio esta traslapada con la del Zinc.

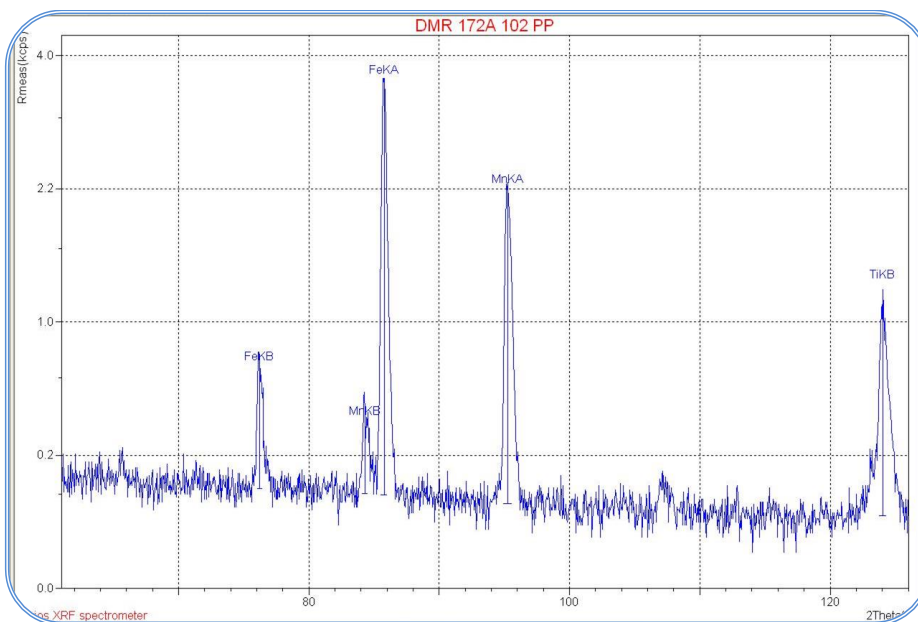


Figura X.3. Las presencias de Hierro, Manganeso y Titanio se advierten en este barrido.

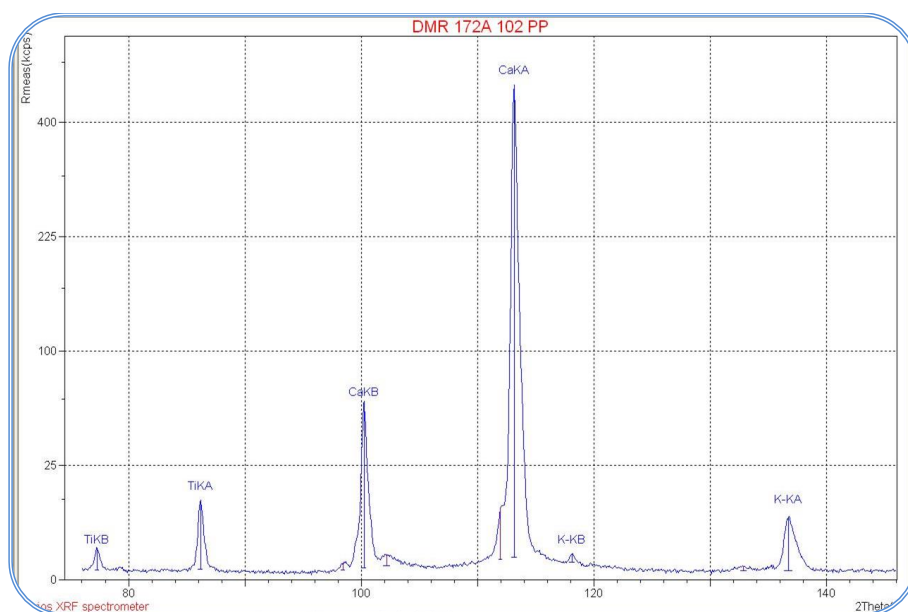


Figura X.4. En esta figura se pueden observar al Calcio, Titanio y Potasio, todos ellos mostrando sus líneas espectrales K α y K β .

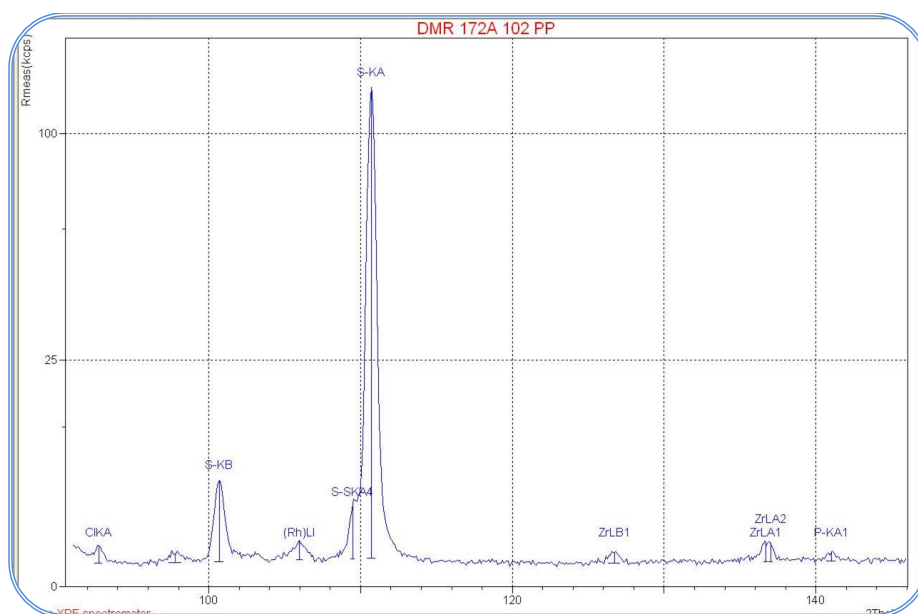


Figura X.5. En este barrido se advierte la presencia de Azufre, Zirconio, Fósforo y Cloro, además de las líneas de Rodio que no son parte de la muestra sino del tubo de rayos X.

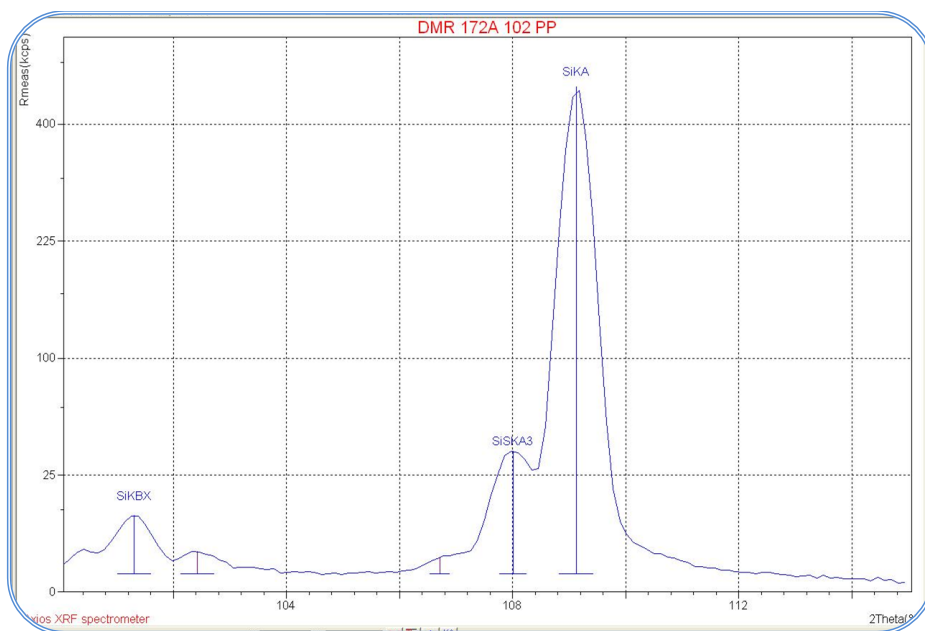


Figura X.6. La gran cantidad de Silicio que puede apreciarse en este espectro.

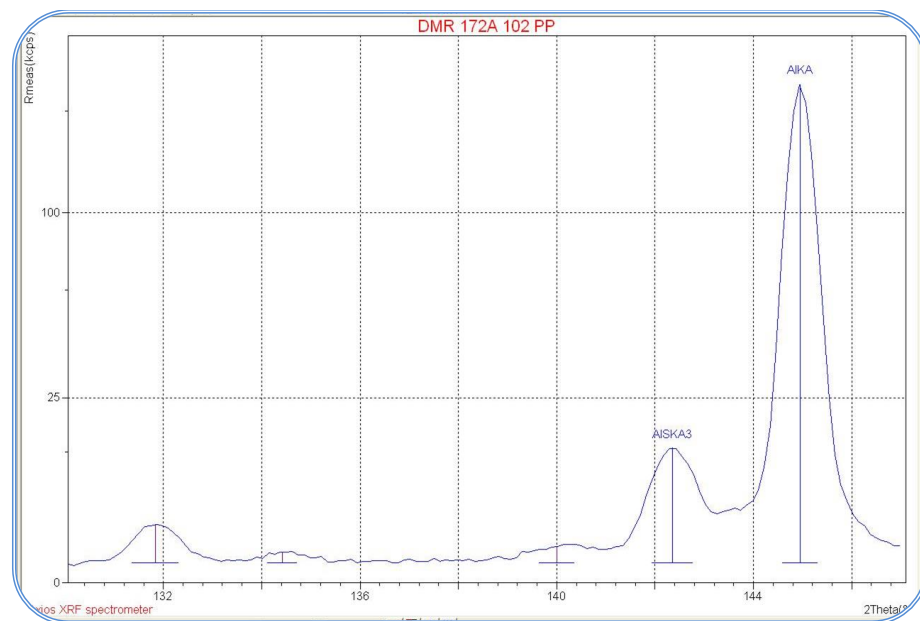


Figura X.7. En este espectro se observa también una cantidad apreciable de Aluminio.

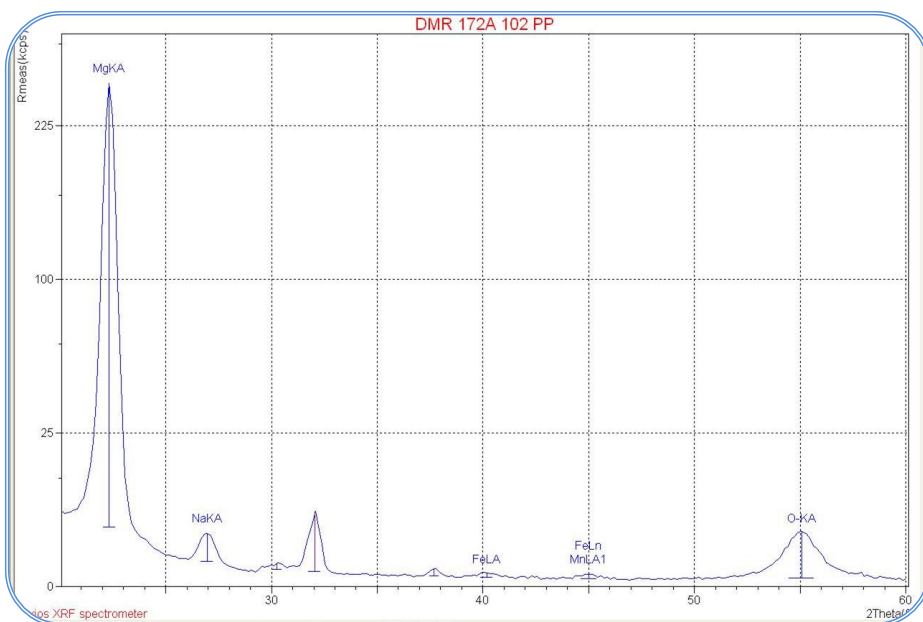


Figura X.8. La presencia de Magnesio, Sodio, Oxígeno y líneas secundarias de Hierro y Manganese se aprecian en este espectro.

En la figura X.4, se puede observar que aunque los tres elementos muestran líneas espectrales $K\beta$ que señalan una presencia de estos elementos considerable, la intensidad de las líneas del Calcio denota una mayor concentración.

Durante este análisis, aunque también se detectó la presencia de Estroncio en una concentración menor, no fue posible considerarlo como un posible analito, debido a la falta de materiales de referencia para elaborar patrones sintéticos. De la misma forma, los elementos Fósforo y Cloro, que se observan a un nivel traza, no pudieron considerarse, ya que la dilución era alta y estos se perdían. De la misma manera su influencia al ser tan pequeña no determinaba ningún cambio en el comportamiento de los patrones sintéticos (efectos absorción y reforzamiento). Si este material fuera a considerarse como materia prima en la fabricación de un cemento, tampoco causarían gran efecto por las mismas razones.

Adicionalmente se detectó la presencia de Na y P, sin embargo, no se tomaron en cuenta para análisis por pastillas fundidas debido a que las intensidades de estos elementos son muy bajas y al llevar a cabo la fusión (que implica dilución de la muestra), la probabilidad de que estos elementos no se puedan cuantificar es muy alta.

X.2 Pérdidas por calcinación (LOI)

Por regla general, si se requiere lograr resultados exactos, el estudio de pérdidas por calcinación (LOI) resulta imprescindible en el análisis de muestras minerales cuando son analizadas realizando una preparación de muestra por fusión. Así que ya que la muestra DMR 172a, pretendía además utilizar patrones sintéticos, los cuales se preparan por fusión, se realizó la prueba estándar de pérdidas por calcinación a la muestra y a los MRC, que serían usados como control para la validación de la curva. Generalmente esta prueba se lleva a cabo con un máximo de cinco calcinaciones hasta lograr un peso constante en la pérdida de la muestra, y es ahí cuando se determina el valor real LOI.

Sin embargo, para este material, la determinación del valor LOI, resultó ser diferente al comportamiento de un mineral, no consiguiéndose nunca la estabilización del material y por ende, un peso constante. Los resultados inesperados obtenidos, dieron pie a la realización de dos pruebas independientes de calcinación.

Las tablas X.2 y X.3, muestran los resultados obtenidos en estas pruebas, resaltando además el número de calcinaciones realizadas y el último valor LOI. Cabe resaltar que cada prueba de calcinación toma alrededor de 18 horas. En la tabla X.3, se muestra además el valor de pérdidas del SRM 88b que estuvo como control, por buenas prácticas de laboratorio y del cual se tenía referencia en su certificado. En el apéndice B Se encuentra el certificado del material.

Tabla X.2. Valores LOI de la primera prueba de calcinación

Identificación	crisol vacío	Crisol+ muestra	Peso muestra	Valor de última calcinación	Muestra calcinada	Peso muestra calcinada - Peso crisol + muestra	Resultado	Promedio de pérdidas	%LOI	Factor LOI	Número de calcinaciones
	Peso (g)										
DMR 172a 123	33.5808	34.581	1.0002	34.5675	0.9867	0.0135	Pérdida	0.0127	1.350	0.741	12
DMR 172a 009	30.7615	31.7615	1.0000	31.7488	0.9873	0.0127	Pérdida		1.270	0.787	
DMR 172a 102	32.6243	33.6245	1.0002	33.6107	0.9864	0.0138	Pérdida		1.380	0.725	
DMR 172a 041	33.3034	34.3034	1.0000	34.2901	0.9867	0.0133	Pérdida		1.330	0.752	
DMR 172a 253	33.2193	34.2193	1.0000	34.2105	0.9912	0.0088	Pérdida		0.880	1.136	
DMR 172a 176	31.9647	32.9646	0.9999	32.9503	0.9856	0.0143	Pérdida		1.430	0.699	

Tabla X.3. Valores LOI de la segunda prueba de calcinación.

Identificación	crisol vacío	Crisol+ muestra	Peso muestra	Valor de última calcinación	Muestra calcinada	Peso muestra calcinada - Peso crisol + muestra	Resultado	Promedio de pérdidas	%LOI	Factor LOI	Número de calcinaciones
	Peso (g)										
DMR 172a 009	35.4921	36.4921	1.0000	36.4816	0.9895	0.0105	Pérdida		1.050	0.952	31
DMR 172a 041	35.6462	36.6462	1.0000	36.6364	0.9902	0.0098	Pérdida	0.0103	0.980	1.020	
DMR 172a 102	35.1048	36.1047	0.9999	36.0942	0.9894	0.0105	Pérdida		1.050	0.952	
SRM 88b	33.2576	34.2576	1.0000	33.7868	0.5292	0.4708	Pérdida	0.4698 Valor de referencia	47.080	0.021	

Dado que el segundo valor LOI fue obtenido utilizando un material de control se consideró que este era el resultado más fidedigno. Este valor dice que el material sufrió una pérdida de 0.0103g en 1 g de muestra inicial, por lo que para la preparación de las muestras se debe considerar el pesado de 1.0103 g. De la misma forma se aplicó el valor LOI para los MRC.

Sin embargo, cuando se realizaron los análisis de cuantificación usando los patrones sintéticos, la señal del MRC que fue usado como control se encontraba demasiado alta, dando un valor mayor a su valor certificado.

Por lo que nuevamente se revisaron los datos de pérdidas por calcinación y la literatura correspondiente. La ASTM (American Society Testing Materials) en su

método de prueba C114 “Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement” (ASTM C114, 2013), menciona que para pérdidas por calcinación de escorias, la prueba se corre sólo una vez y el tiempo de permanencia es de sólo 15 minutos. Así mismo menciona que en lugar de una pérdida se considera una ganancia debido a la oxidación de sulfuros que usualmente están presentes. La revisión de los datos del experimento mostró que al considerar solo el primer valor de las mediciones, estos no eran una pérdida sino una ganancia, como se muestra en la tabla X.4. En la misma tabla está incluido el valor LOI del CRM 802-1, el cual fue usado como control en la cuantificación, debido a la gran semejanza de sus concentraciones con las de la muestra.

Tabla X.4. Valores LOI considerando sólo el primer valor de pesada.

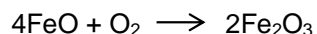
Identificación	crisol vacío	Crisol+ muestra	Peso muestra	Valor de última calcinación	Muestra calcinada	Peso muestra calcinada - Peso crisol + muestra	Resultado	Promedio de pérdidas	%LOI	Factor LOI	Número de calcinaciones
	Peso (g)										
DMR 172a 009	35.4921	36.4921	1.0000	36.4979	1.0058	-0.0058	Ganancia		-0.580	-1.724	1
DMR 172a 041	35.6471	36.6471	1.0000	36.6533	1.0062	-0.0062	Ganancia		-0.620	-1.613	
DMR 172a 102	35.6462	36.6462	1.0000	36.6525	1.0063	-0.0063	Ganancia	-0.0058	-0.630	-1.587	
DMR 172a 253	35.1048	36.1047	0.9999	36.1106	1.0058	-0.0059	Ganancia		-0.590	-1.695	
DMR 172a 176	37.3638	38.3638	1.0000	38.3688	1.005	-0.005	Ganancia		-0.500	-2.000	
CRM 802-2	30.8108	31.8108	1.0000	31.8163	1.0055	-0.0055	Ganancia	-0.0055	-0.550	-1.818	

La ganancia de peso se debe a la oxidación de elementos, que pasan de su estado metálico o semi-reducido a completamente oxidado.

A lo largo del proceso de fusión y afino de composición se agregan materiales a fin de aumentar la concentración de elementos de aleación, desoxidar el acero, desulfurar el acero o aumentar la masa de la escoria. La lista completa de aditivos que se utilizan para este fin puede ser visualizada en el Anexo C. Para la tarea de eliminar la escoria manteniendo sus propiedades adecuadas se agregan agentes formadores de escoria tales como cal, dolomita y/o fluorita, dando como productos óxidos metálicos.

Siendo que en el proceso de fundición de un alto horno, en su propósito de convertir el mineral en un hierro fundido con cierta composición química. Durante el proceso de eliminación de escorias, el cual se lleva a 1600°C lo más probable es que algunos elementos que conforman la escoria se reduzcan, y al momento de someter la escoria a LOI, se produce una oxidación, posterior al proceso de producción a 1600°C, quedando los elementos en su estado más estable.

Las ganancias de peso, en lugar de pérdidas, ocurren más frecuentemente en materiales con alta cantidad de Hierro ferroso (Fe^{+2}), como en el mineral de Hierro, y durante el calentamiento en aire el Fe^{+2} reacciona con el Oxígeno y se oxida a Fe^{+3} .



En este caso, lo más probable es que la contribución de ganancia sea principalmente debida a la combinación del Hierro presente y a la oxidación de Azufre, de sulfito a sulfato.

X.3 Fusión

X.3.1 Muestras

El proceso de fusión que se eligió para las muestras resultó exitoso, ya que sin dificultad pudieron fundirse las muestras, las cuales fueron preparadas por triplicado cada botella, dando un total de 18 muestras. Se agregó 1g de muestra afectado por su valor LOI y se disolvieron en 6.5 g de fundente (TMBL). Cada muestra fundida tiene un diámetro aproximado de 32 mm y se midieron en porta muestras con un diámetro de 27 mm.

X.3.2 Materiales de referencia certificados

De la misma manera para los MRC se realizó la preparación por triplicado de cada uno de ellos, con el mismo procedimiento que las muestras, sin encontrarse ningún problema en la fusión. En total se prepararon 15 MRC, el tamaño final de los patrones fue el mismo que el de las muestras.

X.3.3 Patrones sintéticos

Se estableció un intervalo lineal y de trabajo para futuras determinaciones, por ello, se prepararon 14 patrones sintéticos y los resultados de sus concentraciones se muestran en la tabla X.5. La idea de realizar tantos patrones fue considerar que los MRC que serían utilizados como control de cada analito, estuvieran dentro del intervalo de calibración. Adicionalmente la preparación de un mayor intervalo permitiría observar el intervalo lineal de cada elemento, proporcionando información para una futura validación de método.

Tabla X.5. Valores de concentración de los patrones sintéticos.

	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
P1	0.4054	4.5396	0.9583	0.3870	8.4541	1.1484	5.2057	0.8227	16.8134	61.2653
P2	0.7899	7.1878	1.7211	0.5886	8.3760	0.2660	0.3947	0.0508	35.1629	45.4622
P3	0.6888	5.6664	1.3580	0.5490	7.3696	0.3405	0.3263	0.0309	14.9251	68.7456
P4	0.4536	3.0027	0.8094	0.3005	5.0012	0.2545	0.2028	0.0200	61.8972	28.0580
P5	0.3501	2.0173	1.5078	0.6509	4.2089	0.4018	0.5003	0.0487	12.4991	77.8151
P6	0.5753	6.3152	2.0298	0.4011	9.0050	0.5003	0.1565	0.0611	42.8739	38.0818
P7	0.5052	7.5019	0.4024	0.2507	7.0012	0.1092	0.6836	0.0426	22.0020	61.5018
P8	0.5940	4.5062	1.2085	0.3304	6.5007	0.4036	0.1342	0.0353	60.2285	26.0559
P9	0.7300	10.8283	1.5022	0.4805	7.7972	0.3230	0.0273	0.0008	18.0007	60.3084
P10	0.6893	9.6219	0.6003	0.4303	6.0010	0.2341	0.4339	0.0101	57.9302	24.0504
P11	0.9042	8.5209	1.3004	0.5003	8.4485	0.0709	0.6027	0.0404	20.0014	59.6078
P12	0.6308	1.0052	0.3036	0.6200	3.7991	0.1572	0.5504	0.0261	56.8302	36.0746
P13	0.8524	10.2250	1.4069	0.6804	9.4977	0.4547	0.7305	0.0073	10.0030	66.1426
P14	0.4522	1.5005	0.1021	0.2006	2.5026	0.0510	0.0823	0.0152	55.0134	40.0839

Para todos los analitos de los patrones sintéticos fue posible prepararlos a partir de un material de referencia certificado, con una concentración confiable y que permite establecer claramente la trazabilidad de los analitos, con los cuales se realizó la calibración analítica. En la figura X.9, se muestra un diagrama que facilita la visualización de la cadena de trazabilidad.

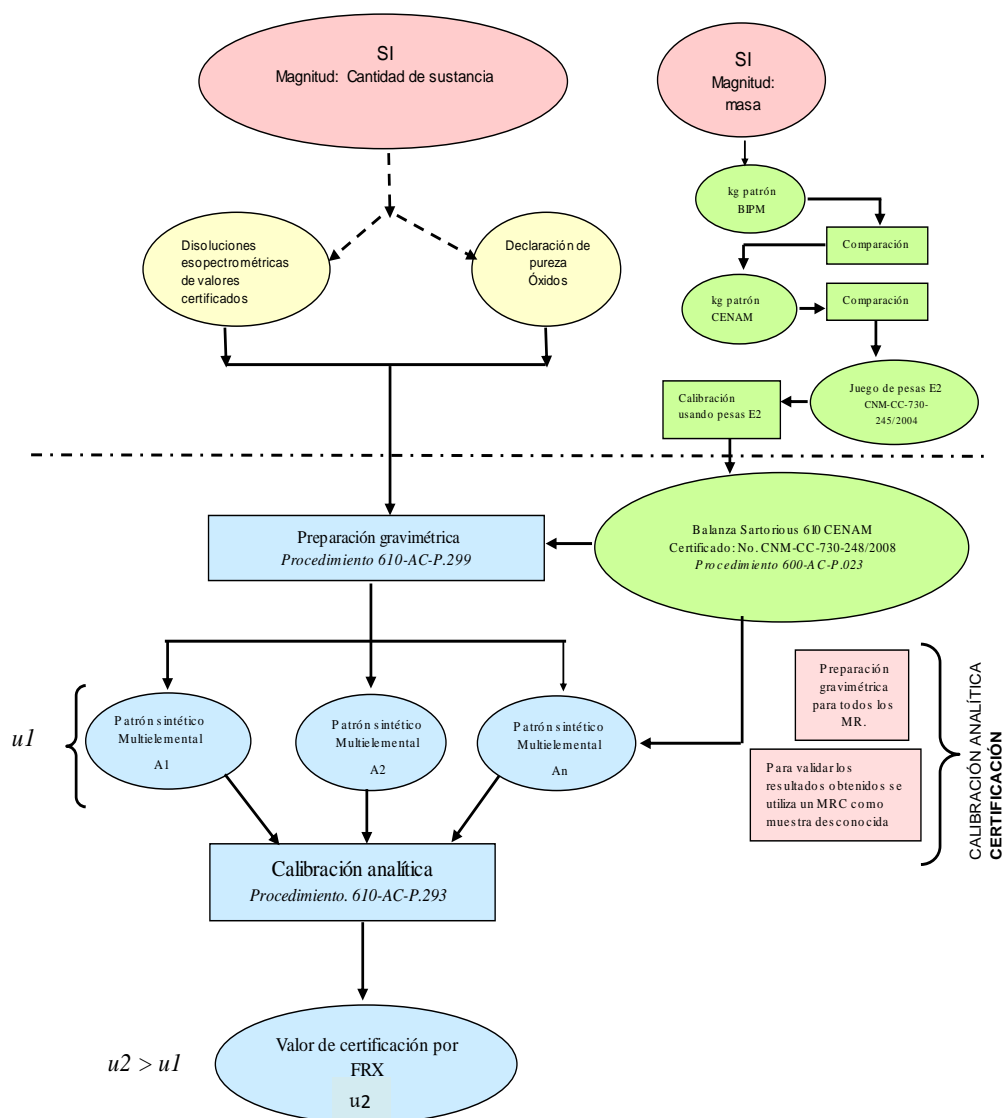


Figura X.9. Carta de trazabilidad en la preparación de patrones sintéticos.

X.4 Análisis por polvos prensados

El análisis de polvos prensados se realizó con la finalidad de verificar la posibilidad de cuantificar algún analito usando solo los MRC y comparar los resultados obtenidos por fusión. Sin embargo, como pueden observarse en las figuras de la X.10 a la X.18, los efectos de absorción y reforzamiento son muy fuertes y no permite considerar la cuantificación en ninguno de los analitos, ya que la linealidad de la función de calibración no tenía un coeficiente de correlación aceptable que permitiera definir la reciprocidad entre la concentración y la señal del instrumento. Se podría considerar para Mg y Al una función cuadrática pero en un intervalo específico.

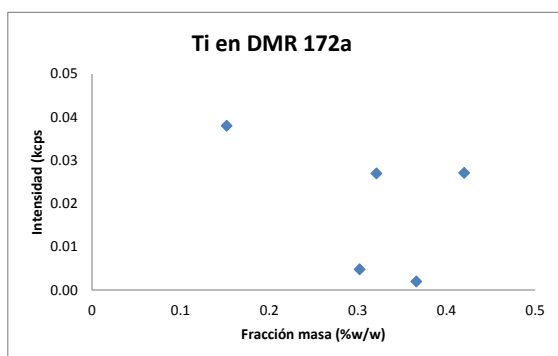


Figura X.10. Intensidades y concentraciones para Ti.

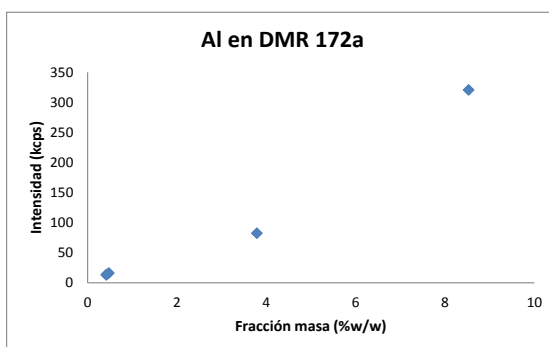


Figura X.11. Intensidades y concentraciones para Al, observándose una posible linealidad.

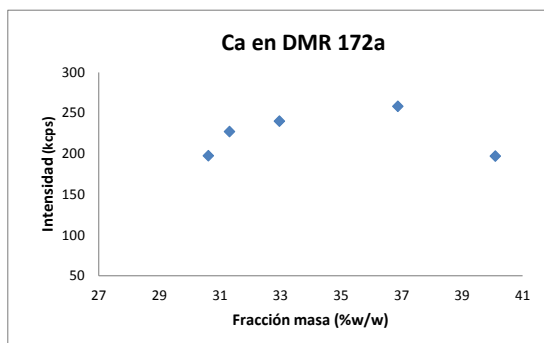


Figura X.12. Intensidades y concentraciones para Ca observándose un comportamiento cuadrático.

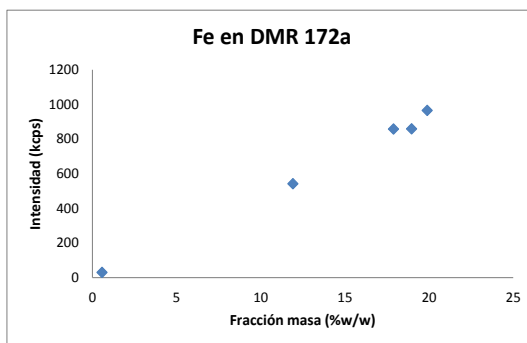


Figura X.13. Intensidades y concentraciones para Fe, también mostrando cierta linealidad.

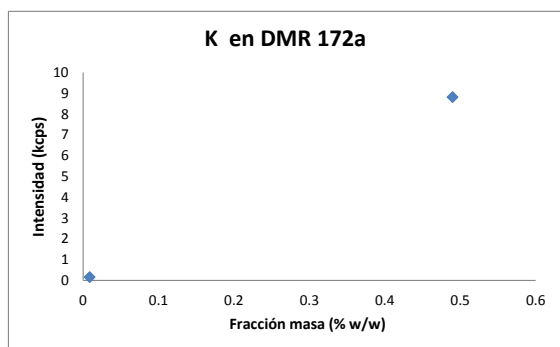


Figura X.14. Intensidades y concentraciones para K, solo se contaba con dos valores de referencia.

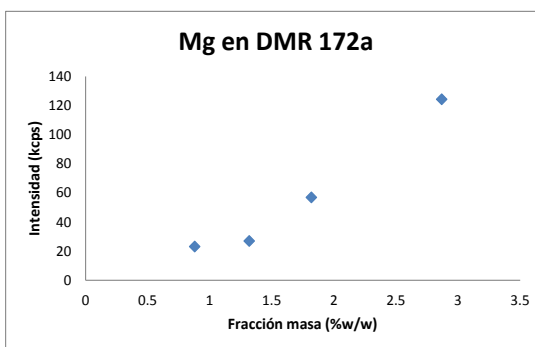


Figura X.15. Intensidades y concentraciones para Mg, y arriba de 1.3 porciento de fracción masa.

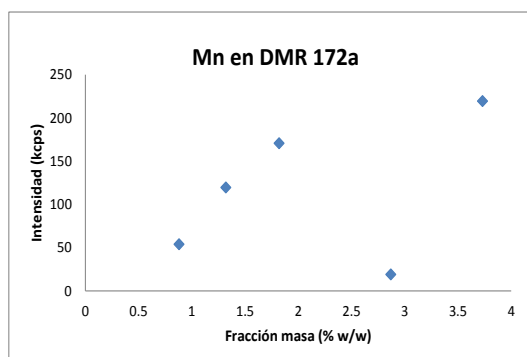


Figura X.16. Intensidades y concentraciones para Mn, donde posiblemente el intervalo lineal sea solo de 1 a 1.8 por ciento de fracción masa.

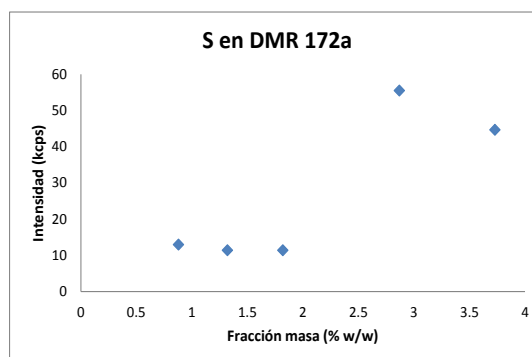


Figura X.17. Intensidades y concentraciones para S.

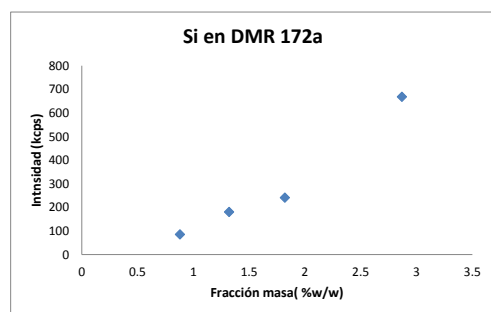


Figura X.18 Intensidades y concentraciones para Si, donde de 0.8 a 1.8 podría observarse cierta linealidad.

En este trabajo, el método de preparación de muestra por polvos prensados en el que se muestran los efectos de matriz que afectan tanto a muestras como patrones (MRC), también podrían considerarse los problemas debidos a la heterogeneidad de la solidificación de las escorias (Eivindson y Mikkelsen, 2001), ya que las fases cristalográficas no son completamente cristalinas y pueden variar la absorción de los rayos X, ocasionado grandes efectos de tamaño de partícula.

Realizar la determinación del Zirconio por polvos fue imposible, ya que los MRC no contaban con un valor de referencia aun cuando los patrones mostraban señales de intensidad de este elemento.

X.5 Medición por Fluorescencia de rayos X

En las tablas X.6, X.7 y X.8 se presentan los resultados de tres mediciones independientes. Los resultados son de seis muestras, reportadas como promedio, considerado como su medida de tendencia central. Y adicionalmente se reporta la desviación estándar y la desviación estándar relativa como medidas de dispersión.

Tabla X.6. Valores de concentraciones obtenidas en la primera medición

Medición 1	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
Promedio	0.744	5.504	1.455	0.501	7.995	0.149	0.342	0.035	18.656	36.728
Desviación estándar	0.05	0.07	0.01	0.00	0.04	0.06	0.001	0.000	0.08	0.16
Desviación estándar relativa	7.02	1.32	0.73	0.43	0.47	38.02	0.28	0.46	0.45	0.43

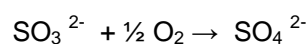
Tabla X.7. Valores de concentraciones obtenidas en la segunda medición.

Medición 2	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
Fracción masa (%w/w)										
Promedio	0.745	5.489	1.413	0.528	7.272	0.234	0.355	0.034	18.781	37.627
Desviación estándar	0.02	0.06	0.02	0.01	0.05	0.07	0.003	0.001	0.12	0.22
Desviación estándar relativa	2.89	1.06	1.54	0.95	0.75	31.25	0.86	1.67	0.64	0.58

Tabla X.8. Valores de concentraciones obtenidas en la tercera medición.

Medición 3	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
Fracción masa (%w/w)										
Promedio	0.717	5.528	1.451	0.514	7.243	0.343	0.343	0.035	18.721	36.573
Desviación estándar	0.04	0.04	0.01	0.02	0.05	0.17	0.002	0.000	0.11	0.10
Desviación estándar relativa	6.23	0.72	0.85	3.05	0.74	49.75	0.54	0.59	0.57	0.27

La desviación estándar del analito Azufre en las tres mediciones resultó ser muy alta. Este mismo comportamiento aleatorio se observó en los patrones sintéticos, esto fue debido a que en el proceso de fusión el Azufre se considera un elemento volátil y su pérdida ha dependido en la forma en la que se encontraba inicialmente, siendo la de mayor probabilidad la reacción de oxidación de sulfitos a sulfatos que se ilustra de la siguiente manera.



Este mismo comportamiento lo tuvieron tanto en los patrones sintéticos como los MRC.

La tabla X.9, muestra el promedio de las tres mediciones junto con su desviación estándar y desviación estándar relativa. Como puede verse la desviación estándar relativa es aceptable para todos los elementos excluyendo el azufre. Para el magnesio también resultó un poco elevada con un valor de 5.68 %. Aun así podría decirse que la medición se considera reproducible.

Tabla X.9. Valores de concentración promedio de las muestras en tres mediciones.

Medición	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
1	0.744	5.504	1.455	0.501	7.995	0.149	0.342	0.035	18.656	36.728
2	0.745	5.489	1.413	0.528	7.272	0.234	0.355	0.034	18.781	37.627
3	0.717	5.528	1.451	0.514	7.243	0.343	0.343	0.035	18.721	36.573
Promedio	0.735	5.507	1.439	0.515	7.503	0.242	0.347	0.035	18.719	36.976
Desviación estándar	0.02	0.02	0.02	0.01	0.43	0.10	0.01	0.00	0.06	0.57
Desviación estándar relativa	2.16	0.36	1.61	2.66	5.68	40.14	2.05	1.46	0.33	1.54

X.6 Adición de LiNO₃ como oxidante.

Evaluando los valores de desviación estándar relativa de los analitos, se observa que para el Azufre el valor es el más alto. Por lo que se consideró realizar una preparación de seis muestras independientes utilizando un oxidante para retener al azufre en la solución sólida. Se eligió el LiNO₃ ya que era el reactivo que se encontraba en el laboratorio y por considerarse que sus componentes no eran de influencia para los elementos de nuestro interés. El Litio ya era utilizado en el desmoldante (LiI) y en el fundente (TMBL), el Nitrógeno escapa debido al calor en forma de NO₂ y el Oxígeno se combina con el Azufre para formar SO₃, el cual no se volatiliza y queda atrapado en la muestra.

En las tablas X.10 y X.11, se puede observar la disminución de la desviación estándar relativa en el azufre gracias a la adición del oxidante.

Tabla X.10. Valores de concentración Lei lei lei

Medición 1	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
Promedio	0.744	5.504	1.455	0.501	7.995	0.149	0.342	0.035	18.656	36.728
Desviación estándar	0.05	0.07	0.01	0.00	0.04	0.06	0.001	0.000	0.08	0.16
Desviación estándar relativa	7.02	1.32	0.73	0.43	0.47	38.02	0.28	0.46	0.45	0.43

Tabla X.11.Valores de concentración de muestra con Oxidante LiNO₃.

Medición con oxidante	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
Promedio	2.137	31.765	7.202	2.390	60.701	31.858	5.943	13.638	126.312	70.947
Desviación estándar	0.04	0.15	0.04	0.01	0.24	2.36	0.049	0.159	0.37	0.31
Desviación estándar relativa	2.03	0.48	0.61	0.49	0.39	7.41	0.83	1.16	0.29	0.44

X.7Comparación de los valores obtenidos contra los valores de referencia

En la tabla X.12, se observa los valores obtenidos de los valores tomados como control, como puede verse, resultaron altos valores de sesgo, ocasionados por el error al tomar el valor LOI.

Tabla X.12. Valores de concentración promedio del control en tres mediciones.

	Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
	Fracción masa (%w/w)									
MRC control	802-1	802-1	802-1	802-1	802-1	804-1	802-1		802-1	802-1
Valor de medición	0.74	5.507	1.439	0.515	7.503	0.242	0.347	0.035	18.719	36.976
Valor Certificado	0.58	8.53	0.37	0.49	2.87	0.13	0.460		15.16	30.62
Sesgo	0.16	-3.02	1.07	0.02	4.63	0.12	-0.11	0.03	3.56	6.36
% Sesgo	72.32	135.44	-193.23	95.21	-61.44	9.34	124.60		76.52	79.24

Los valores negativo y positivo se refieren a que, estadísticamente al comparar la media experimental contra los valores de una referencia, se considera que la población de los resultados sigue una distribución normal. Y en esta distribución normal existen dos colas, es decir existe la posibilidad bilateral de error negativo y positivo al medir. En este caso no se está considerando al signo sino a la magnitud, es decir, la “cantidad” de sesgo.

X.8 Caracterización del material con otras técnicas

X.8.1 Pruebas por Difracción de rayos X (DRX)

Se identificó que las fases presentes en la muestra son Merwinita, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_4)_2$, Diopsita $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ y Akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. En la figura X.19, se muestra el difractograma de este análisis, se utilizó el programa EVA, para eliminar el ruido de fondo.

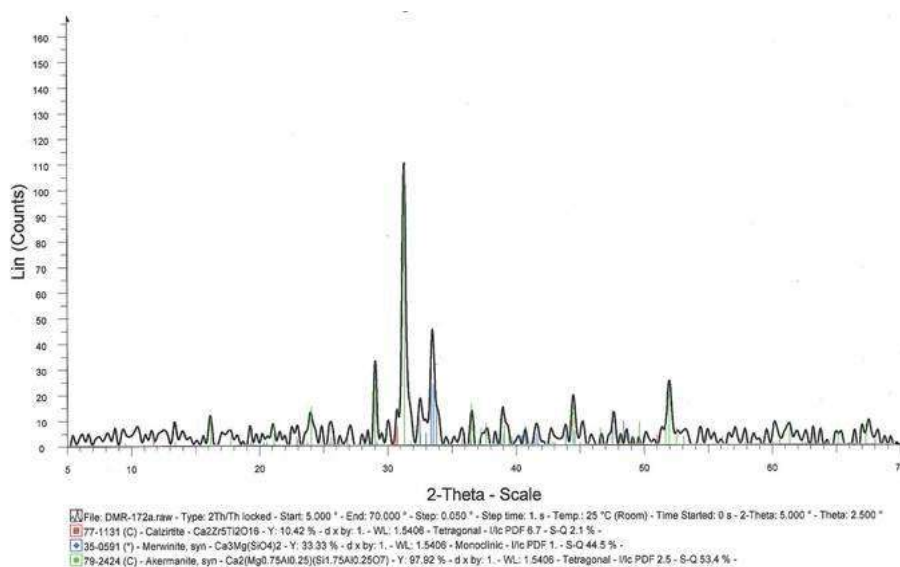


Figura X.19. Difractograma de DMR 172a, con programa EVA, por DRX, mostrando las fases de Merwinita, Diopsita y Akermanita.

En la figura X.20, se ilustran las formas minerales que se encontraron en la muestra, y como se puede notar, su fórmula química es una combinación principalmente de los elementos mayoritarios que ya anteriormente se han mencionado.



Diopsita $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

Merwinita $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_4)_2$

Akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Figura X.20 Fases por DRX en DMR 172a.

Comparando el resultado obtenido con otros análisis de escorias por DRX, se tiene que, entre la fases de la escoria se encuentran la Merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) y la Diosita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); la Merwinita es una fase frecuente en los hornos de siderúrgica independientemente del grado de cristalización que la escoria alcance.

Ambas fases favorecen las estructuras sometida a altas presiones, debido a la disposición octaédrica y tetraédrica de las moléculas de MgO_6 y SiO_4 en la red cristalina. Uno de los mayores contaminantes del acero es la sílice que al combinarse con la cal forman los silicatos y estos son otra fase presente en las escorias.

Se identificaron componentes cristalinos de Merwinita y Diopsita, como se muestra en la figura X.21 (Montalvo, Paz 2006)

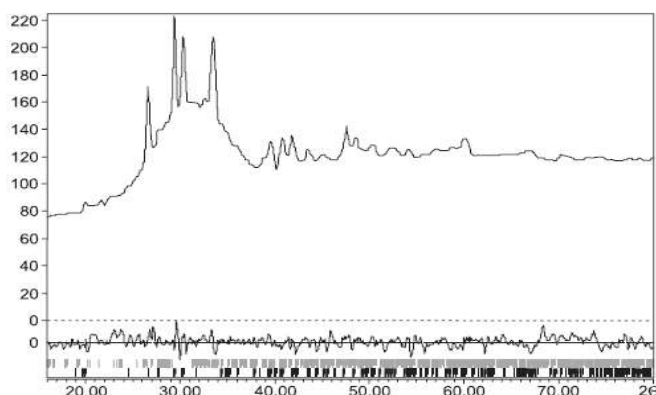


Figura X.21. Difractograma de escorias de alto horno, mostrando fases cristalinas y amorfas.

En la figura X.22, se muestran las especies cristalinas presentes en la escoria, las cuales fueron identificadas por difracción de rayos X, corresponden principalmente a las fases cristalinas de la Diopsita ($\text{CaMg}_{1.2}(\text{SiO}_3)_2$) y la Merwinita ($\text{CaO}_3 \text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$).

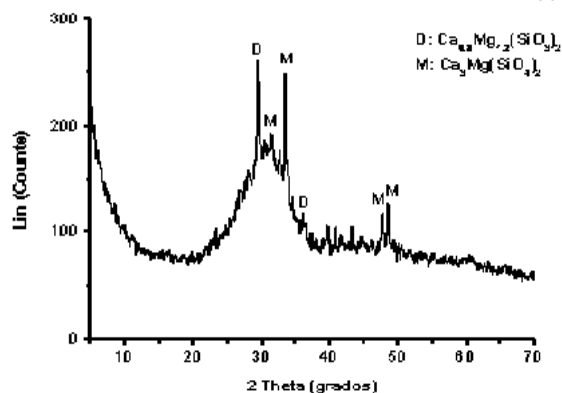


Figura X.22. Difractograma de escoria siderúrgica de alto horno.

Tabla X.13. Composición química de escorias de alto horno.

Oxidos	Composición química (% peso)
SiO_2	35.11
CaO	38.9
Al_2O_3	8.98
MgO	9.51
MnO	0.51
S	1.56
Fe	0.86
Na_2O	0.47
K_2O	0.52
TiO_2	Menor 1%

Se ha encontrado que la Merwinita es una fase frecuente en las escorias de la industria siderúrgica, independientemente del grado de cristalización que la escoria alcance. El análisis elemental de composición química de la escoria de alto horno en porcentaje en peso se muestra en la tabla X.13. Estos resultados debido al método de cálculo implementado aparecen como óxidos, sin embargo corresponden al análisis elemental (Guillen, Bribiesca 2010).

X.8.2. Pruebas por microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura X.23, se puede observar las micrográficas que muestran la morfología de las partículas notándose además una variación grande en los tamaños de partícula a nivel microscópico. De acuerdo a la escala, el tamaño de partícula varía de 1 a 10 micrómetros.

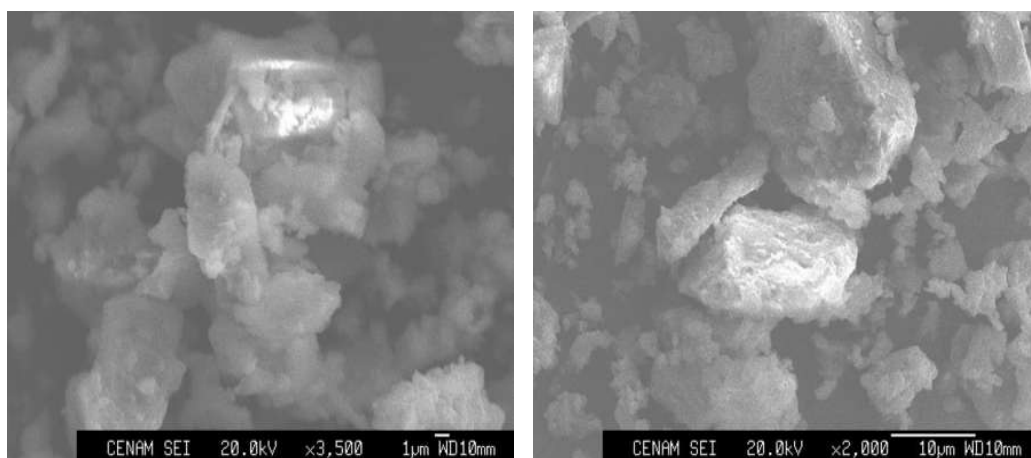


Figura X.23. Fotomicrografías que demuestran la morfología de la muestra DMR 172a.

Adicionalmente se realizó un mapeo químico, en el cual, la señal se obtiene con rayos X generados por electrones. Se considera que si se observa una coloración uniforme, sobre el fondo negro, entonces la distribución de ese elemento es homogénea, permitiendo visualizar la micro homogeneidad de los elementos.

Las figuras X.24 y X.25, muestran los resultados obtenidos de dos mapeos químicos realizados a dos muestras independientes de DMR 172a. Todos los elementos detectados se consideran homogéneos, solo para el elemento Calcio se observa un poco de heterogeneidad y en el elemento Hierro se nota poca cantidad de este elemento. Cabe considerar que el tamaño de muestra tomado fue aproximadamente 0.0010 g.

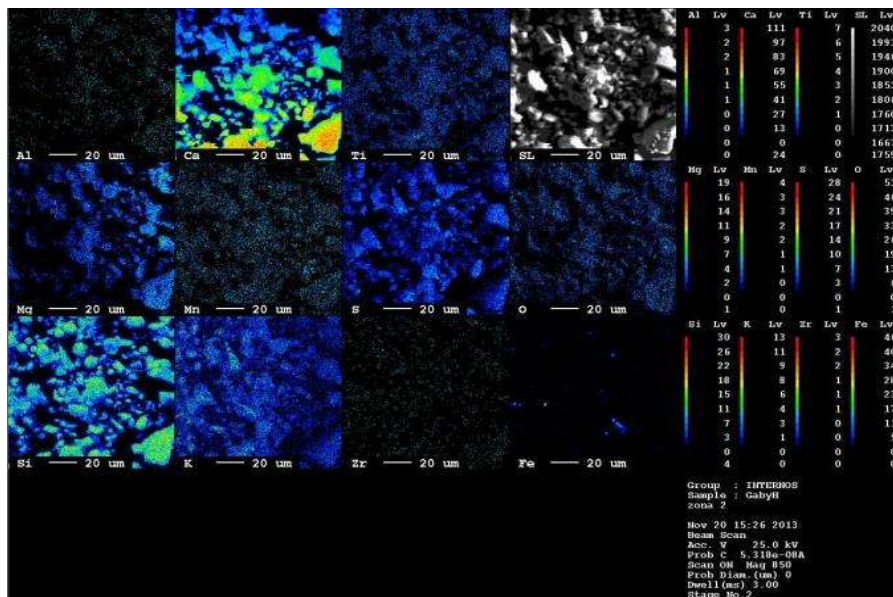


Figura X.24. Imágenes del primer mapeo químico por SEM de DMR 172a.

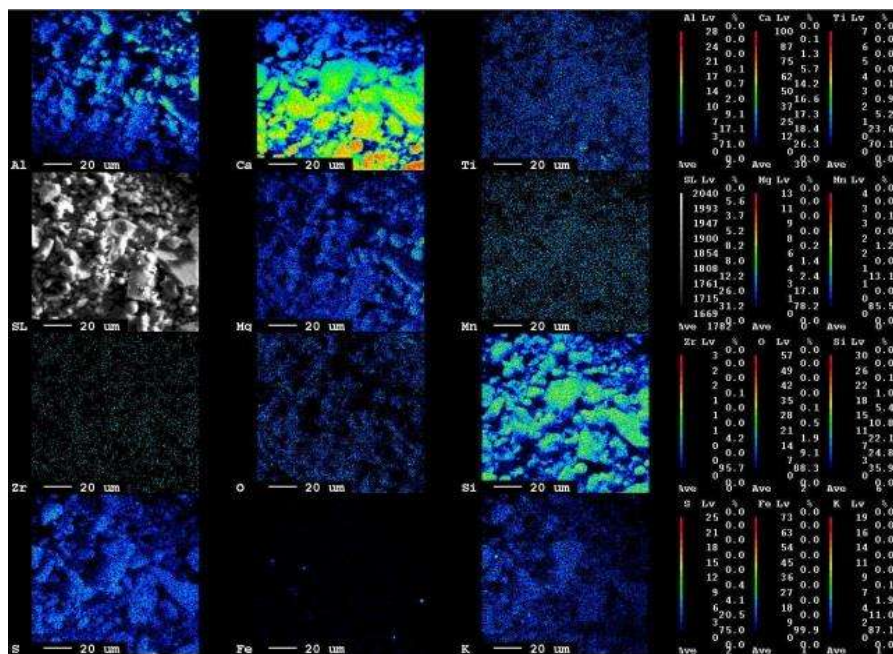


Figura X.25. Imágenes del segundo mapeo químico por SEM de DMR 172a.

Adicionalmente, también por SEM, se realizaron análisis cualitativos cuyos resultados se muestran en la figura X.26, observándose a los elementos que están presentes en los polvos de escorias de alto horno y las intensidades de cada uno.

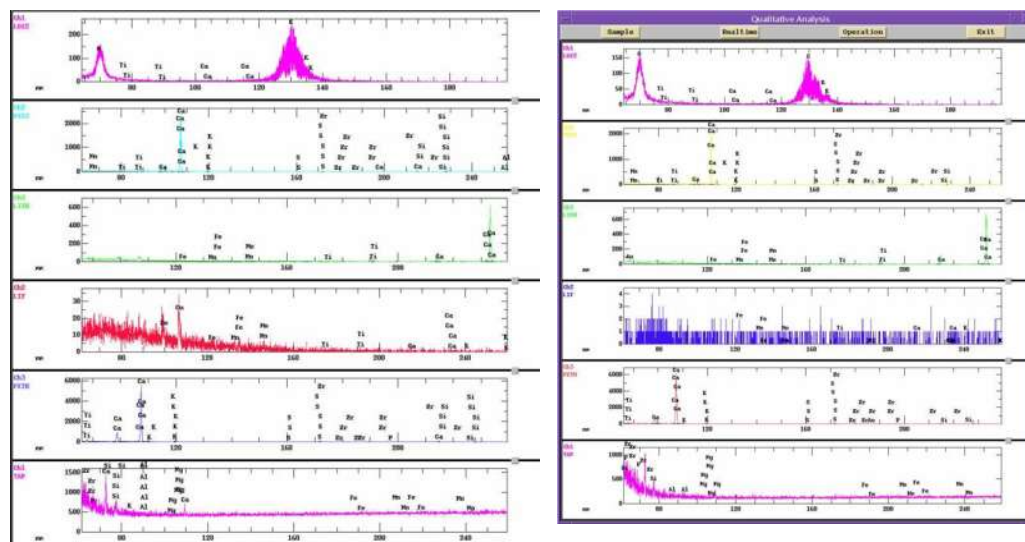


Figura X.26. Análisis cualitativo por SEM.

XI. ANÁLISIS

XI.1. Naturaleza de la muestra

Las escorias siderúrgicas de alto horno son el resultado de la combinación de la ganga ácida "arcillosa" del material de hierro y de las cenizas de Azufre del coque (igualmente de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. La combinación de los óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) y óxidos básicos (CaO y MgO), y la

formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura (1600°C), y enfriamiento del magma fluido desde 1400°C hasta temperatura ambiente (Puertas, 1993).

Por lo que, es importante considerar que una escoria tiene una composición y un comportamiento, que no son del todo predecibles, ya que depende del proceso mismo de descorificación de acero y los reactivos que se hayan utilizado para este fin. Sin embargo, entre los residuos producidos en siderúrgicas de alto horno, la escoria representa el de más alto porcentaje. El gran impacto que sobre el medio ambiente ejerce este material ha llevado a desarrollar diversas técnicas para su reaprovechamiento, previa caracterización de sus propiedades físicas y químicas (Montalvo et al, 2006), es por eso la importancia de lograr una buena determinación de su composición química.

Las características químicas, mineralógicas y morfológicas de las escorias están determinadas por el proceso con el que fueron generadas. Durante el periodo de refinación, el Oxígeno es inyectado en el acero fundido a través de una lanza de Oxígeno, durante la inyección de este, algunos elementos como el Hierro, Aluminio, Silicio, Manganeso, Fósforo, Carbón y otras impurezas en el metal caliente son oxidados. Es esencial conocer las características anteriores ya que juegan un papel clave para su adecuada utilización (Zeynep, Prezzi).

La posición de las escorias de alto horno en el sistema ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ está indicada en la figura XI.1. En este diagrama se pueden distinguir los productos ricos en cal, como los cementos Portland y aluminosos, las escorias de alto horno (ya sean ácidas o básicas), de las cenizas de lignito, de las pobres en cal situadas en la parte superior derecha como las cenizas volantes, las puzolanas, los basaltos y el humo de sílice. Las escorias de alto horno ácidas son aquellas cuya relación CaO/SiO_2 es inferior a 1, y se obtienen en procesos siderúrgicos de minerales pobres en Fe. El diagrama permite observar lo complejo que es la estructura morfológica de una escoria, lo cual da pauta a un tratamiento especial.

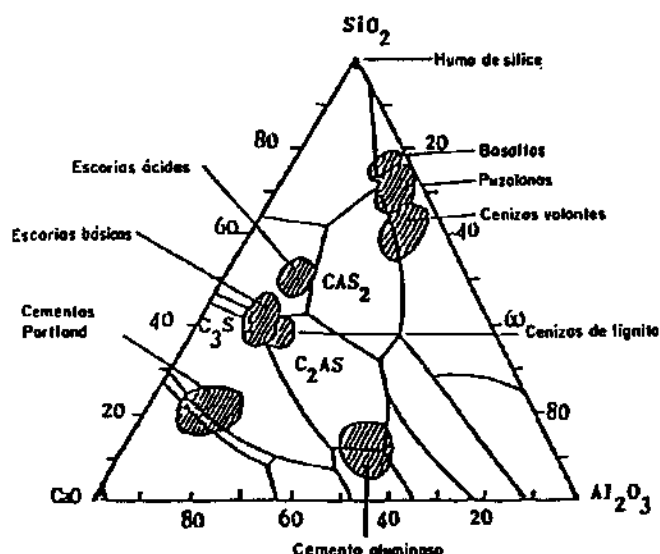


Figura XI.1. Diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

XI.2. Pérdidas por calcinación (LOI)

Con referencia a las pérdidas por calcinación (LOI), tal como se mencionó en la teoría, la experimentación es simple, el único inconveniente es que en algunas muestras mineralógicas se lleva mucho tiempo para llegar a peso constante, es decir que no haya variación en tres calcinaciones y pesadas consecutivas. Sin embargo las escorias de nuestro análisis presentaron un comportamiento inusual, la primera calcinación con ganancia y las subsecuentes con pérdidas sin llegar nunca a estabilizarse. Esta determinación errónea, siendo la más importante, fue la que determinó la falla en los resultados.

De acuerdo a Puertas (Puertas, 1993), se debe considerar que contrariamente a otras escorias, las escorias de alto horno no tienen nunca óxidos libres como FeO , CaO o MgO . Con esta afirmación, entonces se supondría que por ejemplo, el FeO se oxidaría a Fe_2O_3 , al igual que el SO_3 a SO_4 . Considerando esto, el CaO y MgO no aportarían nada al valor LOI ya que no hay un estado de oxidación más alto que lo

haga más estable, por lo que ambos elementos en las pruebas de LOI permanecerían tal cual. Entonces la pequeña ganancia detectada en el DMR 172a fue debida al hierro y al azufre principalmente.

XI.3. Patrones sintéticos

En la preparación de patrones sintéticos, se pudo advertir que cada elemento tiene un comportamiento diferente. Algunos elementos como el Mn tienen un comportamiento característico reaccionando con facilidad y vigorosamente con alta temperatura ya que es un metal bastante reactivo y otros como el Fe resisten temperaturas un poco más altas sin reaccionar con tanta facilidad

Durante este trabajo, el Azufre demostró ser uno de los elementos en los que se debe prestar una mayor atención para la preparación, ya que debido a la alta temperatura que se utiliza para la preparación de muestra, su oxidación al no ser controlada puede arrojar datos muy dispersos. Otro motivo de consideración en la concentración del azufre es porque en un cemento, la presencia de altas cantidades de Azufre retarda la hidratación de los aluminatos. Especialmente en las escorias de alto horno, el total de la concentración de azufre y su proporción entre las dos especies (sulfuro- sulfato) determina la calidad de un cemento. Tradicionalmente la concentración de sulfatos es analizada con métodos de vía húmeda. (Lab Report XRF 102 Bruker, 2011).

Sin embargo, se debe aclarar que para todos los analitos, se realizó un análisis de homogeneidad química previo a este trabajo, en el que la preparación de muestra fue por polvos prensados y todos ellos mostraron ser homogéneos a un nivel de confianza del 95%.

XI.4. Medición

En este punto se debe resaltar que los valores obtenidos de la regresión realizada con los patrones sintéticos, es muy confiable y no es necesario considerar las pérdidas por calcinación ya que los patrones se preparan en base a 1g de “muestra sintética”.

Las determinaciones químicas que han utilizado calibraciones con patrones sintéticos, han arrojado resultados favorables y comparables con técnicas analíticas más sofisticadas. Han sido usadas en la certificación de varios materiales de referencia de reconocimiento internacional (Sieber 2002). Adicionalmente el método de reconstitución ha probado sus resultados en pruebas de intercomparación a nivel del Comité Consultativo de la Cantidad de Materia (CCQM), el cual es un organismo parte de los Comités Consultivos que se forma por expertos y son presididos por miembros del Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIMP), que forman parte de la convención del Metro (Salas y Ramírez, 2009).

Los valores mostrados en la tabla X.9, muestran que las mediciones son reproducibles y que posiblemente también puedan ser mejoradas.

Los valores de correlación obtenidos de las regresiones lineales de las calibraciones no fueron considerados con un excelente desempeño. Esto puede ser debido a que en algunos casos como se advierte en la tabla XI.1, los valores de concentración de los patrones, eran muy cercanos entre ellos y el detector del equipo de fluorescencia de rayos X fue incapaz de discriminar estos cambios tan minúsculos en este tipo de muestras. En el caso del magnesio, el resultado fue contrario y se preparó un intervalo de concentración grande, lo que probablemente ocasionó que se perdiera el verdadero intervalo lineal o no pudiera identificarse claramente.

Tabla XI.1 Concentraciones de los patrones sintéticos para cada elemento.

Fe	Al	Ti	K	Mg	S	Mn	Zr	Si	Ca
Fracción masa (%w/w)									
0.3501	1.0052	0.1021	0.2006	2.5026	0.0510	0.0273	0.0008	10.0030	24.0504
0.4054	1.5005	0.3036	0.2507	3.7991	0.0709	0.0823	0.0073	12.4991	26.0559
0.4522	2.0173	0.4024	0.3005	4.2089	0.1092	0.1342	0.0101	14.9251	28.0580
0.4536	3.0027	0.6003	0.3304	5.0012	0.1572	0.1565	0.0152	16.8134	36.0746
0.5052	4.5062	0.8094	0.3870	6.0010	0.2341	0.2028	0.0200	18.0007	38.0818
0.5753	4.5396	0.9583	0.4011	6.5007	0.2545	0.3263	0.0261	20.0014	40.0839
0.5940	5.6664	1.2085	0.4303	7.0012	0.2660	0.3947	0.0309	22.0020	45.4622
0.6308	6.3152	1.3004	0.4805	7.3696	0.3230	0.4339	0.0353	35.1629	59.6078
0.6888	7.1878	1.3580	0.5003	7.7972	0.3405	0.5003	0.0404	42.8739	60.3084
0.6893	7.5019	1.4069	0.5490	8.3760	0.4018	0.5504	0.0426	55.0134	61.2653
0.7300	8.5209	1.5022	0.5886	8.4485	0.4036	0.6027	0.0487	56.8302	61.5018
0.7899	9.6219	1.5078	0.6200	8.4541	0.4547	0.6836	0.0508	57.9302	66.1426
0.8524	10.2250	1.7211	0.6509	9.0050	0.5003	0.7305	0.0611	60.2285	68.7456
0.9042	10.8283	2.0298	0.6804	9.4977	1.1484	5.2057	0.8227	61.8972	77.8151

XII CONCLUSIONES

La aplicación del método de preparación de muestras por fusión no resultó exitosa debido a que se pretendió tratar a la escoria como una muestra mineral, con una matriz natural, perfectamente cristalina.

Las escorias presentan un comportamiento diferente e indefinido al resto de los materiales que comúnmente se analizan, debido a que no son un mineral, suelo, o un compuesto que venga directamente de la naturaleza; sino que estas se obtienen a partir del proceso químico de la fundición del hierro para obtener el acero para diversos usos y productos comerciales. Debido a ello, las escorias no tienen un comportamiento definido; algunas veces, al calcinarlas ganan o pierden peso y esto

se debe principalmente a los elementos presentes, cantidades de estos en las escorias y proceso de producción.

El valor LOI, es muy importante porque como se mencionó, esta pérdida o ganancia es la base para la preparación de pastilla fundidas de la muestra y MRC, ya que una vez fundidos se miden el espectrómetro de FRX y se obtiene la proximidad entre estas y los patrones sintéticos.

Cabe mencionar que la preparación de muestra, para medir en cualquier técnica analítica, es lo más complicado, tardado y de vital importancia, ya que no hay nada que pueda sustituir una mala preparación de muestra.

Queda claro que es importante antes de realizar un análisis químico utilizando FRX con preparación de muestras por fusión, se debe profundizar en su conocimiento en el cambio de fases que la escoria presenta a altas temperaturas y la influencia de esta estructura vítrea.

XIII RECOMENDACIONES

Considerar que el valor LOI, por la naturaleza del material, debe ser primordialmente una ganancia en peso. Por lo que al realizar la determinación se debe realizar una observación cuidadosa entre la primer y segunda calcinación.

Podría de ser posible realizar un estudio preliminar por DRX para determinar las fases presentes y analizar la cantidad de amorfos que pudiera contener la muestra. Se aconsejaría el uso de difracción de alta temperatura, la caula es una técnica que permite el estudio de procesos dinámicos que implican reacciones en el estado solido de los materiales; fases de transición, crecimiento cristalino o expansión termal. Estos equipos de difracción utilizan una placa de calentamiento que es donde se deposita el material y detectores que permiten ver estas transiciones.

Para el analito Azufre es importante usar un oxidante para retenerlo. Se puede utilizar nitrato de litio LiNO_3 , en cantidades aproximadas a 1g que pueden cumplir con la función de oxidación y no tener efecto en la cuantificación de los analitos.

En lugar de utilizar curva de calibración para la cuantificación, utilizar la metodología de bracketing (corchete).

XIV SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

Moler la muestra a un tamaño de partícula menor que permita asegurar aún más la homogeneidad a grado micro y la disolución de la muestra en la preparación por fusión.

Considerar intervalos menores de calibración pero asegurando que las variaciones en la concentración sean fácilmente discriminadas para obtener intensidades reales.

Utilizar una dilución ligeramente mayor de la muestra para evitar aún más los efectos de matriz de la muestra y compensarlo con áreas mayores de detección.

XV BIBLIOGRAFÍA

A. Molina, E. Zapata. "Método de Reconstitución para su uso en espectrometría de fluorescencia de rayos X". Simposio de Metrología 2012. Centro Nacional de Metrología. Octubre 2012

A. Salas, E. Ramirez. "CCQM-K57, Chemical composition of clay, Final Report". http://kcdb.bipm.org/appendixb/appbresults/ccqm-k57/ccqm-k57_final_report.pdf. (2009) 25/febrero/2014.

Anderson, R. L. "Practical Statistics for Analytical Chemists".1987. First Edition. Van Nostrand Reinhold. New York.

Bedson, P., Sargent M. "The Development and Application of Guidance on Equipment Qualification of Analytical Instruments". Journal Accreditation and Quality Assurance. 1996. 1:265-274.

D. E. Leyden "X-Ray Spectrometry" Department of Chemistry, Colorado State University

DOC-L80-EXS102. "The Determination of Sulfur Species (Sulfide – Sulfate) in Cement by WDXR. Lab Report XRF 102" Bruker AXS Inc. http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRF/LabReports/LR_XRF_102_S8_TIGER_Determination_of_sulfur_species_in_cement_DOC-L80-EXS102_web.pdf 2011.

E. Vazquezramonich, M.barra. "Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción. Materiales de construcción, Vol. 51, N° 263-264, julio-septiembre/octubre-diciembre 2001. <http://materconstrucc.revistas.csic.es>

Eivindson T. y Mikkelsen O. "Problems by using pressed powder pellets for XRF analysis of ferrosilicon alloys". JCPDS-International Centre for Diffraction Data Advances in X-ray Analysis, Vol. 44. (2001), http://www.icdd.com/resources/axa/VOL45/V45_77.pdf. 11/octubre/2013.

"Escorias de alto horno" <http://www.cedexmateriales.vsf.es/view/archivos/residuos/255.pdf> Madrid España. Diciembre 2011

F. Claisse, Ph.D. "Glass disks and solutions by fusion in borates for users of Claisse fluxer" Second edition. March 1999.

Ficha técnica. UNESID (Unión de Empresas Siderúrgicas) e ICECA (Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones) "Escorias de alto horno"
<http://www.cedexmateriales.vsf.es/view/archivos/residuos/255.pdf>. Madrid, Diciembre 2011.

I. Zeynep Yildirim, Monica Prezzi "Chemical, mineralogical and morphological properties of Steel slag" Advances in Civil Engineering. Hindawi Publishing Corporation. Vol. 2011. 27/July/2011.

J. R. Sieber. "Matrix-independent XRF methods for certification of standard reference materials". JCPDS-International Centre for Diffraction Data Advances in X-ray Analysis, Vol. 45. (2002),
http://www.icdd.com/resources/axa/VOL45/V45_77.pdf. 11/octubre/2013.

J. Guillen, Ma. L. Bribiesca V, G. Barrera, R. Escudero. "Cuantificación del Contenido de la Fase Vítreo en una Escoria de Alto Horno por Microscopía Óptica y Procesamiento Digital de la Señal DRX." Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMNSH. Foro de ingeniería e investigación en materiales. Vol. 7 (2010)

M. B. Roquet. "Métodos analíticos en geoquímica (DRX-FRX) y pegmatitas"
<http://www0.unsl.edu.ar/~geo/materias/geoquimica/documentos/teorias/tema-VI-FRX-Pegmatitas.pdf>
2012

Con formato: Fuente: 10 pto, Sin Negrita, Color de fuente: Automático, Español (México)

M. J. Escorihuela, J. L. Esteban "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico" Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España ICCET/CSIC
<http://digital.csic.es/bitstream/10261/55875/1/740.pdf>. 05/Marzo/1993.

Nakayama, K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analysis of geochemical samples. X-Ray Spectrometry. 2008, Vol. 37. P. 204 – 209.
P. Altuzar E. "Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X"
http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/LABORATORIO_DE_FRX.pdf

Puertas F. "Escorias de alto horno, composición y comportamiento hidráulico" 1993. Materiales de construcción. Vol. 43. N.º 229, enero/febrero/marzo 1993.
<http://digital.csic.es/bitstream/10261/55875/1/740.pdf> Enero 2014.

R. Montalvo B., P. Paz Retuerto "Caracterización de escorias siderúrgicas por difracción de rayos X" poner referencia electrónica. Universidad Mayor de San Marcos, Lima Perú. (2006)

S. Robertson. "Direct Estimation of Organic by Loss on Ignition Methods"
http://www.sfu.ca/soils/lab_documents/Estimation_Of_Organic_Matter_By_LOI.pdf. 27/June/2011

Secretaría del trabajo y previsión social. "NORMA Oficial Mexicana NOM-017-STPS-2008, Equipo de protección personal-Selección, uso y manejo en los centros de trabajo". DIARIO OFICIAL (Segunda Sección) <http://www.stps.gob.mx/bp/secciones/dgsst/normatividad/normas/Nom-017.pdf> 9/diciembre/2008.

Simulación del Horno de Arco Eléctrico, Guía del Usuario - Versión 1: Steeluniversity.org. The University of Liverpool. 2006. P. 12
http://www.steeluniversity.org/content/html/spa/EAF_UserGuide.pdf.

Staats G., Noak S., Qualitätssicherung in der Analytik Die Rekonstitution–Eine Methode zur Optimierung der Richtigkeit von Analyse. 1996. First edition.

T. Avalos R. "Scanning Electron Microscopy (SEM)" Universidad Nacional Autónoma de México Centro de ciencias de la materia condensada. Fenómenos de superficie. 26/septiembre/ 2006.

T. Research Services Ltd. "All about slags" Specialist consultants in slag products.
http://www.slagtest.co.uk/all_about_slag.htm

Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales y términos asociados (VIM). Marzo 2009

Zivanovic V. "XRF Analysis of mineralogical matrix effects and differences between pulverized and fused ferromanganese slag". 2011. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, Vol 17(2), p. 231-237. <http://www.ache.org/CICEQ>

XVI APÉNDICES

Apéndice A. Certificados de los materiales de referencia certificados, provenientes de la unión Europea: 802-1, 804-1, 806-1, 851-1 y 879-1, se muestran los valores certificados de los elementos que conforman los materiales, materiales que fueron utilizados para LOI.

ECISS
COMITE EUROPEEN DE NORMALISATION DU FER ET DE L'ACIER
EUROPEAN COMMITTEE FOR IRON AND STEEL STANDARDIZATION
EUROPAISCHES KOMITEE FÜR EISEN UND STAHLNORMUNG

MATERIAU DE REFERENCE CERTIFIE EUROPEEN (EURONORM-MRC)
COMPLEMENT AU CERTIFICAT D'ANALYSE CHIMIQUE

EURONORM - MRC N° **802-1** LAITIER DE HAUT-FOURNEAU

Moyennes des laboratoires (4 valeurs)

Teneur massique %

Ligne n°	Na	K	B	Cr	F	V	Zn	Pb
1	-	-	0,0212	0,0040	0,2172	0,0206	0,0012	0,0002
2	0,2220	-	0,0215	0,0042	0,2270	0,0216	0,0016	0,0005
3	0,2296	0,4755	0,0225	0,0045	0,2295	0,0241	0,0017	0,0005
4	0,2297	0,4777	0,0228	0,0045	0,2320	0,0267	0,0020	0,0007
5	0,2325	0,4807	0,0230	0,0047	0,2322	0,0270	0,0020	0,0007
6	0,2325	0,4807	0,0234	0,0051	0,2337	0,0273	0,0020	0,0008
7	0,2330	0,4825	0,0246	0,0051	0,2420	0,0280	0,0021	0,0011
8	0,2340	0,4830	0,0251	0,0052	0,2426	0,0282	0,0022	0,0011
9	0,2342	0,4847	0,0254	0,0052	0,2450	0,0284	0,0024	0,0013
10	0,2342	0,4860	0,0256	0,0053	0,2450	0,0286	0,0024	0,0015
11	0,2350	0,4874	0,0257	0,0054	0,2542	0,0287	0,0024	0,0016
12	0,2352	0,4920	0,0260	0,0055	0,2567	0,0287	0,0025	0,0022
13	-	0,4920	0,0270	0,0055	0,2600	0,0287	0,0025	-
14	0,2397	0,4925	0,0295	0,0056	0,2604	0,0290	0,0031	0,0034
15	0,2445	0,5000	-	0,0059	0,2687	0,0290	0,0035	0,0035
16	0,2457	0,5001	-	0,0059	-	0,0300	0,0039	0,0038
17	0,2468	0,5050	-	0,0065	-	0,0323	0,0041	-
18	0,2472	0,5086	-	0,0066	-	0,0346	0,0041	-
19	-	0,5150	-	-	-	-	-	-
MM	0,2360	0,4908	0,0245	0,0053	0,2431	0,0279	0,0025	0,0015
SM	0,0071	0,0115	0,0023	0,0007	0,0147	0,0033	0,0009	-
Sw	0,0044	0,0069	0,0008	0,0005	0,0078	0,0011	0,0003	-

MM = Moyenne des Moyennes des laboratoires

SM = Ecart-type de la distribution des Moyennes des laboratoires $s_M = \sqrt{s_b^2 + \frac{s_w^2}{4}}$

sb = Ecart-type interlaboratoire

sw = Ecart-type intralaboratoire moyen

Les moyennes des laboratoires ont été examinées statistiquement pour éliminer les valeurs aberrantes.

Dans le tableau, des tirets "-" remplacent une moyenne aberrante supprimée selon les tests de Cochran ou de Grubbs.

VALEURS CERTIFIEES

Teneur massique %

	Na	K	B	Cr	F	V	Zn
MM	0,236	0,491	0,0245	0,0053	0,243	0,028	0,0025
* C (95%)	0,004	0,006	0,0013	0,0004	0,008	0,002	0,0005

Valeurs indicatives en % : Ni ≤ 0,003 Zr ~ 0,031

* Le demi-intervalle de confiance C (95%) est obtenu selon :

avec t = valeur appropriée du t de Student

n = nombre de moyennes retenues

$$C (95\%) = \frac{t \times s_M}{\sqrt{n}}$$

Pour toute information complémentaire concernant les limites de confiance des valeurs certifiées consulter le guide ISO 35 : 1989 paragraphe 4.

DESCRIPTION DE L'ECHANTILLON

Echantillon sous forme de poudre de granulométrie < 100 µm, conditionné en flacon de 100 g.

MRC préparé et diffusé par :

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE FRANCAISE



• BP 320 - 57244 MAIZIERES-LES-METZ CEDEX - FRANCE - Téléphone : 87 70 40 00 - Fax : 87 70 41 01

• 34, rue de la Croix de Fer - 78105 ST GERMAIN-EN-LAYE CEDEX - Téléphone : (1) 30 87 37 00

MARS 1992

Au nom de la commission de coordination de la nomenclature des produits Siderurgiques (COCOR) de l'ECISS, après approbation des laboratoires participants et de l'ensemble des trois organismes producteurs (FRANCE : IRSID • ALLEMAGNE : Groupe de travail pour les MRC siderurgiques • ROYAUME UNI : BAS Ltd)

INSTITUT de RECHERCHES de la SIDÉRURGIE (IRSID)

STATION D'ESSAIS - MAIZIÈRES-LÈS-METZ (57) - Téléphone (87) 60-21.54 - Télex 86253
FRANCE

ECHANTILLON-TYPE DE SCORIE THOMAS

SOI-1 alt / 804-1

Certificat d'Analyse

Labo	Fe %	Si %	Co %	Al %	Ti %	Mg %	P %	Mn %	S %	V %
1	11,88	2,60	37,21	—	0,154	0,85	7,81	1,49	0,127	0,472
2	12,02	2,63	37,04	—	0,167	0,94	7,79	1,43	0,137	0,484
3	11,77	2,73	37,20	—	—	0,91	7,94	1,55	0,125	0,490
4	11,95	2,55	38,22	—	0,135	1,16	7,66	1,43	0,133	0,448
5	11,68	2,61	37,05	—	0,163	0,75	7,54	1,52	0,128	0,455
6	12,06	2,64	—	—	0,159	0,93	7,85	1,48	0,135	0,518
7	12,26	3,08	36,76	—	—	—	7,91	1,50	0,139	—
8	—	—	—	—	—	0,84	—	1,37	—	—
9	12,00	2,65	37,02	—	0,160	1,09	7,64	1,25	0,108	0,473
10	12,12	2,55	37,05	—	0,144	0,97	7,60	1,37	0,109	0,382
11	11,71	2,51	36,96	—	0,154	0,94	7,65	1,54	0,128	0,464
12	12,32	2,57	36,70	—	—	0,90	7,20	1,44	0,134	—
13	11,60	2,58	37,35	—	0,165	0,90	7,78	1,51	0,104	0,441
14	11,67	2,60	36,27	—	0,159	0,92	7,75	1,43	0,126	0,453
15	12,13	2,64	36,48	—	0,138	—	7,28	1,44	0,135	0,423
16	11,47	2,33	37,51	—	0,130	0,86	7,69	1,59	0,105	0,453
17	11,87	2,57	36,62	—	0,133	0,86	7,70	1,49	0,136	0,429
18	11,80	2,66	—	—	0,169	1,02	7,79	1,50	0,115	0,455
19	12,47	2,50	36,44	—	0,132	0,87	7,75	1,52	0,137	—
20	11,70	2,56	36,53	—	—	0,96	7,28	—	0,136	—
21	12,19	2,59	36,81	—	0,154	0,97	7,69	1,47	0,122	0,439
22	11,59	2,58	36,56	—	0,156	0,87	7,92	1,44	0,149	0,552
23	11,97	2,73	36,87	—	0,163	0,93	7,68	1,49	0,141	0,545
24	12,15	2,55	36,79	—	0,155	—	7,50	1,46	—	0,464
Moyen.	11,92	2,59	36,88	0,42	0,152	0,88	7,73 2,27	1,48	0,127	0,460
+ s	0,27	0,09	0,34	—	0,014	0,15	0,13	0,04	0,015	0,024
N	91	86	79	—	76	91	77	74	85	63

Les nombres en caractères gras peuvent être considérés comme les valeurs les plus probables, les autres ne représentent que des indications.

Le Directeur de la Station,
P. EMERY.

MAIZIÈRES-LÈS-METZ

Le Chef du Laboratoire d'Analyses,
G. JECKO.

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE

(IRSID)

STATION D'ESSAIS - BP 13 - 57 210 MAIZIÈRES-LÈS-METZ - Téléphone (87) 60.21.54 - Télex 86253

FRANCE

ECHANTILLON-TYPE DE SCORIE LD

SO3-1 alt = 806 - 1 neu

Certificat d'Analyse

Labo	Fe %	Si %	Ca %	Al %	Ti %	Mg %	P %	Mn %	S %	V %
1	17,92	5,41	32,81	0,496	0,303	1,85	0,978	4,65	0,121	0,238
2	17,78	5,37	33,72	0,507	0,267	1,82	0,981	4,56	0,115	0,252
3	17,77	5,45	32,75	0,557	0,284	1,61	0,940	—	0,106	—
4	18,06	5,49	32,94	0,443	0,273	2,02	0,965	4,76	0,102	—
5	17,91	5,45	32,85	0,477	0,305	1,75	1,025	4,53	0,114	0,344
6	17,85	5,42	33,17	0,415	0,301	2,06	1,002	4,61	0,130	0,234
7	17,90	5,47	32,82	0,443	0,305	1,59	—	4,26	0,105	0,353
8	17,78	5,46	33,03	0,403	0,321	1,76	0,945	4,41	0,110	0,301
9	18,12	5,45	32,96	0,463	0,297	1,76	1,043	4,59	0,127	0,293
10	17,78	5,52	32,63	0,416	0,300	1,82	0,958	4,49	—	—
11	17,81	5,45	32,75	0,481	0,311	2,10	0,930	4,54	0,105	0,323
12	17,34	5,83	32,55	0,550	—	1,89	0,965	4,76	—	—
13	18,05	5,35	32,50	—	0,319	—	0,992	4,57	0,108	0,275
14	17,91	5,49	32,83	0,413	0,310	1,70	0,943	4,69	0,120	0,273
15	17,82	5,51	32,31	0,439	0,306	1,74	0,979	4,53	0,105	0,280
16	17,81	5,38	32,94	0,487	0,297	1,67	0,993	4,46	0,120	0,278
17	18,00	5,53	33,78	0,430	0,335	1,76	1,053	4,55	0,107	0,351
18	17,68	5,50	33,14	0,552	0,296	1,07	—	4,75	0,113	0,291
19	17,91	5,47	33,82	0,533	0,301	1,77	0,971	4,62	0,100	0,267
20	17,70	5,57	32,78	0,477	0,285	1,78	0,931	4,71	0,117	—
21	17,93	5,67	33,07	0,475	0,309	1,83	0,953	4,80	0,091	0,261
22	17,99	5,36	32,83	0,512	0,329	2,25	1,038	—	—	0,278
Moyen.	17,89	5,48	32,97	0,477	0,302	1,82	0,982	4,60	0,110	0,288
N	80	83	88	81	79	80	77	76	68	64
sw	0,10	0,06	0,19	0,020	0,008	0,06	0,022	0,06	0,004	0,009
sb	0,11	0,11	0,39	0,046	0,016	0,17	0,040	0,13	0,009	0,036

Les nombres en caractères gras peuvent être considérés comme les valeurs les plus probables, les autres ne représentent que des indications.

N : nombre de mesures utilisées pour le calcul de la moyenne.

sw : écart-type intra-laboratoire, sb : écart-type inter-laboratoire.

Le Directeur de la Station,
P. EMERY.

MAIZIÈRES-LES-METZ
Octobre 1972

Le Chef du Laboratoire d'Analyses,
G. JECKO.

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1979)

P. D. RIDSDALE, B.Sc., M.I.M. (Managing)

B. BAGSHAWE, A.Met., F.I.M.

R. P. MEERES, B.A., (Oxon)

W. F. WILSON

Certificate of Analyses

BCS No. 382/1 BASIC SLAG

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS IN GREAT BRITAIN, issued by the Bureau of Analysed Samples Ltd.

The material for this standard was specially selected from slag produced at the British Steel Corporation, Rotherham Works. It was ground and graded to pass 180 microns (85 mesh) and fines passing 50 microns (300 mesh) were rejected.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS

INDEPENDENT ANALYSTS

1. BENNETT, H., B.Sc., C.Chem., M.R.I.C., F.I.Ceram.,
British Ceramic Research Association,
Stoke-on-Trent.
2. PICKERING, J. L., L.R.I.C.,
Ridsdale and Co. Ltd., Middlesbrough.

ANALYSTS representing PRODUCERS and USERS

3. BORROWDALE, J., B.Sc.,
B.S.C. Scunthorpe Division, Scunthorpe.
4. HENRYS, F., A.Met., M.I.M.,
Brymbo Steel Works Ltd., Brymbo.
5. KIDMAN, L., A.Met., M.I.M.,
B.S.C. Rotherham Works, Rotherham.
6. SKINNER, J. M., B.Sc., Ph.D., M.I.W.M., C.Chem.,
F.R.I.C., Imperial Chemical Industries Ltd.,
Billingham.
7. MUIR, S.,
B.S.C. Corby Works, Corby.

ANALYSES

(Mean values)

Analyst No.	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Total Fe %	CaO %	MgO %	Cr ₂ O ₃ %	MnO %	V ₂ O ₅ %	Total P ₂ O ₅ %	S %	F %
1	13.06	0.43	3.80	19.9	40.1	3.62	0.80	7.96	—	3.00	0.37	0.11
2	13.00	0.43	3.86	20.0	40.0	3.69	0.80	7.93	0.27	3.06	0.37	0.10
3	13.06	0.41	3.65	19.8	40.3	3.75	0.81	8.04	0.21	3.17	0.372	0.11
4	13.00	0.42	3.85	19.8	39.7	3.87	0.78	7.95	0.25	3.05	0.365	0.10
5	13.11	0.45	3.78	20.1	40.3	3.64	0.78	8.00	0.20	3.06	0.376	0.11
6	12.96	0.38	3.67	20.0	40.2	3.82	0.83	8.00	0.27	3.04	0.37	0.08
7	..	0.41	3.89	20.0	40.4	..	0.80	7.86	0.24	3.06	0.378	0.09
Average	13.03	0.42	3.79	19.9	40.1	3.73	0.80	7.96	0.24	3.06	0.37	0.10

The above figures are those which each analyst has decided upon after careful verification

ECSC - CECA - EGKS
EUROPEAN COAL AND STEEL COMMUNITY
COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DU CHARBON ET DE L'ACIER
EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT FÜR KOHLE UND STAHL
EURO - STANDARD No. **879 - 1** BASIC SLAG

CERTIFICATE OF ANALYSES

Laboratory Means (4 values), all relate to the dried (105°C) sample

Line No.	%Si	%Ti	%Al	%Fe	%Ca	%Mg	%Cr	%Mn	%V	%P (Total)	%P (Cit. sol)	%S	%F	%P (Form. sol)
1	—	—	0.4000	18.65	30.84	1.268	—	—	0.3925	—	3.130	—	0.3100	2.266
2	4.075	0.3088	0.4025	18.74	30.93	1.290	0.3000	3.378	0.4025	3.642	3.195	0.0922	0.3154	2.314
3	4.075	0.3158	0.4050	18.77	31.04	1.290	0.3085	3.379	0.4030	3.644	3.228	0.0930	0.3250	2.330
4	4.095	0.3165	0.4062	18.80	31.05	1.294	0.3100	3.388	0.4045	3.661	3.273	0.0942	0.3340	2.353
5	4.100	0.3173	0.4080	18.82	31.08	1.295	0.3110	3.404	0.4068	3.662	3.277	0.0952	0.3412	2.483
6	4.104	0.3175	0.4100	18.82	31.11	1.297	0.3110	3.412	0.4068	3.663	3.290	0.0962	0.3438	2.536
7	4.110	0.3182	0.4128	18.83	31.12	1.305	0.3208	3.412	0.4070	3.665	3.292	0.0966	0.3469	2.545
8	4.112	0.3190	0.4172	18.86	31.12	1.314	0.3233	3.428	0.4075	3.665	3.302	0.0968	0.3502	2.558
9	4.116	0.3200	0.4192	18.89	31.14	1.314	0.3245	3.431	0.4122	3.668	3.305	0.0981	0.3505	2.623
10	4.124	0.3202	0.4248	18.90	31.15	1.315	0.3262	3.434	0.4125	3.676	3.330	0.1005	0.3662	2.623
11	4.124	0.3202	0.4294	18.92	31.16	1.318	0.3300	3.452	0.4175	3.693	3.352	0.1008	0.3722	2.702
12	4.125	0.3205	0.4300	18.96	31.18	1.318	0.3308	3.458	0.4177	3.695	3.360	0.1010	0.3725	2.742
13	4.136	0.3212	0.4308	19.00	31.22	1.320	0.3320	3.460	0.4181	3.705	3.360	0.1020	0.3775	
14	4.136	0.3220	0.4349	19.02	31.25	1.321	0.3350	3.456	0.4189	3.705	3.504	0.1035	0.3812	
15	4.140	0.3239	0.4370	19.04	31.49	1.335	0.3355	3.470	0.4200	3.706	3.505	0.1042	0.3838	
16	4.140	0.3245	0.4400	19.05	31.49	1.338	0.3355	3.478	0.4265	3.720	—	0.1072	0.3910	
17	4.148	0.3250	0.4400	19.23	31.50	1.340	0.3358	3.480	0.4290	3.725	—	0.1138	0.3910	
18	4.158	0.3258	0.4420	19.25	31.70	1.340	0.3375	3.481	0.4340	3.725	—	0.1152	0.3932	
19	4.160	0.3275	0.4422	19.26	31.82	1.354	0.3390	3.500	0.4370	3.746	—	0.1175	0.4158	
20	4.168	0.3290	0.4481	19.27	—	1.361	0.3488	3.520	—	3.752	—	—	0.4325	
21	—	0.3330	0.4538	19.27	—	1.369	—	3.537	—	—	—	—	0.4362	
M _M	4.123	0.3213	0.4254	18.97	31.23	1.319	0.3261	3.448	0.4144	3.690	3.314	0.1016	0.3681	2.496
s _M	0.027	0.0054	0.0164	0.19	0.26	0.026	0.0129	0.045	0.0116	0.033	0.099	0.0076	0.0353	

M_M: Mean of the intralaboratory means.

s_M: Standard deviation of the intralaboratory means.

CERTIFIED VALUES

	%Si	%Ti	%Al	%Fe	%Ca	%Mg	%Cr	%Mn	%V	%P (Total)	%P (Cit. sol)	%S	%F
M _M	4.12	0.321	0.425	18.97	31.23	1.32	0.326	3.45	0.414	3.69	3.31	0.102	0.368
s _M	0.03	0.005	0.016	0.19	0.26	0.03	0.013	0.04	0.012	0.03	0.10	0.008	0.035

All values are "total" element content unless otherwise stated

Particle size less than 150 µm

The above values (M_M) expressed as oxides

%SiO ₂	%TiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Cr ₂ O ₃	%MnO	%V ₂ O ₅	%P ₂ O ₅ (Total)	%P ₂ O ₅ (Cit. Sol)
8.82	0.535	0.803	43.70	2.19	0.477	4.45	0.738	8.46	7.59



BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LIMITED

Newham Hall, Middlesbrough, England. SEPTEMBER, 1980

Apéndice B. Materia 88b Dolomitic, usado como control para LOI.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 88b

Dolomitic Limestone

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the analysis of rocks, ores, minerals, and materials of similar matrix. SRM 88b is a powdered limestone that was passed through a sieve with a nominal opening of 250 μm (No. 60). Limestone is a major industrial raw material for the cement and refractory materials industries (including the steel industry). The control of constituents in limestone is essential to the quality control of the products and product additives.

The certified constituents for SRM 88b are given in Table 1. The certified values are based on measurements using two or more independent reliable methods or techniques. The listed uncertainty, except for CO_2 and P_2O_5 , is \pm two standard deviations of the certified value. The uncertainty primarily reflects differences between the various methods of analyses. The statistically derived uncertainty was extremely small for CO_2 and P_2O_5 ; therefore, the uncertainty for this constituent is based on judgment and exceeds \pm two standard deviations. Noncertified values for constituent elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should not be used for calibration or quality control. For user convenience, gravimetric factors for converting the oxides to elements are given in Table 3. All values are based on samples that were dried for 2 h at 110 $^{\circ}\text{C}$ and a minimum sample size of 250 mg.

Table 1 Certified Values for Constituents

Constituent	Content, Wt. %	Constituent	Content, Wt. %
$\text{Al}_2\text{O}_3^{a,d,h,k}$	0.336 \pm 0.013	$\text{MgO}^{c,g,h}$	21.03 \pm 0.07
$\text{CaO}^{c,f}$	29.95 \pm 0.05	$\text{Na}_2\text{O}^{a,e,f,h}$	0.0290 \pm 0.0007
$\text{CO}_2^{d,g,i}$	46.37 \pm 0.12	$\text{P}_2\text{O}_5^{h,h}$	0.0044 \pm 0.0003
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{a,b,c,d,h,i}$	0.277 \pm 0.002	$\text{SiO}_2^{a,g,h}$	1.13 \pm 0.02
(Total Fe as Fe_2O_3)		$\text{SrO}^{a,e,f,h}$	0.0076 \pm 0.0003
$\text{K}_2\text{O}^{a,e,f,j}$	0.1030 \pm 0.0024		
$\text{MnO}^{a,h,h}$	0.0160 \pm 0.0012		

Statistical analysis was performed by R.C. Paule of the NIST Statistical Engineering Division.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented on this certificate.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by T.E. Gills. Revision of this certificate was coordinated by J.S. Kane.

Gaithersburg, MD 20899
May 20, 1994
(Revision of certificate dated 10-9-87)

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

Apéndice C. Lista de aditivos disponibles durante los procesos de fusión y afino de la composición química de un metal en fundición.

Aditivos	Composición	Densidad aparente / toneladas métricas m ⁻³	Forma
Al	99.15 %Al, 0.82 %Fe, 0.03 %Cu	2.4	Granallas
Carbono	99.9 %C, 0.011 %S	1	Polvo
Cr-carburo	7.82 %C, 0.23 %Si, 0.021 %P, 0.051 %S, 70.11 %Cr, 0.0092 %Ti	3.5	Granallas
Cr-carburo (bajo en Azufre)	8.12 %C, 0.34 %Si, 0.017 %P, 0.024 %S, 69.92 %Cr	3.5	Granallas
Dolomita	38.5 %MgO, 2 %SiO ₂ , 0.005 %P, 0.15 %S + CaO bal.	1	Polvo
Polvo del EAF	20.03 %Cr, 11.2 %Ni, 4.44 %Mn, 0.91 %Si, 0.019 %P, 0.003 %Ti, 0.001 %S + Fe bal.	0.9	Polvo
FeMn, HC	76.5 %Mn, 6.7 %C, 1.0 %Si, 0.03 %S, 0.3 %P + Fe bal.	4.0	Granallas
FeMn, LC	81.5 %Mn, 0.85 %C, 0.5 %Si, 0.1 %S, 0.25 %P + Fe bal.	4.0	Granallas
FeMo	0.044 %C, 0.14 %Si, 0.044 %P, 0.092 %S, 62.02 %Mo + Fe bal.	6	Granallas
FeSi75	0.08 %C, 60.3 %Si, 0.014 %P, 0.002 %S, 1.23 %Al, 0.05 %Ti + Fe bal.	2.5	Granallas
FeSi75 (bajo en Ti)	0.008 %C, 75.6 %Si, 0.003 %P, 0.024 %Al, 0.014 %Ti + Fe bal.	2.5	Granallas
FeV	0.25 %C, 0.72 %Si, 0.031 %P, 0.081 %S, 1.23 %Al, 78.82 %V + Fe bal.	3.5	Granallas
Fluorita	20 %CaO, 20 %MgO, 20 %SiO ₂ , 0.001 %P, 0.06 %S + CaF ₂ bal.	1	Polvo
Oxido de hierro	0.3 %Al ₂ O ₃ , 0.5 %CaO, 0.1 %MgO, 0.001 %P + FeO bal.	1.8	Polvo
Cal	1.2 %Al ₂ O ₃ , 1.8 %MgO, 2.1 %SiO ₂ , 0.01 %P, 0.01 %S + CaO bal.	1	Polvo
Cascarilla de laminación	0.65 %C, 0.4 %Si, 0.61 %Mn, 0.019 %P, 0.002 %S, 0.2 %Cr, 0.25 %Ni, 0.05 %V, 0.1 %Mo + Fe bal.	1.6	Polvo
SiC	30 %C, 70 %Si	1.5	Granallas
SiCr	1.82 %C, 25.33 %Si, 0.014 %P, 0.015 %S, 38.23 %Cr + Fe bal.	3.5	Granallas
Virutas	0.03 %P, 0.113 %S, 0.698 %Cr, 0.538 %Mo + Fe bal.	1	VFS