

Caracterización de escorias del Horno Eléctrico de Arco y el Horno Cuchara.

Proyecto de Grado Ingeniería Mecánica

María Camila Monroy Cárdenas
Cod. 200323697

Asesor:
Jairo A. Escobar G.
Dr. En Ingeniería

Universidad de Los Andes
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica
Bogotá, Junio de 2009

1 Contenido

2 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DE LAS INVESTIGACIONES 3

3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN 6

4 OBJETIVOS 7

4.1 OBJETIVO GENERAL 7

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 7

5 MARCO TEÓRICO 8

5.1 ETAPAS DEL PROCESO SIDERÚRGICO 8

5.2 ACERACIÓN 10

5.2.1 Procesos en el Horno Eléctrico de Arco 11

5.2.2 Afino Reductor en Horno Cuchara 14

5.3 ESCORIAS 14

5.3.1 Escoria Negra u Oxidante 16

5.3.2 Escoria Blanca o Escoria Reductora 17

5.3.3 Propiedades de las escorias relevantes para el control del proceso siderúrgico 18

5.4 TECNICAS DE CARÁCTERIZACIÓN 24

5.4.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) 25

5.4.2 Difracción de Rayos X 32

5.4.3 Preparación muestras 33

6 METODOLOGÍA 34

6.1 EQUIPOS UTILIZADOS 35

6.1.1 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, Rigaku ZSX Primus 35

6.1.2 Difractómetro de Rayos X, Rigaku Ultima III 36

6.2 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) 36

6.2.1 Selección de patrones 37

6.2.2 Preparación de muestras 39

6.2.3 Construcción y refinamiento de curvas de calibración. 40

6.3 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) 42

6.3.1 Preparación de muestras 43

6.3.2 Selección de condiciones de análisis 43

6.3.3 Comparación del patrón de difracción con bases de datos 44
6.4 PROTOCOLO FINAL 44
7 RESULTADOS Y ANÁLISIS 45
7.1 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON FRX 45
7.1.1 Selección de patrones 46
7.1.2 Preparación de muestras 47
7.1.3 Construcción, refinamiento y validación de curvas de calibración. 54
7.1.4 Comparación con aplicación cualitativa 64
7.2 PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON DRX 65
7.2.1 Preparación de muestras 65
7.2.2 Selección condiciones de medición 66
7.2.3 Comparación con bases de datos 67
7.2.4 Validación con expertos siderúrgicos y sugerencias para estudios futuros 67
7.3 Protocolo final para caracterización de escorias con FRX y DRX 69
7.4 Implementación de protocolo 70
7.4.1 Importancia de los resultados de la caracterización de escorias con FRX 71
7.4.2 Importancia de los resultados de la caracterización de escorias con DRX 73
7.4.3 Caracterización de muestras de escoria por FRX 75
7.4.4 Caracterización de muestras de escoria por DRX 77
8 CONCLUSIONES 80
9 REFERENCIAS 81
10 ANEXO 84

2 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DE LAS INVESTIGACIONES

Se denomina siderurgia a la técnica aplicada en la extracción, transformación y tratamiento (físico o químico) del hierro y aleaciones ferrosas. El hierro, aunque es uno de los elementos metálicos más abundantes en la naturaleza, en estado de alta pureza carece de propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones industriales. Sin embargo, la adición de ciertos elementos como carbono, silicio, cromo o manganeso (entre muchos otros) modifica radicalmente sus propiedades mecánicas convirtiéndolo en acero o hierro fundido, materiales óptimos para múltiples aplicaciones.

El proceso siderúrgico puede describirse entonces como el proceso mediante el cual se fabrica acero en tres etapas fundamentales que son reducción del mineral de hierro, afino y conformación mecánica. Este proyecto está enfocado a la etapa de afino por ser ésta donde se forman las escorias que fueron analizadas.

Durante el afino se obtiene el acero mediante la adición de ferroaleciones y escorificantes que reducen el contenido de carbono, remueven impurezas y en general, permiten el ajuste de la composición química del fundido metálico según el acero que desea fabricarse. Actualmente existen dos caminos principales para el afino del acero: el proceso en convertidores de oxígeno BOF y el proceso eléctrico. A nivel nacional, el 75% del acero producido corresponde al proceso eléctrico [11], razón por la cual el proyecto está enfocado a esta técnica.

Dentro del proceso siderúrgico, tanto en la etapa de reducción como en la etapa de afino es indispensable la formación de escoria ya que a partir de ésta es posible remover impurezas, proteger refractarios y reducir el consumo de energía eléctrica. Las escorias son mezclas fundidas formadas principalmente por óxidos y silicatos metálicos que resultan de las reacciones químicas entre el baño metálico y las impurezas, los refractarios e insumos agregados.

Dado que la acería eléctrica se divide en dos procesos que son afino oxidante en el Horno Eléctrico de Arco (HEA) y afino reductor en el Horno Cuchara, se generan dos tipos de escorias respectivamente: Escoria Negra u Oxidante y Escoria Blanca o Reductora. Estas difieren en sus propiedades y composición química dadas las diferencias en las materias primas, reacciones químicas y procesos llevados a cabo en cada uno de los hornos.

Las escorias, aunque remueven elementos no deseables en el acero, arrastran también parte del material metálico desarrollando un alto potencial de reutilización en el proceso siderúrgico. Por su contenido cerámico, resistencia a la compresión, durabilidad, estabilidad dimensional y presencia de fases amorfas que le dan propiedades de hidratación, las escorias de acería se han utilizado también en otros campos de aplicación como la construcción de carreteras, la fabricación de cemento Portland, hormigón y Clinker (como substituto de la piedra caliza) y en la producción de fertilizantes dado su alto contenido de CaO [12].

Se han realizado a nivel mundial múltiples estudios de caracterización y utilización de escorias de la acería eléctrica. Desde la introducción del HEA, Alemania y la mayoría de países industrializados, han desarrollado estudios para la reutilización y caracterización de escoria negra. Esta es por tanto

un material con el que se tiene una amplia experiencia tanto en su caracterización como en su aplicación [5].

Por más de 20 años, China ha venido utilizando aproximadamente el 40% de la escoria de acería que produce (en total incluyendo HEA, Horno cuchara, BOF, etc.) en la fabricación de cemento Portland [12]. De la misma manera, países como Brasil, Francia e Italia entre otros, han realizado estudios de caracterización química, física, estructural y morfológica enfocados a la recuperación del Zinc y el Hierro contenido en la escoria del HEA. Dicha caracterización se ha llevado a través de técnicas como espectrometría de fluorescencia de rayos-X (FRX), Difracción de rayos-X DRX), espectroscopía de plasma inducido (ICP) y espectroscopía de absorción infrarroja y ha contribuido a la búsqueda de alternativas de aplicaciones y procesamiento [6].

A diferencia de la escoria del HEA, la escoria del horno cuchara contiene una gran cantidad de fases amorfas lo que le da propiedades de desintegración que la hacen menos óptima para aplicaciones industriales. Sin embargo, dado su alto contenido de CaO se ha venido utilizando también en aplicaciones de ingeniería civil como sustituto de la piedra caliza [4].

Se estima entonces que gracias a las investigaciones y trabajos realizados en los últimos 30 años, las escorias de acería producidas en el mundo se han utilizado en diversos campos de aplicación ya mencionados. Sin embargo, no se utiliza de manera eficiente ni en aplicaciones de alta exigencia industrial [12]. Para llegar a generar nuevas alternativas de reutilización y procesamiento es necesario conocer muy bien sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

En Colombia específicamente, las escorias de acería son utilizadas principalmente como insumos para la producción de cemento. Acerías Paz del Río por ejemplo, destinaba ya en el año 2006 la escoria producida a la industria cementera y estaba dentro de sus expectativas extenderse en este sector. Esta escoria sin embargo corresponde en su mayoría a la producida en el Alto Horno y no en los hornos de refinamiento [26].

En cuanto a las escorias del HEA y el Horno Cuchara, existen otros ejemplos de siderurgias nacionales que han empezado a comercializarlas como insumos para cementos y fertilizantes y han iniciado recientemente procesos de beneficiamiento como el de recuperación de pérdidas metálicas por separación magnética Se han realizado también estudios para su reutilización [14, 15, 27] pero en general, el hecho que no existan a nivel nacional leyes y estadísticas formales que regulen su producción y comercialización como sí existen en otros países como España, Alemania o Hungría, puede llevar a inferir que las escorias de la acería eléctrica no son un material del cual se tenga un conocimiento muy amplio ni un uso extensivo de alta exigencia industrial en el país.

Con respecto a su caracterización en Colombia, se tiene conocimiento de algunos análisis químicos por FRX realizados por siderurgias nacionales en laboratorios fuera del país y análisis por vía húmeda realizados internamente. Sin embargo, no se conoce con exactitud qué tan extensiva es esta práctica de caracterización de escorias a nivel industrial ni qué técnicas se utilizan por ser éstos factores que aún no se divulgan públicamente.

Con el fin de avanzar en el conocimiento, procesamiento y reutilización de la escorias de acería eléctrica en Colombia, este proyecto tiene como objetivo el desarrollo e implementación de un

protocolo para la caracterización de estos materiales por medio de las técnicas de FRX y DRX. Aunque comúnmente se utilizan muchas otras técnicas para la caracterización de escorias como la espectroscopía infrarroja, UV o de plasma inducido, tanto la FRX como la DRX son ampliamente empleadas a nivel industrial por sus ventajas en la preparación de muestras y precisión frente a otras técnicas. El análisis se realizó a partir de muestras nacionales de distintas procedencias y se dividió en dos fases principales. Una primera fase exploratoria consistió en el diseño de los protocolos a partir de experimentación con el manejo de equipos, preparación de las muestras, etc. Una segunda etapa consistió en la implementación de dichos protocolos para caracterizar algunas muestras permitiendo así un primer acercamiento al análisis de escorias como herramienta para control del proceso siderúrgico.

El presente documento está dividido en 7 secciones. En las secciones 3 y 4 se presenta la propuesta general del proyecto que incluye los objetivos y la justificación. La sección 5 corresponde a una revisión bibliográfica referente a procesos siderúrgicos y técnicas de caracterización y se encuentran también la metodología utilizada (sección 6) y los resultados (sección 7) que incluyen el proceso de diseño de protocolos así como el protocolo final y su implementación.

3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

Según cifras del año 2007, la industria siderúrgica produce en la actualidad alrededor de 1350 mmt de acero por año a nivel mundial y 1,26 mmt a nivel nacional (CIS, 2007) lo que implica a su vez una producción considerable de escoria. Aunque existen diferentes rutas para la producción de acero, este proyecto está centrado en la acería eléctrica por ser ésta la ruta predominante a nivel nacional (75% de la producción total en Colombia) y la responsable de la tercera parte de la producción mundial.

Se estima que las escorias comprenden entre el 10-15% en peso del acero total producido por medio de acería eléctrica [12]. Internamente, este valor fue corroborado también por siderurgias nacionales quienes estiman que por cada 50 toneladas de acero se generan alrededor de 5 toneladas de escoria incluyendo el HEA y el Horno Cuchara . Estos valores corresponden entonces a una cantidad aproximada de 0,1 mmt de escoria por año en Colombia y 134 mmt a nivel mundial.

Tanto la escoria del Horno Eléctrico de Arco como la del Horno Cuchara son materiales con un alto potencial de reutilización en el mismo proceso siderúrgico (por su contenido metálico cercano al 25%) y en otras aplicaciones. Sin embargo, la falta de un conocimiento profundo de éstas, las ubica como un material residual que no está siendo aprovechado de forma eficiente. El desperdicio de material cerámico y metálico contenido en la escoria tiene fuertes repercusiones económicas en el proceso siderúrgico así como impactos ambientales.

Se han realizado a nivel mundial y a nivel nacional procesos de beneficiamiento para su aprovechamiento y recuperación de material metálico y se le ha dado algunos usos como material para construcción de carreteras y fertilizante. Sin embargo, no se tiene certeza de estudios detallados de caracterización a nivel nacional por lo que se podría decir que no se tiene un conocimiento muy amplio del material. Una adecuada caracterización y análisis permitiría un mejor entendimiento de sus propiedades mecánicas, químicas y físicas y posibilitaría así nuevas alternativas para aplicaciones en ingeniería y procesos más eficientes de beneficiemiento y recuperación de pérdidas metálicas.

La escoria también es importante como herramienta para el control y optimización del proceso siderúrgico. A partir del análisis químico de ésta pueden evaluarse parámetros (como la basicidad, viscosidad o la cantidad de determinados elementos como CaO, FeO o MgO) que permitan develar características del proceso siderúrgico en cuanto a consumo de insumos como carbono, cal, oxígeno, desgaste de refractarios y calidad del acero en general.

El proyecto se llevó a cabo de manera exploratoria hasta lograr el diseño de protocolos que permitieran una caracterización adecuada de las escorias. Los resultados obtenidos fueron corroborados por varios métodos y a partir de estos se generó un conjunto de parámetros medibles utilizados como herramientas en el análisis del proceso siderúrgico y de la escoria en general.

Conociendo también características de las coladas de donde provienen las muestras, se realizaron comparaciones de las distintas muestras que permitieron inferir acerca de la influencia del proceso en la composición química. Se compararon también los resultados obtenidos en este proyecto con análisis por vía húmeda y análisis FRX realizados en otros laboratorios para algunas muestras con el fin de validar la calibración realizada en el espectrómetro y la exactitud de las técnicas de caracterización seleccionadas.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar e implementar un protocolo para la correcta caracterización (química y microestructural) de dos tipos de escoria nacional provenientes del horno de arco eléctrico y el horno cuchara.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desarrollar e implementar un protocolo para la correcta caracterización química cuantitativa de las escorias por medio de la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X por dispersión de longitud de onda (FRX).

Desarrollar e implementar un protocolo para la adecuada caracterización de los dos tipos de escoria por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

Comparar y corroborar los resultados obtenidos mediante las dos técnicas para determinar cuál es la más adecuada para la caracterización de la escoria o de qué manera deben complementarse para un adecuado análisis.

Determinar a partir de la caracterización un conjunto de parámetros que sirvan como indicativos en el control del proceso siderúrgico y la reutilización de escorias.

5 MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta una revisión bibliográfica referente a procesos siderúrgicos, escorias de acería y técnicas de caracterización. La teoría del proceso siderúrgico está enfocada a la descripción general de las fases de la fabricación de acero y hace énfasis en la etapa de afino llevada a cabo por medio de procesos eléctricos en el HEA y el horno cuchara.

Se describen también las principales reacciones químicas que ocurren durante el proceso enfatizando en la formación, composición y propiedades de las escorias. En cuanto a las técnicas de caracterización se describen el funcionamiento, propiedades y fenómenos físicos asociados tanto a la difracción de rayos X como a la espectrometría de fluorescencia. Estos fueron enfocados al análisis de escorias en coherencia con el proyecto realizado.

5.1 ETAPAS DEL PROCESO SIDERÚRGICO

La siderurgia del acero comprende desde el procesamiento del mineral de hierro hasta la obtención de productos semiacabados como placas, palanquillas, alambrón, etc. Se lleva a cabo en tres etapas que son reducción (obtención de hierro metálico a partir de mineral de hierro), afino (obtención de acero) y conformación mecánica.

La ruta más común para la reducción de mineral de hierro a hierro metálico es el alto horno, responsable del 95% del hierro primario producido en el mundo. En cuanto a la etapa de afino las dos rutas principales son el proceso eléctrico (1/3 de la producción mundial) y el proceso en horno básico de oxígeno BOF (2/3 producción mundial) que concluyen en el horno cuchara [31] La figura 1 muestra un esquema general del proceso siderúrgico enfatizando en el uso de estos cuatro hornos.

La etapa de reducción llevada a cabo generalmente en el alto horno, comprende la remoción de oxígeno presente en el mineral de hierro con el fin de obtener hierro metálico. Las materias primas empleadas son mineral de hierro, coque y cal y el producto resultante es arrabio líquido que contiene cerca de un 90% de hierro, 4% de C y menores cantidades de Si, P y Mn [32].

Luego de la reducción se inicia la etapa de fusión y afino. El objetivo principal de esta segunda etapa es la obtención de acero mediante el ajuste de la composición química de la carga metálica. Esta se logra con la inyección de oxígeno y la adición de escorificantes como cal que permiten la remoción de componentes y disminución del contenido de carbono según el acero que desea fabricarse. Como se mencionó anteriormente, los dos caminos principales para el afino primario del acero son el proceso BOF y el proceso eléctrico. Una de las diferencias principales entre estos dos procesos son las materias primas empleadas. Mientras que el BOF se carga principalmente con arrabio proveniente del alto horno, el horno eléctrico de arco utiliza chatarra ferrosa que será fundida antes del afino secundario. Esta es una de las ventajas más grandes que tiene el HEA frente al BOF ya que recicla material ferroso. El producto resultante del afino primario es acero

líquido que es introducido posteriormente en el horno cuchara para su desulfuración y desoxidación con ferroaleaciones.

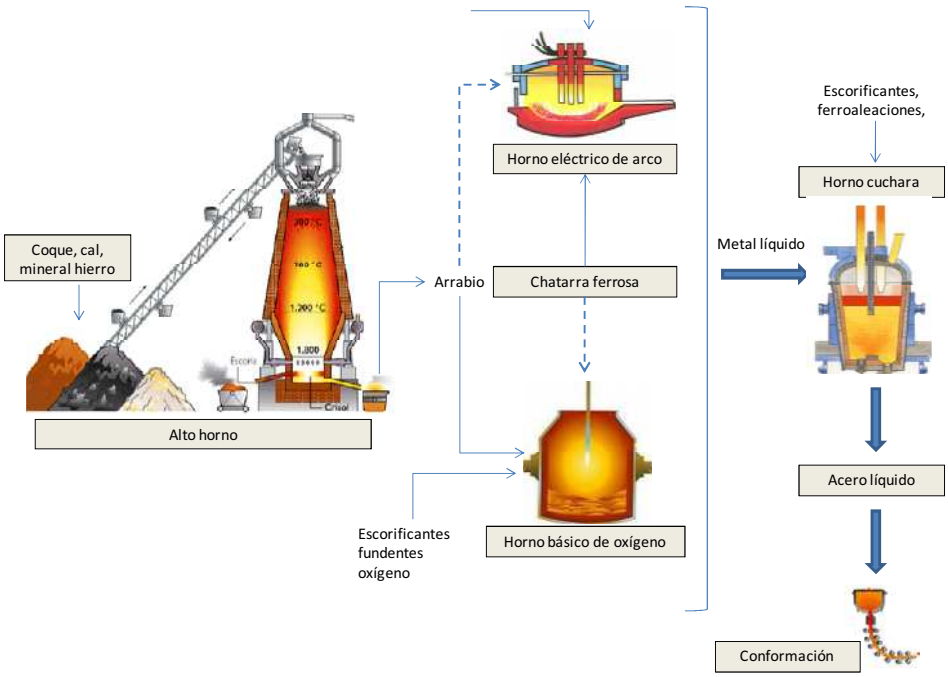


Figura 1. Esquema del proceso siderúrgico. Reducción el alto horno, afino en HEA y BOF

Luego de fabricar el acero, el proceso siderúrgico termina con la conformación mecánica mediante las técnicas de colada convencional y colada continua. De éstas técnicas resultan productos semiacabados que luego se trabajan mecánicamente (generalmente laminados o forjados) para generar nuevas geometrías.

Dentro de la industria del acero se distinguen dos tipos de siderurgias; una siderurgia integrada es aquella que lleva a cabo los tres procesos de reducción, afino y conformación y una semi-integrada aquella que sólo lleva a cabo dos de los tres procesos descritos generalmente el de afino y conformación. Este proyecto tiene como objetivo analizar la fabricación de acero en siderurgias semi-integrada.

5.2 ACERACIÓN

Existen dos rutas principales para llevar a cabo el proceso de aceración: el Horno Básico de Oxígeno (BOF) y el Horno Eléctrico de Arco (HEA). La producción mundial se divide en 2/3 a través del proceso BOF y 1/3 a través del proceso eléctrico. En Colombia el 75% de la producción de acero corresponde a este último por lo cual será el proceso descrito en este capítulo [11].

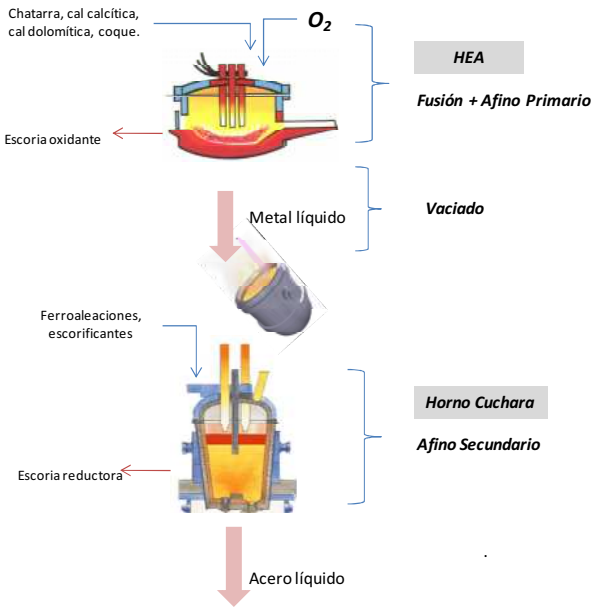


Figura 2. Esquema general del proceso de aceración en el HEA y el Horno Cuchara

La aceración comprende los procesos de fusión y afino. El afino está dividido a su vez en dos etapas por la naturaleza de las reacciones que ocurren. Una primera etapa consiste en reacciones oxidantes principalmente y se denomina *afino primario u oxidante. L*a segunda etapa consiste en reacciones de desoxidación por lo que se denomina *afino secundario o reductor*. Aunque el objetivo principal del HEA es la fusión de la carga metálica, se lleva a cabo también el afino primario. El afino secundario se lleva a cabo el Horno Cuchara [32]. La figura 2 muestra un esquema general del proceso de aceración llevado a cabo en estos dos hornos.

Una de las características más importantes del HEA es la utilización de chatarra ferrosa como materia prima. Aunque en ocasiones se utiliza también arrabio y mineral de hierro (según la disponibilidad y calidad del acero que se requiera), la chatarra es la materia prima predominante y representa alrededor del 60% de los costos totales de la fabricación de acero [2]. A continuación se describen, de forma más detallada, los procesos llevados a cabo tanto en el HEA como en el Horno Cuchara.

5.2.1 Procesos en el Horno Eléctrico de Arco

El HEA tiene cuatro objetivos principales que son fusión de la carga metálica, descarburización, desfosforación y homogenización de la temperatura del baño metálico. El proceso de divide además en tres etapas fundamentales que son carga, fusión y afino oxidante.

5.2.1.1 Carga

La carga metálica en el HEA está constituida principalmente por chatarra ferrosa aunque en ocasiones, cuando hay poca oferta de chatarra o se requiere un acero de alta calidad, se utiliza también arrabio. Aunque el reciclaje de chatarra es visto como una ventaja frente a otros métodos de afino como el BOF, existe un factor crítico en su utilización. A pesar de los procesos de limpieza y selección de chatarra previos al cargue, siempre se introducen en el horno impurezas y material no metálico. De este último, el más significativo es la tierra que al arrastrar consigo grandes cantidades de SiO_2 implica un mayor consumo de cal y un mayor riesgo de desgaste de refractarios [19].

Al HEA se introducen también fundentes o escorificantes que generan reacciones químicas fundamentales para la remoción de impurezas (como fósforo, sílice y azufre), control de viscosidad, densidad y basicidad de las escorias. Estas serán descritas en detalle más adelante. Los fundentes utilizados son principalmente cal calcítica y dolomítica. Las funciones de la cal calcítica en los hornos de afino primario son retener el fósforo mediante la formación del compuesto P2O5*3CaO, proteger los refractarios del ataque químico del Si mediante la formación de calcio-silicatos y mantener una adecuada basicidad de la escoria para estimular la actividad de las reacciones químicas que ocurren en el horno. La cal dolomítica cumple estas mismas funciones pero, dado su contenido de MgO, el objetivo principal de su utilización es acelerar la saturación de la escoria con este óxido para evitar el ataque de la sílice a los refractarios. Aunque la cal es de fundamental importancia para controlar la basicidad de la escoria y formar compuestos que retengan impurezas, un exceso de esta elevaría perjudicialmente la viscosidad de la escoria por lo que debe controlarse adecuadamente [32].

Además de la carga metálica y los escorificantes, es fundamental durante la primera etapa la adición de carburantes que generen CO y ayuden así a homogenizar el baño, remover inclusiones no metálicas y formar escoria espumosa. Los principales carburantes son los restos de electrodos rotos (grafito) y coque.

5.2.1.2 Fusión

Una vez la carga metálica entra en contacto con los electrodos del horno, se inicia la etapa de fusión. La característica principal de este proceso es la inyección constante de oxígeno para generar reacciones de oxidación. El primer elemento que se oxida es el hierro mediante la reacción presentada en la ecuación (1)[28].

$$2Fe_{(l)} + O_{2(g)} = 2(FeO) \qquad (1)$$

Dicha reacción oxidante es fundamental ya que el compuesto FeO estimula la disolución de CaO en la escoria sin lo cual no sería posible la retención de fósforo ni la incorporación de óxidos como el SiO_2. El compuesto. El FeO es muy importante también en la formación de escoria espumosa. Ésta se forma según la reacción [2]:

$$FeO + C = Fe + CO \qquad (2)$$

El CO es quien permite la espumación y el aumento de volumen. La presencia de este primer tipo de escoria es indispensable durante la fusión ya que envuelve los electrodos protegiéndolos de las radiaciones del arco y evita pérdidas de calor en el baño reduciendo así el consumo de energía eléctrica. La figura 3 es una representación esquemática de las ventajas que trae la escoria espumosa pues esta además de proteger los electrodos permite incrementar el rendimiento eléctrico en un 50% [2].

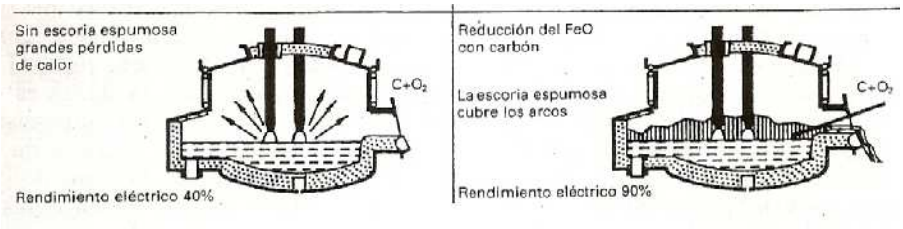


Figura 3.Ventajas del uso de la escoria espumosa en el HEA [2]

5.2.1.3 Afino Primario u Oxidante

Durante la última etapa la fusión se inicia el afino primario en el HEA. Gracias a la inyección constante de oxígeno, durante este proceso ocurren principalmente reacciones oxidantes que permiten la desfosforación, descarburización y remoción de impurezas del baño metálico. Una primera reacción oxidante que busca eliminar el exceso de Si en la carga metálica es [8]:

$$Si + 2O = SiO_2 \qquad (3)$$

Dado que la sílice reacciona fuertemente con los refractarios de magnesita, es muy importante que la cal esté previamente disuelta en la escoria (con ayuda del FeO) para formar el compuesto SiO_2*2CaO y evitar el desgaste de éstos. Otra de las reacciones más importantes durante el afino primario es la oxidación del carbono para lo cual se transfiere continuamente oxígeno de la escoria al baño. Este reacciona con el carbono formando CO y CO2, elementos que no se incorporan al acero líquido.

Por último ocurre dentro del HEA la desfosforación estimulada por la presencia de escoria básica [7]. Nuevamente la presencia del compuesto FeO es muy importante ya que la oxidación de fósforo se logra a partir de la reacción [8]:

$$2P + 5(FeO) = P_2O_5 + 5Fe \qquad (4)$$

A medida que ocurre la oxidación la temperatura aumenta hasta el punto de iniciarse la reversión del P hacia el metal. Para evitarla es necesaria la presencia de CaO previamente disuelto en la escoria que reduce la actividad del P_2O_5 mediante la reacción

$$P_2O_5 + 3CaO = 3CaO * P_2O_5 \qquad (5)$$

El resultado de todas estas reacciones es la formación de un tipo de escoria conocida como Escoria Negra o Escoria Oxidante, indispensable en el proceso siderúrgico ya que permite proteger electrodos, refractarios, reducir el consumo de energía eléctrica y remover impurezas del acero líquido. Una vez alcanzada la temperatura y composición química deseada (en cuanto a % de P y C principalmente) sigue la etapa de vaciado. Para esto se remueve primero la escoria procurando que su contenido remanente en el baño metálico sea mínimo. El metal líquido se vacía entonces en cucharas transportadoras para iniciar el afino secundario en el Horno Cuchara.

5.2.2 Afino Reductor en Horno Cuchara

La razón por la cual el afino en la acería eléctrica se lleva a cabo en dos hornos diferentes es el elevado consumo energético que demanda el HEA (437 kWh/ton). Dentro de las funciones del Horno Cuchara se pueden nombrar la desoxidación, la remoción de azufre, el ajuste de la temperatura y composición química del acero, el desgasificado y la eliminación/reducción de otras impurezas no metálicas [2].

El horno se carga inicialmente con el baño líquido proveniente del HEA, carbono, y ferroaleaciones que actúan como desoxidantes. Dado que se utilizan también para el ajuste de la composición química del fundido, su composición y cantidad dependen del acero a fabricar. Estas son generalmente FeSi, FeMn, FeSiMn alúmina o calcio-silicatos [8].

La razón por la cual debe eliminarse el exceso de oxígeno y azufre es la tendencia a formar inclusiones que perjudican las propiedades mecánicas del acero. Aunque la remoción de azufre puede llevarse a cabo por oxidación en procesos como la fundición de cobre, en el proceso siderúrgico no es posible una reacción similar ya que el hierro se oxidaría primero que el azufre. Por esta razón se denomina a esta etapa afino reductor ya que además de la remoción directa de oxígeno, es por medio de reacciones reductoras que se remueve azufre por conversión a sulfuros que la escoria fundida es capaz de disolver [8]:

$$S + O^{2-} = S^{2-} + \frac{1}{2}O_2 \qquad (6)$$

La desoxidación se realiza generalmente con ferrosilicio y ferromanganeso cuidando que el fósforo no se reduzca dentro del horno y regrese a la escoria. También puede realizarse utilizando el método de inyección de cal con aluminio que forma aluminato de calcio líquido fácil de separar. El producto del afino secundario es acero líquido que pasará luego a la etapa de conformación mecánica.

5.3 ESCORIAS

Las escorias son mezclas fundidas formadas principalmente por óxidos y silicatos. Resultan de las reacciones químicas que ocurren en los hornos de aceración y fundición y contienen los elementos que se oxidan durante el afino o aquellos que no se reducen durante la reducción. Dada su inmiscibilidad con el fundido metálico es posible la separación del metal y los componentes no deseados que se incorporan a la escoria.

La formación de escoria es indispensable en el proceso siderúrgico ya que además de permitir la remoción de impurezas y elementos no deseados en el acero, actúa como barrera térmica entre el baño metálico y las paredes del horno. De ellas dependen aspectos del proceso siderúrgico como la productividad, el consumo de insumos y energía eléctrica, la calidad del acero y el desgaste de refractarios. Por estas y otras razones es muy importante el análisis cuidadoso de éstas.

Las escorias resultantes del proceso de fabricación de acero se dividen en dos tipos principales: escorias ricas en fosfatos y escorias ricas en calcio-silicatos, grupo al cual pertenecen las escorias generadas tanto en el HEA como en el horno cuchara [8].La mayoría de las escorias de la fabricación de acero están constituidas principalmente por CaO, MgO, SiO_2 y FeO. El óxido de hierro se disuelve generalmente en dos estados de valencia como Fe^{2+} y Fe^{3+}. Sin embargo, el hierro total disuelto en la escoria como óxido es convertido usualmente a la fórmula estequimétrica FeO y denotado como Fe_xO. Su porcentaje se puede representar con la siguiente relación [19]:

$$\%Fe_xO = \%FeO + 0.9 * \%Fe_2O_3 \qquad (7)$$

Teniendo en cuenta los principales componentes de la escoria, la forma más sencilla de representarla es mediante los diagramas CaO-SiO_2-FeO o el diagrama cuaternario CaO-MgO-SiO_2-FeO. El diagrama ternario de la figura 4 señala una región aproximada donde típicamente podrían encontrarse las escorias del HEA. Se encuentran principalmente, fases de calcio-silicatos como Wollastonita (β-CaO-SiO_2) Pseudowollastonita (α-CaO-SiO_2), Olivina (2[Fe,Ca]O*SiO_2), Larnita (Ca_2SiO_4) y otras de óxidos de hierro como Wüstita (FeO).

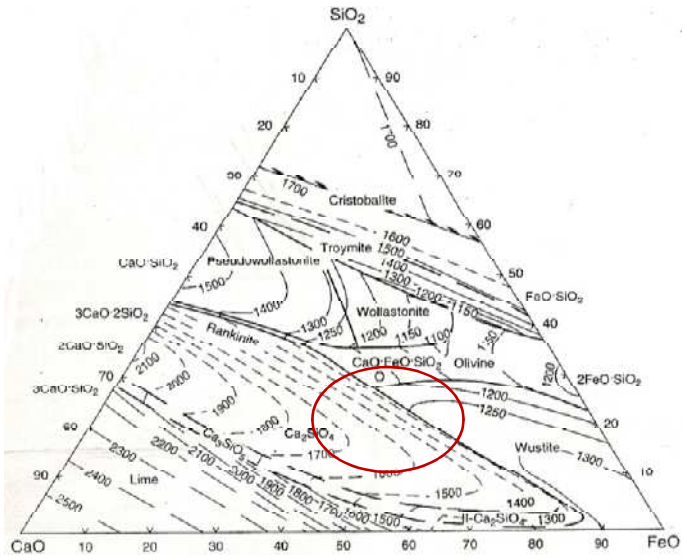


Figura 4. Isotermas líquidas del sistema CaO-SiO2-FeO. Región aproximada de escorias del HEA [19]

5.3.1 Escoria Negra u Oxidante

La escoria negra o escoria oxidante se forma durante el afino primario del acero en el Horno Eléctrico de Arco (HEA). Los principales escorificantes utilizados en esta etapa son la cal (CaO), cal calcítica ($CaCO_3$) y cal dolomítica ($CaCO_3$-$MgCO_3$). Las condiciones de la escoria durante el afino pueden visualizarse a partir del diagrama de fases FeO_n-CaO-SiO_2-MnO_n-MgO y el camino que sigue su formación se muestra en la figura 5. Debe tenerse en cuenta sin embargo que éste es una aproximación general ya que, dependiendo de la composición del baño metálico y las características del acero que se va a fabricar, puede tener algunas desviaciones.

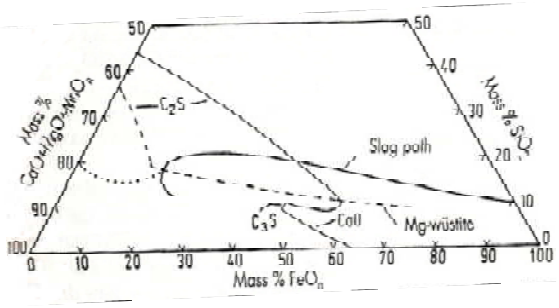


Figura 5. Formación de escoria en la manufactura de aceros aleados y de baja aleación en el HEA [7].

La primera fase formada consiste en los óxidos de los elementos oxidados durante la fusión, principalmente Si, Mn y Fe. Esta primera escoria consiste entonces en silicatos de hierro-manganeso que disuelven la cal agregada [7]. Tal como se describió anteriormente, una primera función de la escoria en esta etapa es proteger los refractarios (ricos en magnesita) del ataque químico de la sílice introducida con la chatarra mediante la formación del compuesto SiO_2*2CaO.

Al mismo tiempo las reacciones de descarburización (formación de CO y CO_2) reducen el contenido de FeO en la escoria por lo que el camino en el diagrama de fases cambia de dirección hacia la región ternaria. Una vez toda la sílice ha sido escorificada, continúa la disolución de cal y la descarburización y el camino sobre el diagrama tiende a la esquina donde se encuentra el mayor porcentaje de CaO. La composición final de las escorias y por tanto su posición en el diagrama de fases al final del proceso, depende de las condiciones aplicadas según el acero. Sin embargo, la adición de Mn y MgO dan como resultado la presencia dominante de las fases magnesio-wüstita, silicato dicálcico y cal-ferrita en las escorias finales luego del enfriamiento [7]. Gracias a la escoria negra ocurre también la desfosforación a partir del compuesto Esta reacción no puede sin embargo ser representada en el diagrama ternario de la figura 6.

Como se mencionó ya anteriormente, la composición química de la escoria depende del tipo de acero a fabricar, el tipo de refractarios en el horno y los insumos agregados. Sin embargo, en la tabla 1 se presentan ejemplos de rangos de composición química para algunas escorias del HEA. Estos constituyen una aproximación general ya que en ningún caso su composición debería

desviarse significativamente de estos valores. La escoria con alto contenido de MgO se refiere a aquella generada en hornos con refractarios de magnesita.

Tabla 1. Rango de composición química para escoria de HEA [5,7].

Componente (%wt)	Fe_{total}l	CaO_{total}	CaO_{Free}	SiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	Al_2O_3
Escoria con alto contenido de MgO [5]	20-29	25-35	<3	10-15	8-15	<6	<1.5	4-7
Escoria de la fabricación de acero 0,1%C [7]	25	30	<1	15	5	5	<1.5	------

En cuanto a las fases que forman estos componentes en la escoria, influyen también factores como las tasas de enfriamiento de la escoria, las temperaturas alcanzadas durante la fusión, los tiempos de operación del HEA, etc. Sin embargo, las fases cristalinas son predominantes en la escoria del HEA. Se encuentran generalmente fases de calcio-anhidro silicatos y aluminosilicatos como Gehlenita [$Ca_2Al(Al,Si)_2º_7$], Larnita (Ca_2SiO_4) y Merwinita [$Ca_3Mg(SiO_4)_2$]. Contiene también fases de óxidos de hierro como Wüstita (FeO) y Ferrita (Fe_2O_3), ciertas cantidades de Magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) y óxidos libres (CaO_{free}, MgO_{free}) en menor proporción [9,13].

Dada su alta cristalinidad, este tipo escoria tiene excelente resistencia a la compresión y durabilidad comparables a los agregados como la piedra caliza utilizados en la fabricación de cemento y construcción de vías. Sin embargo, la presencia de óxidos libres como CaO y MgO puede generar en ocasiones problemas de estabilidad dimensional (por su expansión volumétrica en presencia de CO2 en ambientes húmedos) limitando el contenido máximo permitido de escoria negra en dichas aplicaciones [9]. Para que este tipo de escoria sea aplicable idealmente a construcciones de vías, fabricación de cemento y aplicaciones de ingeniería hidráulica, se estima que ésta debe contener un máximo de 7% de CaO_{free} [7]. Además, la existencia de anhidro-calcio silicatos, especialmente Larnita en su forma Υ, significan también un bajo potencial para aplicaciones hidráulicas pero su alto contenido de óxidos de hierro la convierte en fuente secundaria de metal para fusión en el proceso siderúrgico [16].

5.3.2 Escoria Blanca o Escoria Reductora

Este tipo de escoria resulta de la desoxidación, desulfuración y adición de aleantes al baño metálico en el Horno Cuchara. Su composición química difiere de la escoria del HEA principalmente en su contenido inferior de FeO y superior de Al_2O_3 y S.

Más del 60% en peso está conformado por óxidos básicos que incluyen óxido de calcio y magnesio. El óxido de calcio es indispensable para mantener la basicidad de la escoria y permitir el proceso

de desulfuración mientras que el óxido de magnesio, además de aumentar la actividad del CaO, protege los refractarios que recubren el horno. Cerca del 40% restante corresponde a óxidos Si, Al y Mn y un menor porcentaje a óxidos alcalinos de hierro, manganeso, titanio y sulfuros entre otros [4].

En cuanto a las fases presentes, análisis de difracción de rayos X han demostrado que la escoria blanca está compuesta principalmente por fases amorfas aunque contiene un porcentaje menor de fases cristalinas como MgO libre. Los compuestos minerales predominantes son Mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$),$CaAl_2O_7$, β-Ca_2SiO_4 y ϒ-Ca_2SiO_4 [13].

Una de sus características principales es su desintegración durante el enfriamiento que la hace difícil de procesar en ocasiones aunque la hace atractiva en campos como la industria cementera por reducir los costos de molienda. Dicha desintegración se debe principalmente a la conversión de la fase β-Ca_2SiO_4 en ϒ-$CaSiO_4$ durante el proceso de enfriamiento que viene acompañada de un incremento volumétrico (aproximadamente del 10%) causante de su pulverización. Además, la presencia elevada de fases amorfas mejora sus propiedades de hidratación haciéndola utilizable en la producción de cemento y concreto a veces de mejor calidad que los producidos con agregados convencionales [13,9].

Se ha venido utilizando también en aplicaciones como corrección de la acidez del suelo, fijación de iones en la depuración de agua, agregado para la fabricación de cemento Portland entre otras pero, por tener un contenido mucho menor de óxidos de hierro, estas escorias despiertan menos interés industrial que las del HEA [4]. A diferencia de la escoria del HEA, la escoria blanca tiene una variación composicional y estructural mucho mayor [4] y además, la presencia de más fases amorfas. Algunos ejemplos de composiciones químicas encontradas en escorias del horno cuchara se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Rango de composición química para escoria de HEA [4,13]

%Wt	Fe_2O_3	CaO	SO_3	SiO_2	MgO	MnO_n	Al_2O_3
Escoria blanca (Horno Cuchara)	1-1.6	56-57	1.7-2.3	26	3.2-4.2	<6	4.3-5.2

5.3.3 Propiedades de las escorias relevantes para el control del proceso siderúrgico

La operación del HEA y el Horno Cuchara así como la calidad del acero producido están relacionados de diversas maneras con las propiedades y características de las escorias generadas. De la composición química de la escoria dependen por ejemplo la actividad de reacciones como la desfosforación o la desulfuración, la temperatura del baño metálico y la capacidad para liberar FeO. De la misma manera, propiedades físicas como la fluidez o la viscosidad influyen en la interacción escoria-metal, la cantidad de elementos incorporados en la escoria, la formación de ciertos compuestos y tiempo de operación de los hornos.

Un seguimiento de las propiedades y composición de la escoria durante todo el proceso es muy complejo pero pueden inferirse características del proceso a partir del análisis de las escorias resultantes luego del enfriamiento. A continuación se presentan algunas de las propiedades de las escorias más relevantes en la fabricación de acero.

Basicidad

Químicamente la basicidad se define como la capacidad de una sustancia para aportar iones OH^- cuando se encuentra diluida en agua. Se deriva del concepto de PH (potencial de hidrógeno) relacionado con la concentración de iones hidronio H_3O^+ presentes en una sustancia. Su definición matemática es la siguiente [28]:

$$PH = -log(H_3O^+) \qquad (8)$$

El PH varía entre 1 y 14 siendo 7 el valor correspondiente a una sustancia neutra. Una sustancia con un PH superior al neutro se denomina básica y tendrá por tanto mayor concentración de iones hidronio que una sustancia ácida cuyo PH es inferior al neutro

En el caso particular de las escorias, aquellas con alto contenido de cal se denominan básicas y aquellas que contienen una alta cantidad de sílice se denominan ácidas. Se ha sugerido además que su basicidad sea estimada a partir de la actividad del ión oxígeno a_O^2. Ésta sin embargo no puede medirse sola y lo que se cuantifica entonces es la actividad de los óxidos neutros como CaO, Al_2O_3, SiO_2, etc. Por esta razón no existe una medida absoluta de la basicidad de una escoria pero lo que siempre busca compararse son las afinidades de ciertos óxidos con la sílice [8]. El índice más sencillo de basicidad usado extensivamente en la práctica industrial es conocido como *V* y consiste en la relación:

$$V = \frac{\%WtCaO}{\%WtSiO_2} \qquad (9)$$

Éste sin embargo no tiene en cuenta los demás óxidos como MgO, Al_2O_3, FeO, etc. que también conforman a las escorias y consecuentemente se usan con frecuencia otros indicadores de basicidad como los que se muestran a continuación [7].

$$\frac{X(CaO)+(MgO)}{X(SiO2)}, \frac{\%(CaO)}{\%(SiO2)+\%(Al2O3)}, \frac{\%CaO+1.4\%MgO}{\%SiO2+0.84\%P2O5} \qquad (10)$$

Basicidad como indicador del proceso siderúrgico

La basicidad de las escorias es una propiedad fundamental en el proceso siderúrgico por varias razones. Se han realizado múltiples estudios que comprueban que las reacciones de desulfuración y desfosforación son estimuladas en presencia de escorias básicas [7]. Además, la basicidad expresada como la proporción entre CaO y SiO_2 (ecuación 9) es un indicador de desgaste de refractarios y consumo de cal.

Los refractarios del HEA y el Horno Cuchara se fabrican generalmente de magnesita. Este material es altamente vulnerable al ataque químico de óxidos ácidos dentro de los cuales la sílice (SiO_2) es el más crítico en el proceso siderúrgico [8]. La principal fuente de este componente es la tierra, que se incorpora en grandes cantidades con la chatarra. Por esta razón, la adición de cal (CaO) es fundamental en el proceso de aceración pues es quien se encarga de remover la sílice mediante la formación del compuesto *SiO_2*2CaO.* La cantidad agregada debe ser entonces suficiente para evitar el desgaste de refractarios pero tampoco debe ser excedida.

En la práctica industrial, se estima que una basicidad adecuada de la escoria corresponde a un valor aproximado de 2 [10].Esto significa entonces que una basicidad muy superior a 2 correspondería a un exceso de cal mientras que un valor muy inferior sería sinónimo de desgaste de refractarios.

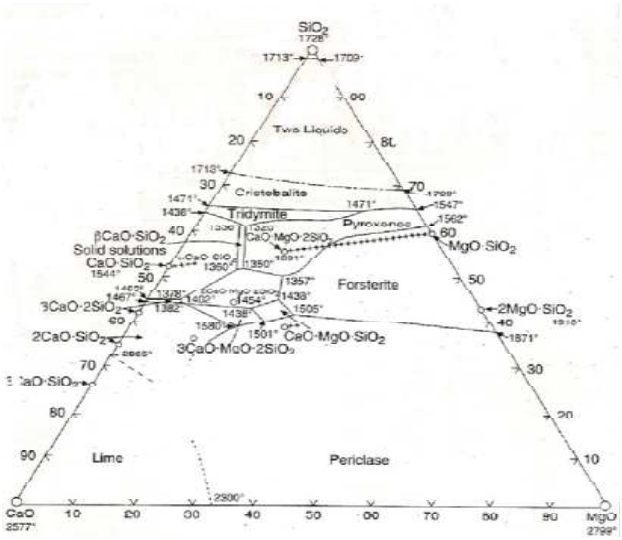


Figura 6. Diagrama ternario MgO-CaO-SiO_2 [19]

A partir del diagrama ternario MgO-CaO-SiO_2 (figura 6) pueden sin embargo determinarse otros valores aceptables de basicidad (%wtCaO/%wtSiO_2) para que se formen calcio-silicatos que no reaccionen con el MgO. La tabla 3 resume los compuestos de MgO, SiO_2 y CaO que se forman para diferentes basicidades. En esta puede observarse que el rango aceptable de basicidad para cumplir estos requerimientos es entre 1.86 y 2.8.

Tabla 3. Fases presentes en equilibrio con Periclase (MgO) en el sistema MgO-CaO-SiO_2 [19]

%wt (CaO/SiO_2)	Fases presentes	Composición
< 0.93	Fosterita Monticelita	$2MgO*SiO_2$ $CaO*MgO*SiO_2$
0.93	Monticelita	$CaO*MgO*SiO_2$
0.93-1.4	Monticelita Merwinita	$CaO*MgO*SiO_2$ $3CaO*MgO*2SiO_2$
1.4-1.86	Merwinita Silicato -dicálcico	$3CaO*MgO*2SiO_2$ $2CaO*2SiO_2$
1.86	Silicato-dicálcico	$2CaO*2SiO_2$
1.86-2.8	Silicato-dicálcico Silicato- tricálcico	$2CaO*2SiO_2$ $3CaO*2SiO_2$
2.8	Silicato- tricálcico	$3CaO*2SiO_2$
>2.8	Silicato- tricálcico Lime	$3CaO*2SiO_2$ CaO

Se observa a partir de esta que para valores de basicidad menores a 1.86, se forman compuestos con MgO lo que podría significar un ataque a los una vez consumida refractarios toda la cal dolomítica (que contiene MgO). Por otro lado, para valores por encima de 2.8 la cal ya no retiene la sílice por lo que representaría entonces un uso innecesario de ésta. Podría decirse entonces que un valor aceptable de basicidad para el proceso siderúrgico está entre 1.86 y 2.8, valores que permiten la formación de los compuesto $2CaO*SiO_2$ y $3CaO*SiO_2$ [19].

Viscosidad

La viscosidad se define como la resistencia de una sustancia a fluir o deformarse tangencialmente cuando se aplican esfuerzos cortantes [19]. En el caso de las escorias líquidas, ésta se mide en función de la temperatura y la composición. Sin embargo en escorias básicas su variación en función de la temperatura es muy pequeña por lo que tiene más relevancia la composición [8]. Es una propiedad fundamental para el proceso siderúrgico sobre todo durante la formación de escoria espumosa que, como se mencionó anteriormente, es indispensable durante la fusión.

La escoria espumosa consiste principalmente en FeO cuyo volumen se incrementa por la presencia de CO. Sin embargo, el grado de espumación y el tiempo requerido para la formación de FeO no dependen solamente de la cantidad de CO sino también de la viscosidad y otras propiedades como la tensión superficial y la densidad. La ecuación 11 expresa el índice de espumación en función de la viscosidad de la escoria η, la tensión superficial σ, la densidad ρ y el diámetro D_B de las burbujas en la espuma. La viscosidad que permitirá un grado de espumación óptimo dependerá entonces de la composición de la escoria, principalmente de los compuestos FeO_x y MgO [10].

$$\Sigma = \frac{\eta^{1.2}}{\sigma^{0.2}\rho {D_B}^{0.9}} \qquad (11)$$

Para analizar primero la influencia del contenido de FeO_x se presenta el diagrama ternario CaO-FeO_x-SiO_2 en la figura 7. Aunque en diagrama las líneas de isoviscosidad no están representadas estrictamente para las escorias del HEA y el Horno Cuchara, éste sí es una aproximación general al comportamiento de la viscosidad en este tipo de escorias Se observa cómo a medida que aumenta el contenido de FeO, la viscosidad disminuye oscilando entre 0.05 y 4 poise (10^{-1}Pa*s).

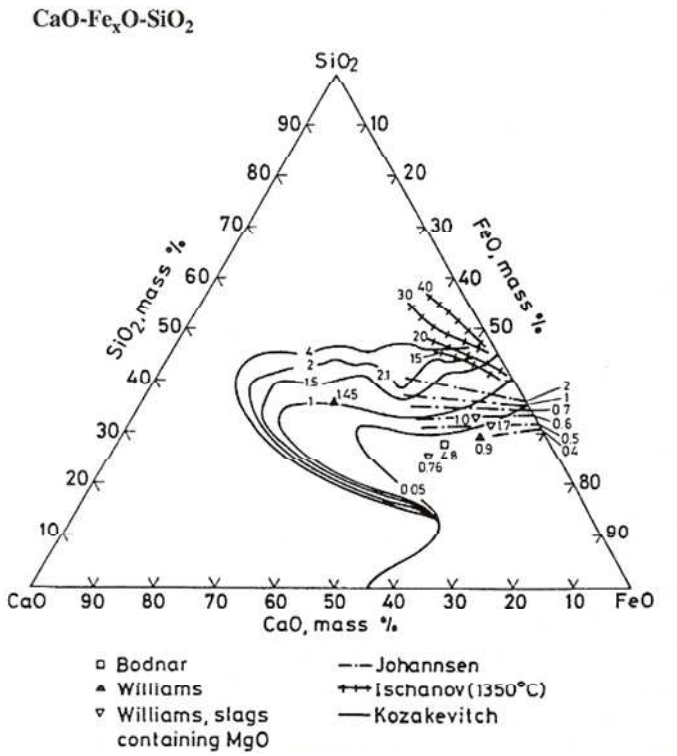


Figura 7. Viscosidades (poise=10^{-1}Pa*s) a 1400°C [7]

En cuanto a la influencia del MgO en la viscosidad de las escorias, se presentan las líneas de isoviscosidad en el diagrama ternario CaO-MgO-SiO_2 (figura 8). Nuevamente, aunque el rango representado no corresponde a las escorias del HEA y el Horno Cuchara, el diagrama permite observar el comportamiento de la viscosidad en función de la cantidad de estos componentes. Puede observarse cómo, para un valor constante de CaO/SiO_2, la viscosidad se incrementa al incrementarse el contenido de MgO.

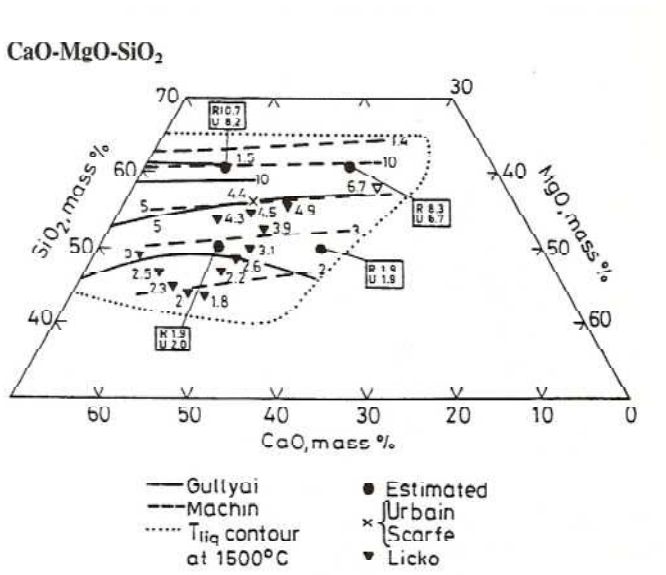


Figura 8. Viscosidad (poises) de compuestos de CaO-MgO-SiO_2 a 1500°C. Valores en los cuadros estimados por los modelos de Riboud y Urbain II. Valores recomendados (-)y (---). [7]

De este diagrama se deriva entonces la curva % MgO vs. Basicidad presentada en la figura 9. Esta gráfica representa la cantidad óptima de MgO que debería tener la escoria para generar una viscosidad óptima y por lo tanto un adecuado grado de espumación.

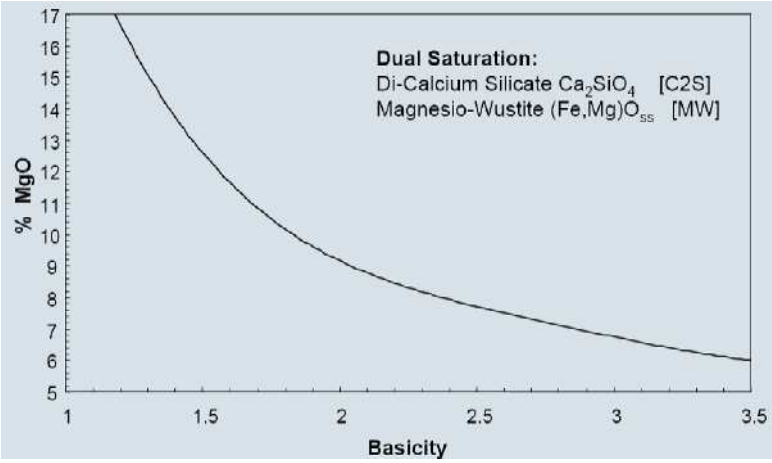


Figura 9. % MgO vs. Basicidad para lograr saturación dual [10]

5.4 TECNICAS DE CARÁCTERIZACIÓN

La caracterización de materiales y, de forma más general, la química analítica son disciplinas aplicadas extensivamente en múltiples campos como la ingeniería, la ciencia forense, la arqueología, la biología y la farmacología entre muchos otros. Como disciplina enfocada a la ingeniería, la caracterización química, morfológica y microestructural de materiales es un procedimiento fundamental para comprender el comportamiento y propiedades de éstos. Una caracterización permite, además de conocer la composición química, un mejor entendimiento de los materiales en cuanto a su cristalinidad, fases presentes, esfuerzos residuales, etc. que relacionar la estructura con sus propiedades y procesamiento.

Para el caso específico de las escorias existen diversas técnicas para su caracterización. La tabla 4 muestra algunos ejemplos de las más utilizadas. Todas las técnicas presentadas permiten la identificación de elementos presentes y tienen niveles de detección similares. Sin embargo, difieren principalmente en los procedimientos para la preparación de muestras y la creación de aplicaciones para análisis cuantitativos.

Tabla 4 Ejemplos de técnicas utilizadas para caracterización de escorias [29]

Técnica	Nombre extensivo	Preparación Muestras	Tiempo análisis	Ventajas	Desventajas
ICP	Espectroscopía de plasma acoplado e inducido	Soluciones-16h	min-h	Altos niveles detección	Preparación muestras Expertos para corrección de inerferencias
UV	Espectroscopía de absorción ultravioleta	Soluciones-4h	min	Alta sensibilidad, costo equipo, detección mínima de 0.01 mg/L	Preparación de muestras Corrección interferencias, Aplicación cuantitativa (tiempo para crearla, fabricación de estándares, curva para cada muestra)
IR	Espectroscopía Infrarroja	Permitir transmisión rayo: solución-fusión	min	Identificación y determinación estructura molecular	Preparación muestras Poca información elemental
Vía húmeda	Vía húmeda	Una muestra por elemento a detectar	h	Costo	Tiempo, precisión
FRX	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X	Polvo, perla, pastilla, sólido, líquido	min	Altos niveles detección Corrección interferencia s Aplicación cuantitativa	Na-U Costo equipo-Formación operario
DRX	Difracción de Rayos X	Polvo	h	Fases	Costo equipo – Formación operario

Tanto la espectroscopía de plasma acoplado inducido como la ultravioleta e infrarroja son análisis destructivos pues requieren de una preparación especial de las muestras en disolución. Dicha preparación implica además tiempos muy prolongados (horas). El análisis por vía húmedo consiste también en la disolución de las muestras y requiere además de una preparación por cada elemento que se quiere detectar.

La difracción de rayos-x y la espectrometría de fluorescencia de rayos-x en cambio tienen esa ventaja frente a las demás técnicas mencionadas. La preparación de las muestras es más variada y en la mayoría de los casos implica tiempos muy cortos. En el caso de la DRX, las muestras de escoria se analizan en polvo por lo que su preparación implica tiempos menores y procedimientos menos complejos. En el caso de la FRX, además de los polvos sueltos, pueden analizarse en pastillas compactas que también requiere tiempos muy cortos o en perlas fundidas cuyo procedimiento si es más complejo y comparable a las demás técnicas.

Esta es quizá una de las razones por las cuales estas dos técnicas son unas de las más usadas a nivel industrial para caracterización de escorias. Dado que en el caso particular de las escorias se utilizan generalmente para control de procesos, una preparación eficiente de las muestras es muy importante pues en ocasiones es incluso necesaria la obtención de resultados en el menor tiempo posible para tomar decisiones durante el proceso.

Otra de las ventajas que tiene la FRX frente a las demás técnicas es la creación de la aplicación para análisis cuantitativo. Aunque esta implica una serie de procedimientos a veces prolongados y requiere de patrones estándar, es más sencilla por ejemplo en comparación con la espectrometría ultravioleta. Esta última requiere la fabricación de patrones y la creación de curvas de calibración para cada muestra.

La FRX sin embargo, tiene también algunas desventajas frente a las otras técnicas. Su principal limitación es el nivel de detección para elementos ligeros inferior al de otras técnicas. Sin embargo, dadas las ventajas mencionadas y la disponibilidad de equipos, este proyecto fue llevado a cabo con las técnicas de DRX y FRX.

5.4.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X es un método analítico de determinación cualitativa y cuantitativa de elementos químicos presentes en todo tipo de materiales [24]. Se basa en el intercambio energético resultante de la interacción entre un fotón incidente y los electrones presentes en las capas internas de los átomos. Cuando una muestra es irradiada con un haz de rayos X la interacción puede ocurrir de tres formas: transmisión, dispersión y absorción (figura 10).

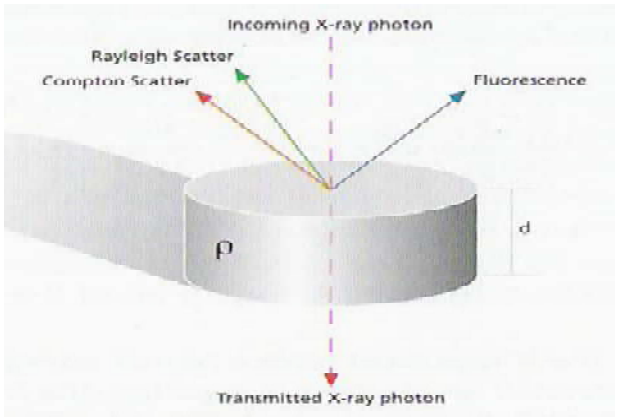


Figura 10. Principales interacciones del rayo x con la muestra [21]

Una parte de los rayos X es transmitida a través de la muestra de forma no destructiva. La razón por la cual el rayo no afecta la muestra es su nivel tan bajo de energía que no alcanza para expulsar electrones de sus orbitales atómicos y generar fluorescencia [24]. Si el rayo incidente no tiene tan baja energía para ser transmitido a través de la muestra pero tampoco supera la energía de enlace atómico, ocurrirá el fenómeno de dispersión. En el caso de la espectrometría FRX, esta dispersión puede ser de dos tipos: Rayleigh y Compton. En la *Dispersión Rayleigh,* aunque no se desprende el electrón, la colisión es tan fuerte que los electrones quedan oscilando en su posición a la misma frecuencia que el rayo incidente por lo que la emisión que producen también es igual a éste. En la *Dispersión Compton* el fotón transfiere parte de su energía al electrón y él mismo es el que se refleja. La radiación emitida no tendrá la misma intensidad ni frecuencia ya que parte de la energía la entregó al electrón atómico pero si ocurre una conservación de momento [24].

El proceso de interacción que explica la técnica de FRX es la absorción de rayos x. El fenómeno según el cual una radiación de alta energía absorbida resulta en una radiación emitida de más baja energía (emisión secundaria) se conoce como fluorescencia [21].Se dice que un átomo está en su estado fundamental o de mínima energía cuando todos los electrones tienen un orden definido dentro de los orbitales (iniciando con el de menor energía hasta ocupar las capas más externas). Como se muestra en la figura 11, cuando alguno de los electrones de las capas internas (K,L o M) es expulsado y provoca un desequilibrio energético se dice que el átomo está excitado y busca volver a su estado fundamental generando saltos de electrones que intentan cubrir dicha vacancia [22].

El electrón pierde energía en el salto, pues el orbital del que viene consta de una mayor energía que el orbital donde debe llenarse la vacancia. Ésta se manifiesta en forma de radiación electromagnética y se descompone en sus diferentes longitudes de onda formando espectros. La radiación fluorescente emitida depende entonces de la diferencia energética entre los orbitales donde ocurre el salto y, dado que cada átomo tiene niveles específicos de energía, tanto ésta como el espectro producido son característicos para cada elemento.

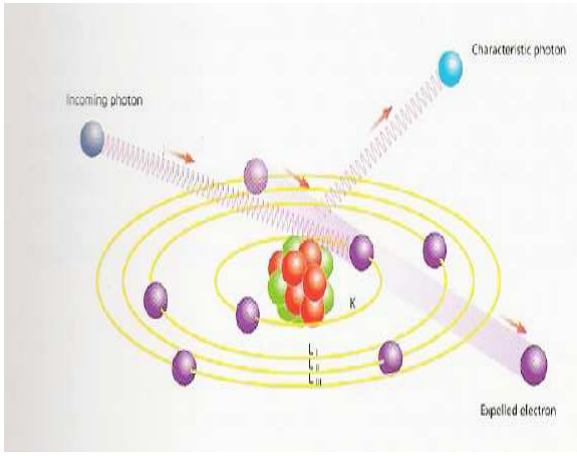


Figura 11. Generación de la radicación característica [21]

Si la medición está basada en las longitudes de onda durante la radiación secundaria de rayos fluorescentes, la técnica se denomina Espectrometría de Fluorescencia por Dispersión de Longitud de Onda (WDFRX). Si se basa en intensidad de la radiación en función de la energía, se denomina Espectrometría de Fluorescencia por Energía Dispersiva (EDFRX).

Los rayos x que generan el espectro tienen una intensidad proporcional tanto a la energía atómica característica de cada elemento como a su concentración en la muestra y por lo tanto la espectrometría de rayos X permite, además de detectar la presencia de determinados elementos químicos, cuantificarla en la muestra [23].

Existen varias formas de indicar la línea donde ocurre el salto y su intensidad relativa. La notación Siegbahn utiliza el símbolo del elemento seguido por la letra correspondiente al orbital donde se generó la vacancia (K, L_I, L_{II}, M, etc.) y una letra griega (α,β,γ,etc.) indicando la intensidad relativa de la línea. Generalmente, las líneas K son más intensas que las L , éstas más intensas que las M y así sucesivamente a medida que se van acercando al núcleo del átomo [21].

5.4.1.1 Funcionamiento y partes del espectrómetro WDFRX

Todos los espectrómetros consisten, de forma general, en un sistema con cuatro etapas principales: generación de rayos x, absorción de rayos X, detección y lectura de información. Un esquema general de un espectrómetro WDFRX se muestra en la figura 12.



Figura 12. Partes de un espectrómetro de fluorescencia WDFRX [21].

La primera etapa de generación se lleva a cabo en un tubo de rayos X. Este contiene un filamento por el cual se hace circular corriente eléctrica que emite electrones. Al aplicar un voltaje elevado tanto en el filamento como en el ánodo, los electrones se aceleran y al chocar con el ánodo generan rayos x con una intensidad proporcional al voltaje aplicado. Una fracción del haz de electrones abandona el tubo a través de una ventana de Be para incidir en la muestra.

La siguiente etapa es la interacción con la muestra que fue descrita anteriormente. Antes de la etapa de detección, los rayos, que vienen en todas las direcciones, pasan por un colimador cuya función es permitir únicamente el paso de aquellos paralelos entre sí (y paralelos a los orificios que tiene el colimador) reduciendo así interferencias y traslapes en el haz.

Luego del colimador, los rayos paralelos inciden sobre un cristal a un ángulo determinado theta. El principio de operación de los cristales es la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d(sen\theta) \qquad (12)$$

Dicha ley establece que, para una distancia interplanar *d* (que depende de la estructura cristalina del material del cristal), a un ángulo específico θ, los rayos incidentes con longitud de onda λ se difractarán a un ángulo igual con la misma longitud λ sumándose de forma constructiva. Todos los demás rayos incidiendo al mismo ángulo pero con diferente λ quedarán eliminados [21]. De esta manera, para cada longitud de onda (que depende del elemento) existe un ángulo específico que genera interferencia constructiva. Un detector colocado a un ángulo θ mide entonces la intensidad correspondiente a una longitud de onda.

Dado que cada material del que puede estar fabricado el cristal tiene un valor *d* específico y cada elemento emite rayos fluorescentes con una longitud de onda diferente, se tiene una combinación

cristal – ángulo característica para la detección de un elemento. Por esta razón los espectrómetros cuentan generalmente con más de un cristal (fabricados con diferentes materiales). Además, en los de tipo secuencial, los detectores pueden girar para lograr mediciones de diferentes longitudes de onda con un mismo cristal.

5.4.1.2 Precisión de la técnica y Efectos en la Absorción

La precisión del análisis por FRX depende de diversos factores como la estabilidad del espectrómetro, la calidad de los materiales de referencia certificados para la calibración, la homogeneidad de las muestras analizadas, la eficiencia de la calibración del efecto matriz, el tamaño de partícula y efectos mineralógicos [20]. A continuación se describen algunos de los problemas y efectos más influyentes en el análisis por FRX.

Efecto Matriz

Como se mencionó anteriormente, cuando se incide una muestra con un rayo x, una fracción de éste es absorbida. El proceso de absorción puede ser descrito a partir de la siguiente relación considerando un haz de fotones de intensidad I_0 incidiendo sobre el especímen con un ángulo normal a la superficie:

$$I = I_o exp\ (\mu \rho x) \qquad (13)$$

I corresponde a la fracción del rayo que es absorbida, μ al coeficiente de atenuación de masa para la longitud de onda en cuestión, ρ a la densidad del especímen y x a la distancia viajada a través de éste [25]. Idealmente, la intensidad de una línea analítica reportada por el espectrómetro será proporcional a la concentración del elemento en la muestra analizada y el grado de absorción I dependerá solo de un coeficiente de atenuación de masa μ (el del elemento que emite la fluorescencia). Sin embargo, una muestra está compuesta generalmente por más de un tipo de átomo por lo cual dicha intensidad dependerá también de la presencia y concentración de otros elementos [21].

La figura 13 ilustra cómo para alcanzar un átomo dentro de la muestra, el rayo-x debe atravesar primero otros átomos. Así mismo, la radiación fluorescente emitida debe también atravesar otros átomos antes de abandonar la muestra. El cálculo de la absorción total debe realizarse entonces como una sumatoria del producto del coeficiente de atenuación de masa de cada elemento y su fracción en peso correspondiente. Este producto se denomina absorción total de matriz.

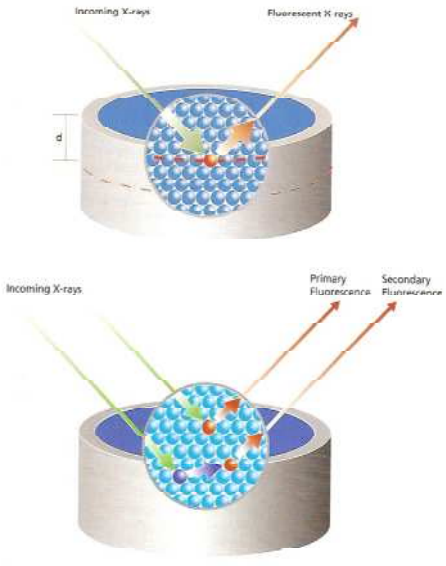


Figura 13. Absorción y efectos de la presencia de otros átomos en la emisión de rayos fluorescentes [21].

Dependiendo de la presencia, concentración y efectos de absorción de los demás elementos que componen la muestra, puede ocurrir una atenuación o reforzamiento de los rayos. A este efecto se le denomina *Efecto Matriz* [25] y es muy influyente en el análisis por FRX ya que, de no corregirse, puede generar errores importantes en las mediciones.

Efecto Mineralógico

Este efecto está relacionado con la existencia de un elemento en diversas formas de composición mineralógica (estructura cristalina, valencia, etc). Cuando un elemento analizado presenta diversas fases cuyos coeficientes de absorción de masa difieren, la radiación fluorescente resultante varía con el elemento y por lo tanto con el mineral al que éste pertenece. Diferentes formas mineralógicas causarán entonces cambios en la energía de una línea característica para un elemento y en un espectrómetro WDFRX este cambio se traduce en desviaciones en los picos espectrales. El ángulo medido para una línea analítica determinada se desvairá entonces con respecto al valor teórico y algunos picos quedarán superpuestos cuando un elemento existe en varias fases dentro de una misma muestra[20].

En el caso específico de las escorias de acería, elementos como Ca, Si, Fe y Mg (solo por nombrar algunos) hacen parte de más de un compuesto diferente en una misma muestra. Así por ejemplo el Si existe como óxido libre, como calcio-silicato o alúmino-silicato. El espectrómetro entonces detectará la presencia de Si influenciado por el efecto mineralógico.

De la misma manera, a pesar de tener los mismos compuestos, la estructura de la escoria blanca difiere enormemente de la estructura de la escorias negra pues tiene mayor cantidad de fases amorfas. El efecto mineralógico puede reducirse entonces implementando aplicaciones para corrección de éste con las que cuentan algunos espectrómetros o, por ejemplo, creando aplicaciones cuantitativas (curvas de calibración) para cada tipo de escoria por separado.

Uno de los métodos para corrección de estos dos efectos (efecto matriz y efecto mineralógico) es por ejemplo verificar antes de la medición, para cada muestra, el ángulo 2θ al que será detectado cada elemento para evitar desvíos e interferencias en el pico espectral [20]. Esto significa entonces que cada elemento será medido en la posición teórica de su línea espectral correspondiente. Este método es muy común en muchos espectrómetros que lo realizan de manera automática.

La precisión de la FRX puede mejorarse entonces con ciertas precauciones en la etapa de muestreo, preparación de muestras y con la ejecución de aplicaciones para corrección de superposición de picos y efecto matriz. Las principales consideraciones para en la etapa de muestreo y preparación de muestras serán mencionadas en ítems posteriores.

5.4.1.3 Análisis Cuantitativo – Método de calibración empírica

Dentro de la FRX, tres tipos de análisis son posibles: cualitativo, semi-cuantitativo y cuantitativo los cuales identifican la presencia de elementos en las muestras. Tanto el cualitativo como el semi-cuantitativo comparan las posiciones (ángulos) donde aparecen los picos en el espectro y su intensidad con bases de datos predeterminadas. Sin embargo, no son análisis muy precisos para la cuantificación pues se basan en referencias internas del equipo de las cuales se desconoce su método de preparación, análisis, etc. Un análisis cuantitativo en cambio permite una mejor aproximación a las proporciones de los componentes presentes como se explicará a continuación.

Existen varios métodos para la creación de aplicaciones cuantitativas. Sin embargo, se utilizó para este proyecto el método de calibración empírica el cual se describe a continuación. La relación entre la concentración y su correspondiente intensidad del rayo X en un componente se denomina curva de calibración. El método que analiza muestras desconocidas a partir de dichas curvas se denomina método de calibración empírica. Para la construcción de las curvas se utilizan patrones o muestras estándar que tienen concentraciones conocidas y contienen un elemento interno en una proporción constante. Se utiliza entonces la relación entre las intensidades del Rayo X y las concentraciones medidas en muestras estándar y en muestras desconocidas [3].

5.4.2 Difracción de Rayos X

Con el mismo principio de generación de rayos X funciona esta técnica. Los rayos son generados en un tubo de la misma manera que para la espectrometría de fluorescencia solo que el ánodo en este caso es generalmente de cobre. La difracción de rayos –x es el principio mediante el cual operan los colimadores en los espectrómetros de FRX y fue descrito anteriormente. Los rayos x incidiendo sobre la muestra a un ángulo Θ se comportarán según la ley de Bragg (ecuación 12).

Esta ley es válida solo para materiales con estructura cristalina. Los rayos interactuarán con la muestra produciendo interferencia constructiva a ciertos ángulos e interferencia destructiva a otros ángulos dependiendo de la distancia interplanar *d* en la estructura cristalina, la longitud de onda y la distancia entre ellos. La figura 14 muestra un esquema general de la difracción de rayos-x en una muestra cristalina. La geometría planar muestra que cuando la distancia ABC es igual a la longitud de onda λ , la distancia DEF será igual 2λ.y la reflexión de todos los planos, a cualquier profundidad ocurrirá en fase produciendo interferencia constructiva llamada *difracción*. a se difractarán a un ángulo Θ igual al de incidencia [30]. La figura 14 muestra un esquema general de la difracción de rayos-x en una muestra cristalina.

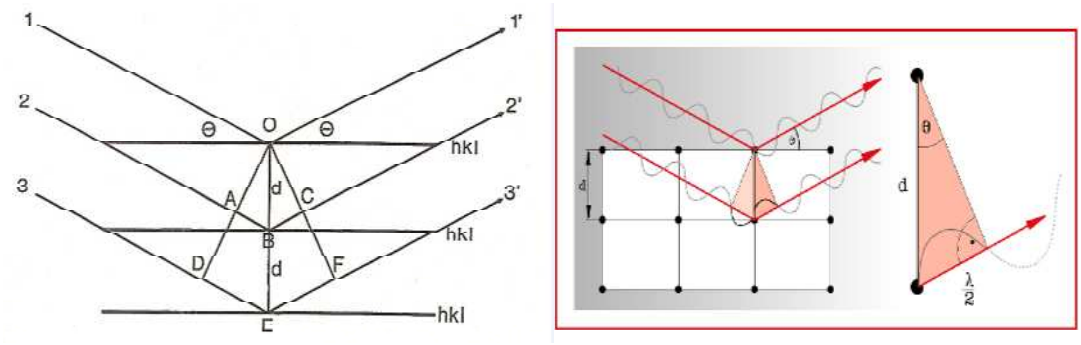


Figura 14. Difracción de rayos X en estructura cristalina [30].

La ley de Bragg funcionará entonces para el triángulo OAB. La distancia ABC, igual a la longitud de onda, puede obtenerse si conoce el ángulo de incidencia *Θ* mediante la relación:

$$ABC = \lambda = 2d_{hkl}sen\theta \qquad (14)$$

El resultado de un análisis por DRX es un patrón de intensidades. Conociendo el ángulo Θ al cual se encuentra el detector, la cantidad de rayos reflejados constructivamente será traducida a una intensidad determinada. Así, dependiendo del ángulo donde ocurre la interferencia constructiva y su longitud de inda, puede determinarse el parámetro d que corresponderá a una fase

determinada. La DRX se usa para identificar y cuantificar la presencia de fases cristalinas en muestras desconocidas a partir de la determinación de parámetros y tipo de red cristalina.

5.4.3 Preparación muestras

Esta es una etapa crítica tanto en la FRX como en la DRX por las siguientes razones:

Los rayos-x penetran solo unas pocas micras [30] por lo cual una heterogeneidad muy significativa a lo largo del espesor aumentaría la incertidumbre de los resultados. La presencia por ejemplo de concentraciones muy elevadas en ciertas regiones ocasionará que la radiación electromagnética sea en gran proporción o en su totalidad generando errores significativos en las mediciones [30].

Gradientes muy altos de distribución de tamaño de polvo y geometría de la muestra influyen en la intensidad de los rayos fluorescentes y la distribución espectral. Dependiendo de la densidad óptica de la muestra, la luz y los rayos incidentes pueden reflejarse de distintas formas favoreciendo o afectando las mediciones [1]. Una heterogeneidad muy significativa de las muestras acentuará también el efecto matriz descrito anteriormente.

Las muestras no siempre pueden ser analizadas en su totalidad. Para el análisis deben prepararse a partir de éstas, muestra más pequeñas que conserven en lo posible todas sus características. En este aspecto, los problemas más frecuentes son la contaminación de las muestras y la aparición de amorfismos, esfuerzos y deformaciones en su estructura por causas como exceso de tiempos de molienda.

Otra de los mayores problemas que se tienen en esta etapa de preparación es la obtención de una muestra representativa de la población de donde fue tomada. Se considera representativa cuando permite replicar en lo posible las características más significativas de la población [25]. En esta fase es importante entonces una recolección aleatoria de muestras en varios momentos de la colada (si es el caso de la fabricación de acero) o del proceso que se esté analizando. Se considera además 200g como la cantidad mínima que debe ser extraída de una población para que la muestra, y por lo tanto el análisis, sea representativa.

6 METODOLOGÍA

En la figura 15 se presenta un esquema de la metodología general del proyecto. Una primera fase consistió en una revisión bibliográfica referente a procesos siderúrgicos, escorias, técnicas de caracterización y estado de las investigaciones a nivel mundial y nacional. Una segunda fase consistió en el diseño del protocolo para caracterización incluyendo las técnicas de DRX y FRX. Dicho protocolo fue validado por expertos de la industria siderúrgica antes de ser implementado. La tercera fase consistió entonces en la implementación del protocolo para análisis de muestras provenientes de siderurgias nacionales. El análisis de los resultados de la caracterización se enfocó principalmente al control del proceso siderúrgico y la evaluación del potencial de las escorias para diversas aplicaciones.

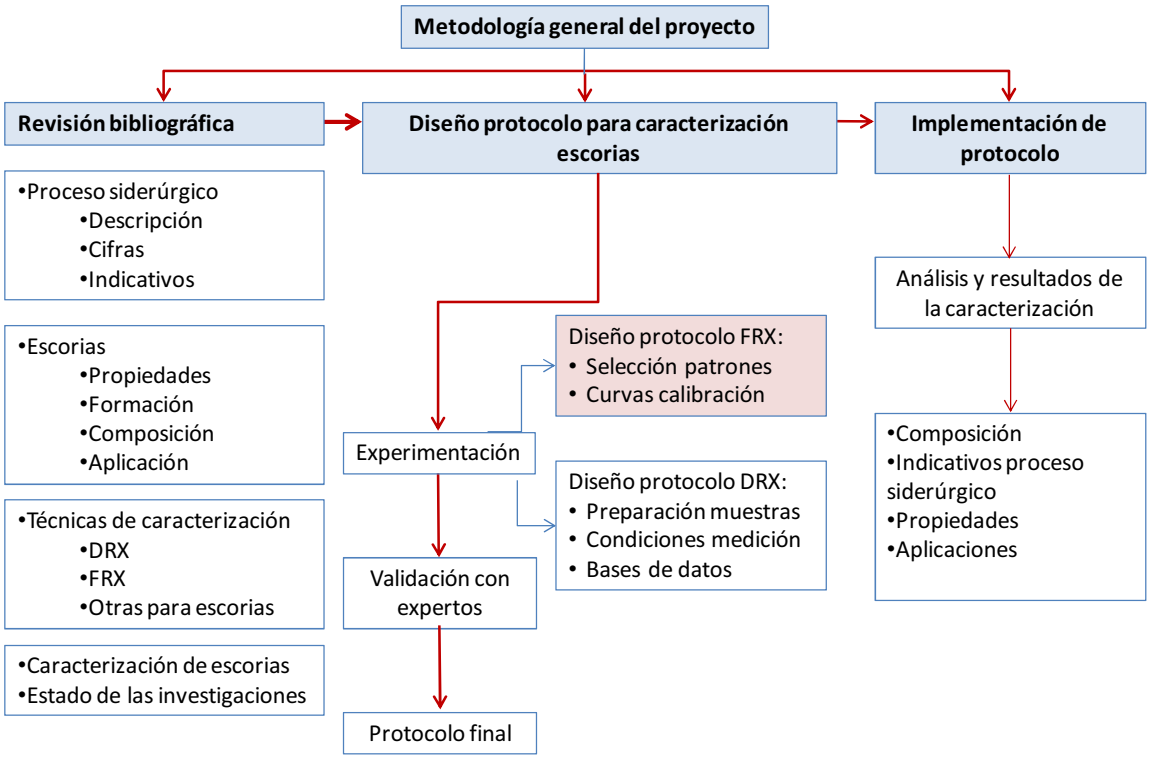


Figura 15. Esquema de la metodología general del proyecto.

El diseño del protocolo, así como su implementación se enfocó en mayor detalle a la técnica de FRX que a la DRX. Las razones fueron principalmente una mayor complejidad en el diseño del protocolo para FRX (por la creación de aplicaciones cuantitativas) y una mayor aplicabilidad de esta técnica a nivel industrial. La FRX permite un análisis elemental preciso, rápido y completo, suficiente para evaluar la productividad, calidad y eficiencia del proceso siderúrgico. Por otro lado,

la DRX es menos utilizada para control de procesos y se emplea más en el campo de la reutilización de escorias. Dado que permite identificar las diversas fases que forman los elementos, en comparación con la FRX permite un mejor entendimiento de las propiedades físicas y mecánicas de la escoria y por tanto de sus aplicaciones.

Luego de tener un primer acercamiento a la metodología general seguida en la realización del proyecto, se describe a continuación, de forma más detallada, la metodología para el diseño del protocolo. Se presentan cada uno de los procedimientos y equipos utilizados para este fin. Por otro lado, la implementación del protocolo caracterización de muestras desconocidas será presentada en el análisis de resultados. Se presentan cada uno de los procedimientos y equipos utilizados para este fin.

6.1 EQUIPOS UTILIZADOS

6.1.1 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, Rigaku ZSX Primus

A continuación se presentan las especificaciones y características del espectrómetro Rigaku ZSX Primus [3]:

Rango de detección elemental: Na –U

Tubo de Rayos X de 4KW, ánodo de Rh con rotación independiente de ejes theta y 2theta.

Tipo secuencial: dos detectores montados sobre un goniómetro que permite barrido para medición de intensidades de diferentes longitudes de onda con un mismo cristal.

Filtros primarios de Al, Cu, Ti y Zr para corrección de interferencias.

Intercambiador de cristales para 10 posiciones. Incluye cuatro cristales: PET (Al-Si), RX25 (O-Mg), LiF 220 y Ge. Para cada uno de los elementos a analizar, las posibilidades de selección de cristales son las siguientes:

Tabla 5. Cristales para detección de elementos con determinadas líneas.

Elemento	Ca	Si	Al	Cr		P	Ti	Fe		Mg	Mn		S
Cristal	Lif220	PET	PET	LiF	RX25	GE	LiF	LiF	RX25	RX25	LiF	RX25	GE
Línea	$K\alpha_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_1$	$L\alpha_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_1, L\alpha_1$	$K\alpha_1$	$L\alpha_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_1$	$L\alpha_1$	$K\alpha_1$

Línea espectral e intensidad del rayo (KA, KB1, LA, etc.)

Aplicación para corrección de efecto matriz

6.1.2 **Difractómetro de Rayos X, Rigaku Ultima III**

A continuación se presentan las especificaciones y características del difractómetro Ultima III:

Tubo de rayos-x de 2.2 kW x con ánodo de Cu

Generador de rayos-X de 3kW, 60 kV máx. y 60 mA Max.,

Detector de punto tipo contador de centelleo.

Aplicación para análisis en áreas pequeñas: platina X-Y-Z automática con monitoreo por video para mediciones en áreas muy pequeñas, para identificación de fases y mapeo X-Y.

Small Angle X-Ray Scattering: sus aplicaciones incluyen distribución de tamaño de poros o nano partículas de soluciones, sólidos y películas delgadas; espaciamientos camelares en polímeros, análisis de puntos de redes superpuestas.

6.2 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

En el caso de esta técnica, el análisis elemental consiste en la cuantificación de 10 componentes que constituyen típicamente a las escorias de la fabricación de acero: Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, P_2O_5, TiO_2, S, Fe_xO_y, MgO, MnO y CaO. Aunque el análisis puede realizarse de forma cualitativa, semi-cuantitativa o cuantitativa, en este proyecto se realizó de forma cuantitativa por lo que el protocolo está centrado en un primer momento en la creación de esta aplicación. Incluye los procedimientos referentes a preparación de muestras, construcción y refinamiento de curvas de calibración. La figura 16 muestras la metodología general para el diseño de este primer protocolo.

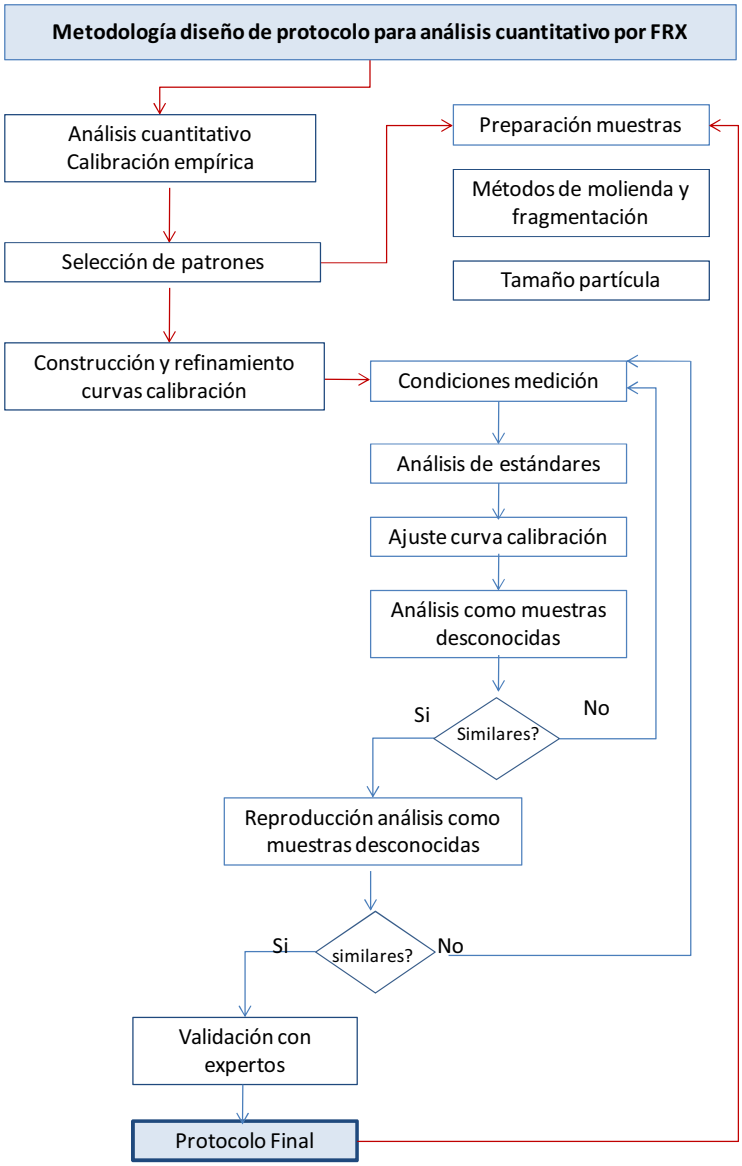


Figura 16. Metodología para diseño de protocolo para caracterización cuantitativa con FRX.

6.2.1 Selección de patrones

Tal como se indica en el esquema anterior, el primer procedimiento para un análisis cuantitativo por el método de calibración empírica es la selección de patrones (muestras estándar). De éstos dependerá la construcción de curvas de calibración así como el método de preparación de muestras ya que estas deben tener las mismas características que los patrones.

Dado que las muestras de escoria en todos los casos deben ser pulverizadas para su manipulación o en algunos casos se encuentran ya en polvo por características de desintegración (escoria

blanca), los patrones para este tipo de material se encuentran comercialmente en polvo. Una primera selección que se realizó fue su composición. Dependiendo de la composición típica de las escorias que se esperaba encontrar en las muestras se seleccionaron los patrones de tal manera que cubrieran un rango por encima y por debajo de los límites superior e inferior de composición. El rango en el que debía variar la composición de cada componente se seleccionó a partir de las composiciones típicas de escorias encontradas en la revisión bibliográfica y presentadas en las tablas 1 y 2

Luego de su composición, el siguiente procedimiento de selección es el método de preparación. Aunque los patrones se encuentran en polvo, a partir de éste es posible prepararlo de tres formas p: polvos sueltos dentro de recipientes estándar, pastillas compactadas o perlas fundidas. La figura 17 muestra un esquema general de los métodos de preparación de muestras en polvo y la figura 18la preparación en polvos sueltos (A,B) y pastillas prensadas (C).

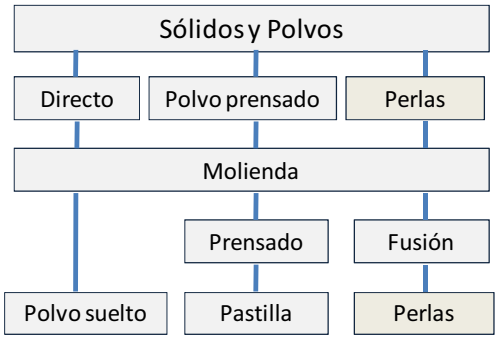


Figura 17. Métodos de preparación de muestras a partir de polvos [10].

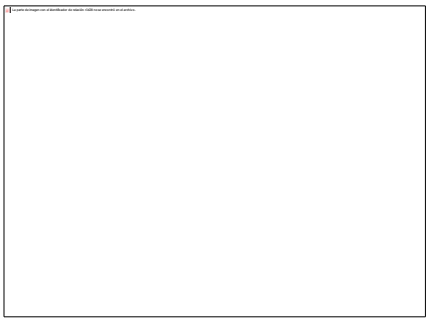


Figura 18. Métodos de preparación de muestras en polvo para FRX. A),B) Preparación como polvos sueltos dentro de recipientes estándar con película de poliéster. C) Preparación como pastilla prensada.

De esta selección va a depender posteriormente la preparación de muestras ya que éstas deben encontrarse siempre en la misma presentación que los estándares utilizados para que el método cuantitativo sea válido. Para el proyecto se utilizaron 10 patrones en polvo suelto dentro de

recipientes estándar suministrados de manera temporal por los laboratorios de FRX de Gerdau-AZA (Chile) y corresponden a ejemplares marca Brammer.

6.2.2 Preparación de muestras

Una vez seleccionada la presentación de los patrones a utilizar, se sabe la forma como deben prepararse las muestras. Sin embargo, independientemente de dicha selección, debe realizarse siempre un procedimiento general de obtención de polvos y homogenización de tamaño y distribución de partícula en las muestras.

Se deben procurar siempre muestras con un alto grado de homogeneidad en cuanto a concentración, distribución de elementos presentes y tamaño de partícula. Para esto se consideraron primero factores como el método de obtención de polvos y el tamaño de partícula.

Obtención de Polvos

Dada las características de dureza de las escorias, durante el proceso de molienda pueden desprenderse fragmentos de material de los molinos contaminando las muestras. Por esta razón, la obtención de polvos se realizó de tres formas diferentes con el fin de evaluar cuál generaba una contaminación menor:

Trituración con martillo. Para se reducir el riesgo de contaminación fue necesario proteger las muestras con materiales que no contuvieran los elementos a cuantificar.
Molienda en molino vibratorio marca CMT, modelo Ti-100. Dado que éste está fabricado en acero inoxidable, se evaluó el grado de contaminación a partir del contenido de FeO en las muestras.
Molienda en molino de alúmina. Se evaluó el grado de contaminación a partir del contenido de Al2O3 en las muestras.

Tamaño de partícula

Con el fin de evaluar la influencia del tamaño de polvo en la caracterización por FRX, se realizó un proceso de tamizado con mallas estandarizadas para análisis de partículas No. 16 (1.18mm), 40 (425 µm), 70 (212 µm) Y 100 (150 µm). En todos los casos los polvos fueron obtenidos en el molino vibratorio de acero inoxidable. Se realizaron mediciones con el material como polvo suelto dentro de los recipientes estandarizados para los tres tamaños y se compararon los resultados.

6.2.3 Construcción y refinamiento de curvas de calibración.

Para el análisis cuantitativo se utilizó el método de calibración empírica para el cual se requiere la construcción previa de curvas de calibración. Dichas curvas se realizaron siguiendo el procedimiento de construcción y refinamiento presentado en la figura 16.

Condiciones de medición

El primer paso consiste en la selección de las condiciones de medición para cada elemento. Las condiciones controladas fueron las siguientes:

Línea espectral e intensidad del rayo (KA, KB1, LA, etc.)
Cristal (PET, RX25 Lif 200, Ge)

Como se mencionó en la teoría de la FRX, la incidencia de un rayo x en un átomo genera la emisión de rayos secundarios de diferentes tipos (K,L y M) e intensidades. Según el rayo fluorescente que quiera utilizarse para el análisis, con cada cristal se tiene un ángulo específico al cual es posible la detección y cuantificación de un elemento. En la práctica, hay elementos cuyos ángulos de detección (ángulos a los cuales se presentarán los picos espectrales) están muy cerca y pueden generar solapamiento e interferencia de picos. Aunque a veces esto es imposible de evitar ya que no todos los elementos y líneas espectrales pueden medirse con todos los cristales, hay elementos como el Fe que pueden cuantificarse en el espectrómetro con más de una línea espectral y más de un cristal, tal como se muestra en la tabla 5. En estas ocasiones, una selección adecuada de un cristal y línea espectral para el análisis de un elemento puede corregir o atenuar errores de medición.

Por lo general, debe procurarse siempre analizar los elementos a partir de las líneas KA y KB por ser las de mayor intensidad. Otras condiciones controladas fueron:

Tiempo de análisis.
Tipo de medición (empírica, balanceo, ajustada).
Voltaje tubo rayos x
Número de patrones empleados
Aplicación para corrección de efecto matriz.

Esta última condición se refiere a la implementación de una aplicación para corrección del efecto matriz y el efecto mineralógico. Antes del análisis de los patrones se realiza un procedimiento donde el equipo automáticamente verifica, para cada muestra, el ángulo 2θ al que será detectado cada elemento para evitar desvíos e interferencias en el pico espectral. Esto significa entonces que

cada elemento será medido en la posición teórica de su línea espectral correspondiente lo que además optimiza el tiempo de análisis. Esta aplicación se utilizó solo en algunas curvas para comprobar que efecto tenía y de qué forma mejoraba la precisión de las mediciones.

Ajuste de curvas de calibración.

Luego de seleccionadas estas condiciones, se introducen en el equipo las composiciones certificadas para cada patrón y se analizan como muestras estándar. A este le sigue un procedimiento de ajuste manual de las curvas creadas. Teniendo en cuenta que una curva de calibración es una relación entre intensidad del rayo fluorescente y concentración, existe una para cada componente en donde cada punto corresponde a un patrón. De esta manera, se tienen en la curva tantos puntos como patrones utilizados.

Sin embargo, teniendo en cuenta factores como el efecto matriz, solapamiento de picos, etc descritos antes, no todos los patrones permiten generar una relación lineal de intensidad-concentración Por esta razón se deben seleccionar manualmente los punto que mejor se acerquen a una relación linealmente proporcional y descartar los otros de la aplicación. Se debe tener en este paso especial cuidado de dejar siempre puntos que cubran el rango de composición requerido para las escorias La figura 19 muestra una gráfica de calibración empírica para el FeO donde fueron seleccionados los puntos que mejor correlación lineal presentaban.

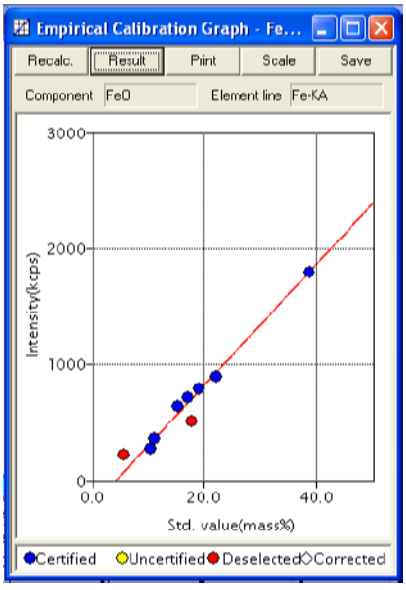


Figura 19. Gráfica de calibración empírica para el FeO.

Análisis de estándares como muestras desconocidas

Luego de su construcción, se evaluó la exactitud y calidad de la curvas. Se analizaron en cada ciclo los patrones asumiéndolos como muestras con composición desconocida y no como estándares. Se compararon las composiciones medidas por el equipo con las certificadas para los patrones en cada componente. Solo cuando se obtuvo una composición similar para todos los elementos se dio por terminado el ciclo de refinamiento. En los casos donde el porcentaje en masa de alguno de los elementos resultaba muy diferente al certificado se inició nuevamente el ciclo desde la selección de condiciones. El procedimiento de refinamiento se realizó entonces de forma iterativa hasta lograr la construcción de una curva que generara una alta similitud para todos los elementos.

Luego de obtener esta curva, se realizaron con ella mediciones de muestras aleatorias de escorias. Se analizó cada muestra alrededor de cinco veces para comprobar que el equipo generaba resultados similares con y dentro del rango establecido para cada tipo de escorias. Además, para justificar la construcción de la aplicación cuantitativa, se analizaron las mismas muestras de forma semi-cuantitativa y se compararon los resultados. Por último, se compararon los resultados con los obtenidos mediante análisis por vía húmeda y FRX en laboratorios externos a la Universidad.

6.3 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En el caso de esta técnica, el protocolo abarca menos detalles que el de FRX. Incluye los procedimientos referentes a preparación de muestras, selección de fases a identificar y cuantificar, selección de ángulos de barrido, tiempos de análisis y bases de datos. En la figura 20 se presenta la metodología general para una caracterización con DRX .

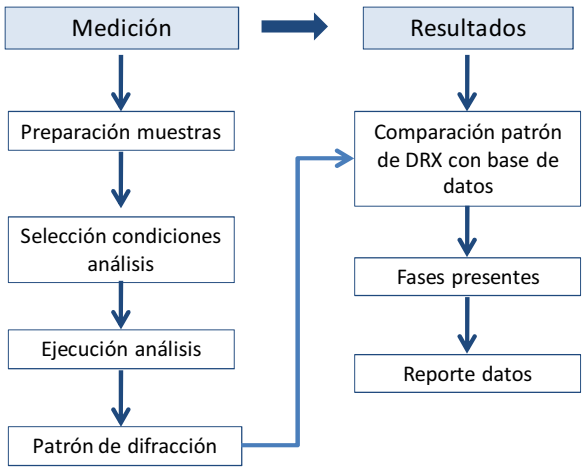


Figura 20. Metodología general para caracterización por DRX

La gráfica anterior muestra los pasos para un análisis competo por DRX. Sin embargo, de todos estos procedimientos, solo se incluyen dentro del diseño del protocolo la preparación de muestras, la selección de condiciones de análisis y la comparación del patrón de difracción con las bases de datos. A continuación se describen cada uno de estos como pasos en el diseño del protocolo.

6.3.1 Preparación de muestras

Se realizó de la misma manera que para el análisis con FRX. Se obtuvieron polvos primero por medio de molienda mecánica y luego se realizó un proceso de homogenización de tamaño de partícula en tamices estandarizados. El montaje sin embargo es diferente al de la FRX. En este caso ya no se preparan los polvos dentro de recipientes, como perlas o como pastillas prensadas sino como polvos sueltos sobre un porta-muestras estándar para el DRX. Los polvos se distribuyeron de manera uniforma sobre el porta-muestras hasta formar una superficie de análisis plana.

6.3.2 Selección de condiciones de análisis

Ángulos de barrido

El análisis en el difractómetro puede ser optimizado en cuanto a tiempo y precisión si se restringe el ángulo de barrido a aquellos valores donde se encuentran las fases de interés. De esta manera puede realizarse una medición más localizada únicamente en los ángulos requeridos evitando que el equipo realice el barrido en ángulos innecesarios demandando más tiempo. Luego de seleccionar las fases a cuantificar, se realizaron mediciones en algunas muestras con el fin de encontrar los ángulos de interés.

Tiempo de análisis

Este se determina a partir del paso seleccionado para la medición. El paso es una especie de frecuencia de muestreo pues consiste en los grados (°) que barre el detector por segundo. Dependiendo entonces de qué tan pequeño sea el paso, el análisis se hará con mayor o menor precisión pues se detectará menor ruido. Se probaron varios pasos (°/s) para comparar precisión y ruido.

Otro factor que influye en el tiempo de análisis es la medición escalonada. Esta consiste en mantener el rayo a un ángulo determinado durante unos segundos antes de avanzar al siguiente ángulo. Se probaron también mediciones variando esta condición. Luego de seleccionadas estas dos condiciones se ejecutó el análisis para comparar resultados.

6.3.3 Comparación del patrón de difracción con bases de datos

Una vez terminado el análisis en el difractómetro, el resultado es un patrón de difracción (intensidad vs. ángulos de barrido). El siguiente paso es una comparación con las bases de datos (que realiza automáticamente el equipo) para identificar a qué fases corresponden los picos detectados. Sin embargo, para optimizar este proceso se realizó un procedimiento que consistió en limitar la búsqueda de fases. De no realizar este proceso, el equipo comparará el patrón con muchas fases que muy posiblemente no estén en la muestra o estén en cantidades insignificantes. Al limitar las posibilidades de búsqueda a un grupo determinado de compuestos que generalmente deberían presentarse, se optimizó el tiempo de análisis.

No todos los compuestos químicos presentes en las escorias contienen información relevante acerca de éstas y del proceso siderúrgico. Por esta razón se seleccionaron primero las fases relevantes para el análisis y éstas fueron las que se indicaron en el equipo para la comparación del patrón de difracción.

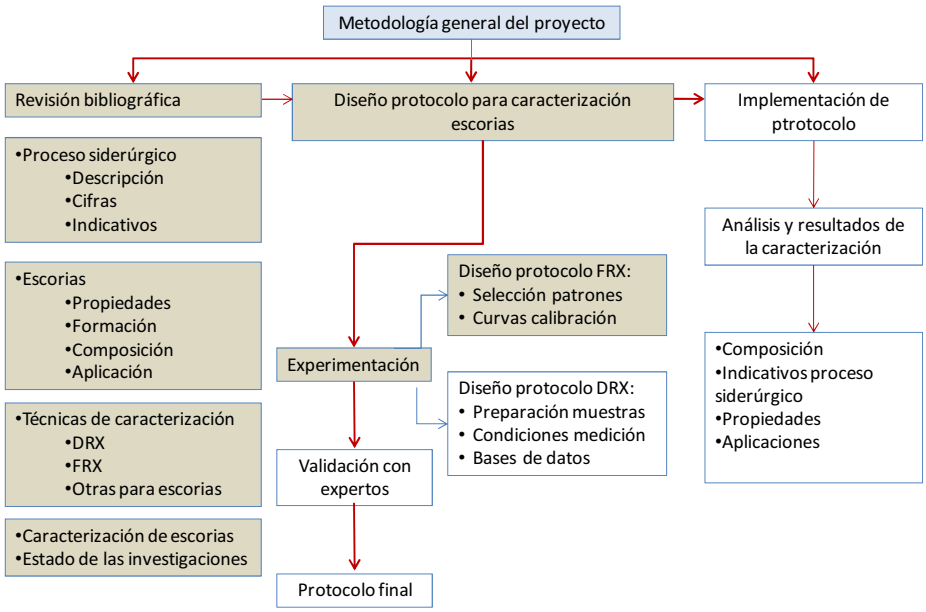
6.4 PROTOCOLO FINAL

Antes de la implementación de protocolos, se validaron los protocolos con expertos industriales quienes aprobaron y sugirieron soluciones y alternativas para el diseño. El resultado fue entones un solo protocolo que incluyera tanto la FRX como la DRX. Éste se realizó a partir de un análisis previo de cómo debían complementarse las dos técnicas para una adecuada caracterización. Se determinaron aspectos como cuál debía realizarse primero, que información de una técnica podía usarse en la otra, etc. El siguiente paso, continuando con la metodología propuesta en la figura 16 es la implementación del protocolo para la caracterización y análisis de muestras desconocidas. Estos procedimientos serán presentados en el siguiente capítulo dentro del análisis de resultados.

7 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para cada procedimiento planteado en la metodología. Se retomará la figura 16 a lo largo de toda la sección para indicar el seguimiento de estos procedimientos y evidenciar la forma como se siguió la metodología propuesta. La figura 21 muestra señalados los procedimientos que ya se han realizado y aquel que va a empezar a describirse a continuación.

Figura 21. Seguimiento de la metodología propuesta. Se señalan los procedimientos que ya han sido llevados a cabo y la fase del proyecto que se está presentando.



7.1 DISEÑO DE PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON FRX

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada procedimiento seguido en el diseño del protocolo final para FRX. Durante este proceso se retomará la figura 17 para indicar el seguimiento de los pasos propuestos en la metodología. La figura 22 muestra la secuencia de pasos para el diseño de este protocolo e indica la fase de la cual se están presentando resultados.

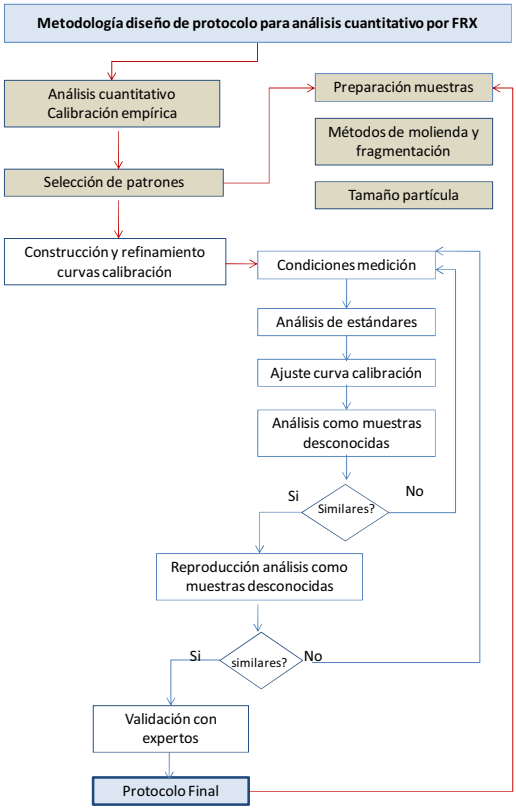


Figura 22. Seguimiento de la metodología propuesta para diseño de protocolo FRX. Se señalan los procedimientos que ya han sido llevados a cabo y la fase que se está presentando

7.1.1 Selección de patrones

La selección de patrones se vio limitada ya que éstos fueron suministrados de manera temporal por los laboratorios de FRX de Gerdau-AZA (Chile). Corresponden a ejemplares marca Brammer Tal como se planteó en la metodología es importante verificar primero que los patrones cubran el rango de composición requerido para todos los componentes. Según los valores establecidos en las tablas 1 y 2 para la composición de escorias, se comprobó que los patrones cubrieran este rango. La tabla 6 muestra los resultados de dicha comparación comprobando que los patrones suministrados si eran los adecuados en este sentido.

Tabla 6. Comparación de composición química de patrones y escorias para comprobar que los patrones utilizados cumplen el rango requerido. Composiciones de escoria tomadas de [5,7,4,13]

Componente	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	P_2O_5	Fe_{total}
Patrones	9.8-51.6	5.5-28.1	0.6-10.2	1-16.7	2-9.3	0.01-17.6	15-60

Escoria HEA	25-35	10-15	4-7	5-15	< 6	<1.5	25-29
Escoria HC	50-55	12-20	4-18	7-12	0.3-1	<0.1	-----

Se puede comprobar entonces que la composición química de los patrones cubre el rango requerido para todos los elementos. Con respecto al segundo aspecto de selección de patrones, la decisión sobre el método de preparación que se emplearía para la construcción de curvas estuvo limitada también. Se utilizaron polvos sueltos en recipientes con película de poliéster por ser estas las condiciones en las que se recibieron.

7.1.2 Preparación de muestras

Dado que las muestras a analizar deben replicar la presentación de los patrones, éstas fueron preparadas en todos los casos como polvos sueltos dentro de recipientes estándar adquiridos con el espectrómetro. Se evaluó primero la influencia del tamaño de partícula y el método de obtención de polvos.

Tamaño de partícula

Para evaluar la influencia del tamaño de polvo se utilizaron muestras molidas en el molino vibratorio Ti-100 y tamizadas en mallas No. 16 (1180 µm), 40 (425 µm), 70 (212 µm) Y 100 (150 µm). Para lograr la obtención en el molino de los polvos más gruesos (1.18mm, malla 16) se empleó un tiempo de molienda de 5 segundos. Para el resto de tamaños el tiempo fue de aproximadamente 50 segundos. Las tablas 7-9 muestran los resultados obtenidos para tres muestras de escoria negra analizadas con diferentes tamaños de partícula. Se prepararon para cada tamaño dos especímenes obtenidos de la misma muestra.

Tabla 7. Análisis de muestra de escoria negra 895 para diferentes tamaños de partícula.

Muestra 895-Composición %Wt

Tamaño (µm)	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
1180	12,54	4,20	0,90	33,34	4,82	5,12	0,61	0,09	0,45	27,98
1180	12,23	3,98	0,79	33,67	4,68	5,24	0,59	0,09	0,41	28,10
425	12,34	4,10	0,84	33,17	4,74	5,13	0,55	0,09	0,41	27,24
425	12,56	3,89	0,86	34,28	4,78	5,20	0,58	0,08	0,42	28,05
212	12,76	4,12	0,85	33,98	4,76	5,31	0,57	0,08	0,47	28,23
212	12,53	4,08	0,86	34,01	4,84	5,15	0,56	0,09	0,43	27,89
150	12,37	3,92	0,88	33,86	4,69	5,21	0,60	0,10	0,40	28,12
150	12,63	3,97	0,79	34,10	4,75	5,15	0,57	0,09	0,45	27,96
Promedio	12,50	4,03	0,85	33,80	4,76	5,19	0,58	0,09	0,43	27,95
D.E	0,17	0,11	0,04	0,38	0,06	0,06	0,02	0,01	0,02	0,30

Tabla 8. Análisis de muestra de escoria negra 2033-A para diferentes tamaños de partícula.

Muestra 2033A-Composición %Wt

Tamaño (µm)	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
1180	14,55	7,73	0,97	35,18	4,82	4,33	0,40	0,085	0,383	27,88
1180	14,69	7,92	0,97	35,39	4,78	4,34	0,41	0,086	0,384	28,21
425	14,92	7,50	0,95	34,99	4,77	4,28	0,41	0,082	0,378	27,36
425	15,22	7,75	0,97	35,64	4,76	4,34	0,42	0,084	0,383	27,58
212	14,71	7,64	1,00	34,98	4,77	4,36	0,42	0,086	0,382	27,04
212	14,56	7,72	0,99	34,01	4,82	4,31	0,39	0,085	0,369	27,52
150	14,98	7,57	0,98	35,12	4,77	4,32	0,41	0,091	0,373	28,12
150	14,86	7,87	0,97	34,10	4,81	4,29	0,42	0,087	0,383	27,96
Promedio	14,81	7,71	0,97	34,93	4,79	4,32	0,41	0,086	0,379	27,71
D.E	0,23	0,14	0,02	0,58	0,02	0,03	0,01	0,003	0,006	0,40

Tabla 9. Análisis de muestra de escoria negra 2034B para diferentes tamaños de partícula.

Muestra 2034B-Composición %Wt

Tamaño (µm)	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
1180	20,12	8,01	0,231	37,97	5,32	4,53	0,046	0,25	0,47	7,82
1180	20,38	8,16	0,222	38,74	5,30	4,50	0,046	0,25	0,47	7,72
425	21,43	8,60	0,229	40,25	5,34	4,62	0,051	0,27	0,48	7,86
425	21,28	8,57	0,231	39,12	5,41	4,71	0,052	0,27	0,46	7,87
212	21,34	8,62	0,228	38,87	5,39	4,68	0,047	0,26	0,46	7,79
212	20,87	8,43	0,227	37,98	5,44	4,55	0,045	0,26	0,47	7,80
150	20,91	8,21	0,231	39,01	5,32	4,66	0,051	0,25	0,45	7,82
150	21,12	8,39	0,241	37,88	5,38	4,59	0,046	0,27	0,48	7,84
Promedio	20,93	8,37	0,236	38,73	5,36	4,61	0,048	0,26	0,47	7,82
D.E	0,47	0,23	0,005	0,79	0,05	0,08	0,003	0,01	0,01	0,05

Para tamaños de polvo entre 1.18mm (malla 16) y 150 µm (malla 100) se observa en todos los casos una desviación estándar menor a 0,8 µm para todos los componentes por lo que se puede concluir que el análisis elemental es independiente del tamaño de polvo para este rango. Este resultado es relevante para el análisis de escorias pues no todos los métodos de obtención permiten generar los mismos tamaños de polvo. Si se hubiera comprobado que el tamaño (en el rango evaluado) alteraba las mediciones podría por ejemplo haberse descartado alguno de los métodos de obtención que no generara el tamaño adecuado.

Hay protocolos para FRX y DRX que sugieren un tamaño ideal de partícula para el análisis alrededor de 40 µm. Se establece que este tamaño reduce significativamente el efecto mineralógico y proporciona una homogeneidad muy buena en cuanto a la distribución de concentraciones. Sin embargo, partículas de este tamaño son muy difíciles de manipular ya que se aglomeran con mucha facilidad y se adhieren a las paredes de los molinos y los tamices. Deben obtenerse entonces por métodos más especializados de molienda que incluyan lubricantes y procesos de secado [31]. Por esta razón, no se evaluaron dichos tamaños en este proyecto.

Obtención de Polvos

Se realizó primero un análisis cuantitativo con una muestra seleccionada aleatoriamente (muestra 2032B). Esta se pulverizó de las tres formas propuestas y en todos los casos se preparó dentro de recipientes estándar como polvo suelto. La figura 23 muestra la forma como se solidifica la escoria del HEA (izquierda) y la forma en la que resulta luego de la molienda mecánica (derecha). Este procedimiento de pulverización debe realizarse sobre todo para las muestra de escoria negra pues la escoria blanca generalmente se desintegra durante en enfriamiento. Sin embargo, aún cuando ésta se reciba en polvo es conveniente someterla a molienda mecánica para pulverizar fragmetneos más duros que quedan en ella.



Figura 23. Muestra de escoria negra. Forma como se solidifica naturalmente (izquierda) y pulverizada luego de molienda mecánica en molino vibratorio (derecha).

Por el método del martillo se prepararon dos especímenes con tamaño de partícula de 1.18mm (malla No.16). Por el método del molino vibratorio se prepararon dos especímenes también, con un tamaño de 425 µm (malla No. 40) y con el molino de alúmina se preparó solo uno (425 µm) dada la dificultad de fragmentación presentada. La tabla 10 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 10. Composición (%Wt) de la muestra 2032B evaluada para diferentes métodos de obtención.

Método Obtención	Especímen	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
Martillo	1	18,05	5,14	0,53	27,46	5,07	7,24	0,16	0,23	0,41	11,30
Martillo	2	18,82	5,36	0,56	28,99	5,08	7,72	0,16	0,24	0,42	11,74
Molino Alúmina	3	23,37	11,36	0,66	38,43	5,12	9,65	0,21	0,27	0,50	12,01
Molino Vibratorio	4	22,27	6,39	0,67	38,02	5,05	9,62	0,20	0,28	0,49	11,69
Molino Vibratorio	5	22,69	6,51	0,67	38,55	5,06	9,71	0,20	0,29	0,49	11,75

Se observa un contenido superior de SiO_2, Cr_2O_3,CaO y MnO en las muestras pulverizadas con los molinos que en las trituradas con el martillo. Además, siguiendo el objetivo principal del anális que era evaluar el contenido de Al_2O_3 en el especímen 3 y el contenido de FeO en los muestras

especímenes 4 y 5 en comparación con aquellos triturados con martillo, se oservó una evidente contaminación de las muestras.

Se observa que efectivamente el contenido de alúmina es muy superior en la muestra 3 (más del doble) lo que lleva a concluir que dicho método de obtención de polvos no es el adecuado. Aunque deberían haberse realizado más pruebas con el molino de alúmina para comprobar esta afirmación, en este caso se consideró suficiente una sola ya que incluso a simple vista, com se muestra en la figura 24, puede evidenciarse un desgaste del molino por remoción de material y adhesión del polvo metálico a los cilindros de alúmina.



Figura 24. Desgaste de los cilindros de alúmina por molienda de muestras de escoria. Se evidencia adhesión de partículas de polvo metálico y remoción de alúmina.

En cuanto al contenido de FeO en las muestras 4 y 5, este primer análisis no arrojó resultados confiables para concluir por lo que fue necesario realizar más pruebas, esta vez comparando el método del martillo y el molino vibratorio por haberse descartado ya el molino de alúmina. Los resultados se muestran en las tablas 11-14 para cuatro muestras de escoria.

Tabla 11. Análisis de muestra de escoria 2032B para diferentes métodos de obtención de polvo.

Muestra 2032B											
Método Obtención	**Especímen**	**SiO2**	**Al2O3**	**Cr2O3**	**CaO**	**MgO**	**MnO**	**P2O5**	**S**	**TiO2**	**FeO**
Martillo	1	18,05	5,14	0,53	27,46	5,07	7,24	0,16	0,23	0,41	11,30
Martillo	2	18,82	5,36	0,56	28,99	5,08	7,72	0,16	0,24	0,42	11,74
Molino Vibratorio	4	22,27	6,39	0,67	38,02	5,05	9,62	0,20	0,28	0,49	11,69
Molino Vibratorio	5	22,69	6,51	0,67	38,55	5,06	9,71	0,20	0,29	0,49	11,75

Tabla 12. Análisis de muestra de escoria 2032A para diferentes métodos de obtención de polvo.

Muestra 2032A											
Método Obtención	**Especímen**	**SiO2**	**Al2O3**	**Cr2O3**	**CaO**	**MgO**	**MnO**	**P2O5**	**S**	**TiO2**	**FeO**
Martillo	1	13,79	4,51	1,46	28,61	4,62	3,89	0,29	0,10	0,39	30,02
Martillo	2	13,86	4,47	1,47	28,79	4,64	3,90	0,29	0,10	0,39	29,82
Molino Vibratorio	3	14,45	4,97	1,55	31,82	4,71	3,85	0,32	0,10	0,41	32,30
Molino Vibratorio	4	14,56	4,97	1,57	32,43	4,73	3,91	0,33	0,11	0,42	32,51

Tabla 13. Análisis de muestra de escoria 895 para diferentes métodos de obtención de polvo.

Muestra 895											
Método Obtención	**Especímen**	**SiO2**	**Al2O3**	**Cr2O3**	**CaO**	**MgO**	**MnO**	**P2O5**	**S**	**TiO2**	**FeO**
Martillo	1	11,53	3,76	0,71	23,00	4,74	4,12	0,40	0,10	0,39	28,78
Molino Vibratorio	2	12,34	4,10	0,84	33,17	4,74	5,13	0,55	0,09	0,41	27,24
Molino Vibratorio	3	12,56	3,89	0,86	34,28	4,78	5,20	0,58	0,08	0,42	28,045

Tabla 14. Análisis de muestra de escoria 903 para diferentes métodos de obtención de polvo.

Muestra 903											
Método Obtención	**Especímen**	**SiO2**	**Al2O3**	**Cr2O3**	**CaO**	**MgO**	**MnO**	**P2O5**	**S**	**TiO2**	**FeO**
Martillo	1	11,92	4,81	1,24	24,89	4,56	4,12	0,40	0,08	0,39	33,72
Molino Vibratorio	2	13,91	5,67	1,40	31,01	4,65	3,70	0,38	0,10	0,42	35,43
Molino Vibratorio	3	13,02	4,99	1,37	30,18	4,67	4,05	0,35	0,09	0,41	34,80

Antes de evaluar el contenido de FeO, se consideró el aumento de CaO en las muestras provenientes del molino. Este incremento sin embargo no puede explicarse a partir de la remoción de material del molino ya que no es coherente con el material del que está hecho. Este incremento en el contenido de CaO puede deberse posiblemente a humedad o contaminación con residuos de muestras previamente molidas en este molino.

Evaluando ahora el contenido de FeO se observa que efectivamente hay un aumento en las muestras 2032-A y 903. Este aumento resultó ser constante (aproximadamente 2%) y se detectó además a simple vista a partir del desgaste del molino que se evidencia en la figura 23. Se puede decir entonces que sí se produce contaminación de las muestras durante la molienda por remoción de material.



Figura 25. Evidencia de la contaminación que genera el molino vibratorio de acero en las muestras por desgaste.

No se obtuvieron los mismos resultados para las muestras 895 y 2032B. Como se señala en las tablas, no hubo incremento de FeO ni rastros de remoción de material en el molino. De esto puede deducirse que no todas las muestras recibidas tienen las mismas propiedades física y mecánicas y por lo tanto no todas alcanzan a remover material del molino contaminándose. Por esta misma razón quedan también, en algunas ocasiones, fragmentos de escoria sin pulverizar luego de la molienda reduciendo la homogeneidad de la muestra. Esto se interpreta como una

nueva fuente de error en los resultados futuro. El el hecho de ser más duros estos fragmentos puede significar una composición o concetración diferente al resto de la muestra que no será tenida en cuenta en el análisis. La figura 26 presenta diferentes muestras de escoria negra y escoria blanca donde se evidencia incluso a simple vista que no todas tienen las mismas propiedades. La escoria blanca por ejemplo se desintegra pr lo general durante la solidificación. Sin embargo, hay ocasiones como en la figura 26-C) donde se solidifica sin desintegrarse por contener posiblemente menores canitidades de SiO_2 y mayores de FeO. Por otro lado, la escoria negra no se desintegra pero en ocasiones se solidifica con formas irregulares porosas (Figura 26-A) y con superficies más lisas y alargadas (figura 26-B).



Figura 26. Muestras de escorias con diferentes propiedades y composición reflejadas en su aspecto físico. A) Escoria negra "porosa" B) Escoria negra "lisa" C) Escoria blanca no desintegrada.

Esto mismo ocurre con el método del martillo que además es más complejo pues implica mayores tiempos y protecciónde las muestra con otro material. Se puede decir entonces que el proceso de obtención de polvos a partir de muestras de escoria no es adecuado con ninguno de los métodos propuestos. Este proceso puede ser optimizado en molinos vibratorios con tambores de algún otro material más duro y resistente al desgaste como carburo de tungsteno WC. En este caso se grantizaría la pulverización de todos los fragementos independientemente de la dureza de las muestras, se lograrían disminuir los casos de remoción de material y no se icrementaría el contenido de FeO.

Método de preparación de muestras

Replicando la presentación de los patrones utilizados, se montaron las muestras en recipientes estándar con película de poliéster. Se procuró siempre introducir la misma cantidad de polvo, aproximadamente 15 g que era lo que contenían en promedio los patrones.

Se encontraron varios problemas con este tipo de preparación debidos a la película polimérica. Uno de ellos fue la degradación y ruptura de la película luego de varias mediciones que puede evidenciarse en la figura 27. Dado que en cada análisis se generan esfuerzos sobre la película durante la generación de vacío y los rayos x la atraviesan todo el tiempo, ésta de degrada cuando se exceden aproximadamente 4 análisis. Una ruptura de las películas implica por un lado desperdicio de material (crítico cuando se trata de los patrones) y además contamina el equipo pues queda depositado en el interior. Los residuos que quedan deben limpiarse cada vez que esto ocurre y este es un procedimiento que puede desconfigurar el equipo (ya que es necesario abrirlo) e implica un gasto de tiempo innecesario.



Figura 27. Degradación y ruptura de la película de poliéster durante el análisis de escorias como polvos sueltos.

Otro de los problemas presentados fue absorción de algunas líneas espectrales que impidieron la obtención de buenos resultados. En el caso del MgO por ejemplo, los errores en su cuantificación pueden atribuirse a la película polimérica por varias razones. En primer lugar, por ser un elemento liviano tan cercano en número atómico al Ca (que es el límite de detección del espectrómetro), necesita ser analizado de una manera que los rayos entren en contacto directo con la muestra pues la intensidad de la fluorescencia emitida por éste es my baja. Por esta razón, errores como el efecto matriz se ven acentuados y si además se le suma la porción del rayo que es absorbida por la película, la intensidad que llegará a los detectores será mucho menor que la real. Por otro lado, en todas las pruebas realizadas, el espectrómetro reportó un error en el análisis del MgO debido a la absorción de la línea Mg-KA por parte de la película. Aunque solo se reportó el error para este elemento, en general los elementos livianos (cercanos en número atómico al Ca) presentan la misma dificultad. Por esta razón, elementos como el Fe tampoco fueron cuantificados de manera tan exacta.

Un análisis con este tipo de preparación impide un contacto directo de los rayos con el material dentro de los recipientes. La película de poliéster absorbe parte de la radiación antes de entrar en contacto con la muestra por lo que la intensidad reportada por los detectores tiene un alto grado

de incertidumbre. Esta preparación se utiliza generalmente para líquidos y gases pero no es la más adecuada para el análisis de escorias.

Métodos de preparación como pastillas compactadas o perlas fundidas no presentan estos problemas y además, reducen de manera más eficiente el efecto matriz y el efecto mineralógico permitiendo resultados más precisos [31]. De estos dos métodos, las perlas fundidas son una mejor alternativa pues permiten una mejor conservación de los patrones. Las pastillas en cambio requieren más cuidado pues pueden romperse o contaminarse más fácilmente. Sin embargo, cuando se realizan análisis de escorias para control del proceso siderúrgico se busca que la preparación de muestras sea lo más sencilla y rápida posible pues se hace de manera extensiva y en ocasiones se busca tomar decisiones durante el proceso a partir de los resultados del análisis. Las perlas fundidas requieren de una preparación especial que no cumple estos requisitos.

Sugerencias para preparación de muestras en estudios futuros

Durante el proceso de validación del protocolo con expertos se sugirieron algunas alternativas para la preparación de muestras que podrían tenerse en cuenta en estudios futuros. Se consideraron primero las perlas fundidas como mejor alternativa para la conservación de patrones pero como preparación ineficiente para control de procesos donde se requiere agilidad en el análisis.

La sugerencia realizada fue entonces la creación de patrones propios a partir patrones comerciales preparados como perlas fundidas. Podrían recolectarse entonces varias muestras de escoria con concentraciones diferentes de sus elementos hasta lograr cubrir un rango aceptable de composición para el análisis de escorias. Con una aplicación cuantitativa adecuada creada previamente a partir de los patrones en perlas fundidas, podrían certificarse las composiciones de estas muestras desconocidas. De esta manera, estas nuevas muestras podrían empezar a usarse como patrones con la preparación deseada.

7.1.3 Construcción, refinamiento y validación de curvas de calibración.

La figura 28 muestra la etapa del diseño a la que corresponden los siguientes resultados. Se mostrarán a continuación algunos resultados obtenidos durante el ciclo de iteración para la construcción y refinamiento de curvas de calibración. Se detallan las condiciones de medición establecidas y los resultados obtenidos para algunas curvas creadas. Finalmente se presentará la curva utilizada en este proyecto de escorias seleccionada a partir de las condiciones de análisis que mejores resultados generaron.

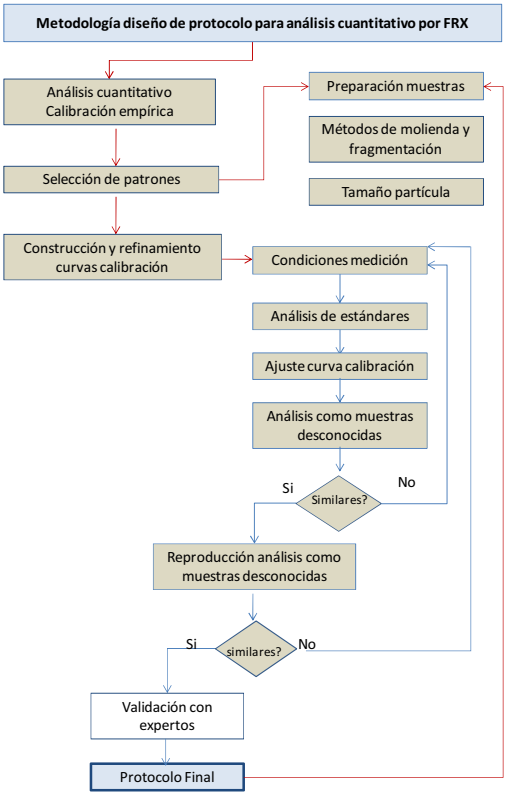


Figura 28. Seguimiento de la metodología propuesta para diseño de protocolo FRX. Se señalan los procedimientos que ya han sido llevados a cabo y la fase que se está presentando.

Curva No. 1

La tabla 15 muestra las condiciones de medición utilizadas para la construcción de esta primera curva.

Tabla 15. Condiciones de medición para curva de calibración No. 1

Condición de medición	**Condición aplicada**
Línea espectral	KB1- Fe KA- resto de los elementos
Tiempo de análisis (s)	40 -todos los elementos
Voltaje tubo de rayos-x	2kW- todos los elementos
Número de patrones	6
Corrección de efecto matriz	No
Tipo de medición	Empírica-todos los elementos

Observaciones adicionales:

Se asumió el total de hierro como Fe_xO_y

Se detectó el problema de absorción de la línea Mg-KA (por la película de poliéster)

Ajuste de la curva en la gráfica de calibración

Este paso fue omitido en esta ocasión y se dejaron todos los puntos reportados. Esta decisión fue tomada ya que, como el número de patrones fue tan pequeño, si se eliminaba algún punto se generarían errores muy altos por una extrapolación tan marcada que haría el equipo.

Comparación composición certificada vs. composición del análisis como muestras desconocidas

Este procedimiento para la validación de la curva se realizó para tres estándares. Los resultados se muestran en la tabla 16.

.

Tabla 16. Comparación composición certificada vs. composición medida para 3 patrones con la curva 1. Composición (%wt)

	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
muestra estándar NH-145	22,43	2,39	0,99	20,85	2,71	9,26	2,05	0,089	0,56	30,46
análisis como muestra desconocida	22,54	2,41	2,14	20,28	0,98	9,26	2,05	0,089	0,5	38,92
Diferencia	-0,11	-0,02	**-1,15**	0,57	**1,73**	0	0	0	0,06	**-8,46**
muestra estándar NH-149	8,42	3,36	53,81	9,85	2,89	3,74	0,03	0,04	0,22	8,12
análisis como muestra desconocida	8,66	3,18	56,05	8,5	5,23	3,73	0,002	0,036	0,31	15,28
Diferencia	-0,24	0,18	**-2,24**	**1,35**	**-2,34**	0,01	0,028	0,004	-0,09	**-7,16**
muestra estándar NH-153	12,12	3,37	36,5	14,17	16,68	4,47	0,01	0,036	2,26	8,05
análisis como muestra desconocida	12,31	3,38	33,54	15,53	18,52	4,5	0,015	0,04	2,27	10,85
Diferencia	-0,19	-0,01	**2,96**	**-1,36**	**-1,84**	-0,03	-0,005	-0,004	-2,234	**-8,59**

En la tabla se señalan los componentes cuya diferencia fue mayor a 0,3. Se observan resultados aceptables para algunos componentes como el SiO_2, MnO,S, P_2O_5, S y TiO_2. El MgO, como era de esperarse por el error reportado, no logró ser medido adecuadamente. Así mismo, uno de los óxidos más relevantes en la caracterización de escorias es el FeO para el cual se obtuvo una precisión muy baja. Dentro de las condiciones de medición se estableció para el hierro el análisis con la línea KB1. Sin embargo, esta no es la línea de mayor energía así que los resultados para el hierro pueden deberse posiblemente a problemas de absorción como el presentado con el MgO que podrían mejorarse con la línea espectral alfa que tiene mayor intensidad.

Curva No. 2

Buscando mejorar la precisión del MgO y el FeO principalmente, se modificaron las condiciones de análisis para estos componentes. Se aumentó el tiempo de análisis de 40s a 120 s para ambos y, en el caso del FeO, se utilizó una nueva línea espectral con mayor intensidad (KA). Además, se aumentó el número de patrones de 6 a 9. Las condiciones de medición para todos los elementos se resumen en la tabla 17.

Tabla 17. Condiciones de medición para curva de calibración No. 2

Condición de medición	Condición aplicada
Línea espectral	KA- todos los elementos
Tiempo de análisis (s)	120 segundos – MgO, FeO 40 –resto de los elementos
Voltaje tubo de rayos-x	2 kW-todos los elementos
Número de patrones	9
Corrección de efecto matriz	No
Tipo de medición	Empírica-todos los elementos

Observaciones adicionales:

Se asumió el total de hierro como Fe_xO_y

Se detectó el problema de absorción de la línea Mg-KA (por la película de poliéster)

Ajuste de la curva en la gráfica de calibración

La figura 29 muestra el ajuste de la curva en la gráfica de calibración empírica para el SiO_2 y el MgO. Se observan una curva aceptable para el SiO_2 pues en ella casi todos los puntos, a excepción de dos que fueron descartados, siguen una correlación lineal. Sin embargo, la curva obtenida para el MgO demuestra que la aplicación cuantitativa no fue creada correctamente y los resultados para este elemento no son confiables. Como se mencionó anteriormente, estas desviaciones en las curvas pueden presentarse por interferencias en el equipo debidas a efectos estructurales y mineralógicos, superposición de líneas espectrales, efectos de matriz y absorción de rayos por parte de la película. Para todos los componentes se realizó este procedimiento que consiste en la selección manual de las mediciones a tener en cuenta.

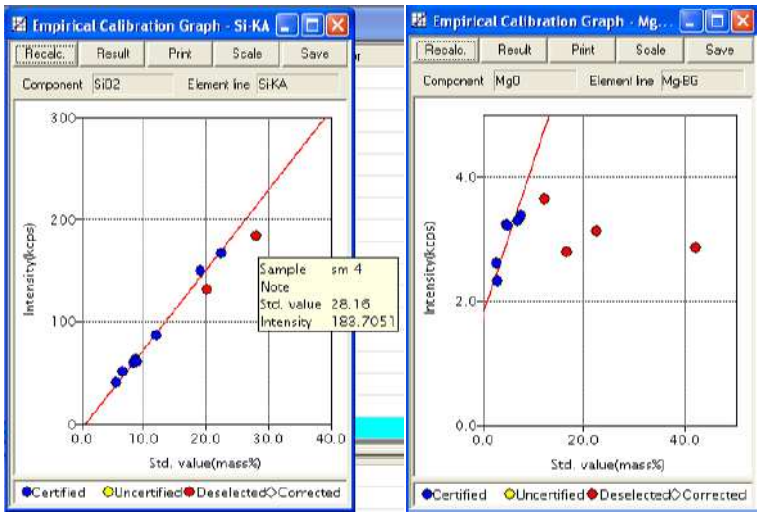


Figura 29. Selección manual de puntos en la gráfica de calibración empírica para ajuste de la curva del SiO_2 y el MgO.

Comparación composición certificada vs. composición del análisis como muestras desconocidas

Este procedimiento para la validación de la curva se realizó para tres estándares. Los resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Comparación composición certificada vs. composición medida para 3 patrones con la curva 2. Composición (%wt)

	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
muestra estándar NH-145	22,43	2,39	0,99	20,85	2,71	9,26	2,05	0,089	0,56	30,46
análisis como muestra desconocida	22,29	2,68	1,5	20,67	3,98	9,13	2,12	0,089	0,61	35,16
Diferencia	0,14	0,29	**0,51**	0,18	**1,27**	0,13	0,07	0	-0,05	**4,7**
muestra estándar NH-149	8,42	3,36	53,81	9,85	2,89	3,74	0,03	0,04	0,22	8,12
análisis como muestra desconocida	7,56	3,33	55,76	8,1	3,89	4,07	0,01	0,035	0,41	13,17
Diferencia	**0,86**	0,03	**1,95**	**1,75**	**1**	**0,33**	0,02	0,005	0,19	**5,05**
muestra estándar sm-4	28,16	5,96	0,27	37,39	12,16	9,05	0,19	0	1,18	3,36
análisis como muestra desconocida	26,82	4,74	0,72	37,01	10,91	7,46	0,15	0,13	0,84	8,23
Diferencia	**1,34**	**1,22**	**0,45**	0,38	**1,25**	**1,59**	0,04	0,13	**0,34**	**4,87**

A partir de los resultados obtenidos se puede decir que, aunque existen aún problemas en el análisis del FeO logró disminuirse la diferencia entre la composición medida y la certificada. Además, se mejoró la precisión de elementos como el CaO y el Cr_2O_3 lo que puede ser un indicio que el número de patrones utilizados mejora el análisis. Se buscó en las siguientes curvas mejorar la precisión del FeO y el MgO sobre todo.

Curva No. 3

Dado que en las dos curvas anteriores persistía el problema de absorción de la línea MgO-KA, se construyó una nueva curva cambiando el tipo de medición para este elemento. En vez de realizarse un análisis empírico se escogió la condición de balanceo según la cual el espectrómetro no analiza dicho elemento y le asigna el valor faltante para que la composición sume 100%. Además se aumentó el voltaje en el tubo de rayos-x para el análisis del FeO y el MgO. Las condiciones de medición se resumen en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de medición para curva de calibración No. 3

Condición de medición	Condición aplicada
Línea espectral	KA- todos los elementos
Tiempo de análisis (s)	120 segundos – MgO, FeO 40 -todos los elementos
Voltaje tubo de rayos-x	2 kW-todos los elementos
Número de patrones	10
Corrección de efecto matriz	No
Tipo de medición	Balanceo MgO Empírica-resto de los elementos

Observaciones adicionales:

Se asumió el total de hierro como Fe_xO_y

No se detectó el problema de absorción de la línea Mg-KA

Comparación composición certificada vs. composición del análisis como muestras desconocidas

Este procedimiento para la validación de la curva se realizó para cuatro estándares. Los resultados se muestran en la tabla 20. Se observa que para el análisis de algunos patrones como el NH-149 y el sm4 se obtuvieron resultados mucho más precisos que en las curvas anteriores para el FeO. Sin embargo, con los demás estándares persistieron diferencias importantes para este elemento. Por otro lado, teniendo en cuenta el objetivo de esta selección de condiciones que era minimizar el error de la medición del MgO, se puede decir que no se obtuvieron resultados satisfactorios. A pesar de que esta vez s eliminó el error de absorción de la línea Mg-KA al no analizar el MgO, la composición obtenida por balanceo generó errores muy altos. Se observan par el MgO diferencias hasta de 17%wt lo que lleva a concluir que las condiciones seleccionadas para esta curva no son las adecuadas.

Tabla 20. Comparación composición certificada vs. composición medida para 4 patrones con la curva 2. Composición (%wt)

	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
muestra estándar NH-149	8,42	3,36	53,81	9,85	2,89	3,74	0,03	0,040	0,22	8,12
análisis como muestra desconocida	8,69	3,33	57,08	8,87	9,11	4,67	-0,14	0,037	0,39	7,82
Diferencia	0,27	-0,03	3,27	-0,98	6,22	0,93	-0,17	-0,003	0,17	-0,30
muestra estándar NH-153	12,12	3,37	36,50	14,17	16,68	4,47	0,01	0,036	2,26	8,05
análisis como muestra desconocida	12,10	3,58	33,25	15,10	25,76	4,94	-0,11	0,040	2,35	2,89
Diferencia	-0,02	0,21	-3,25	0,93	9,08	0,47	-0,12	0,004	0,09	-5,16
muestra estándar 804	5,54	0,77		51,63	1,46	1,91	17,58		0,25	15,33
análisis como muestra desconocida	5,62	0,69	0,33	49,53	15,95	2,00	16,77	0,100	0,23	8,78
Diferencia	0,08	-0,08	0,33	-2,10	14,49	0,09	-0,81	0,100	-0,02	-6,55
muestra estándar BCS 381	8,78	0,67	0,33	49,00	1,03	3,16	15,70		0,35	17,11
análisis como muestra desconocida	8,58	0,74	0,48	49,19	9,58	2,75	17,65	0,15	0,29	10,59
Diferencia	-0,20	0,07	0,15	0,19	8,55	-0,41	1,95	0,150	-0,06	-6,52
muestra estándar sm4	28,16	5,96	0,27	37,39	12,16	9,05	0,19	0	1,18	3,36
análisis como muestra desconocida	21,28	5,49	0,42	33,81	29,48	6,72	0,00	0,118	0,79	1,90
Diferencia	-6,88	-0,47	0,15	-3,58	17,32	-2,33	-0,19	0,118	-0,39	-1,46

Este procedimiento iterativo se repitió aproximadamente 12 veces más variando las condiciones de medición tal como se viene describiendo. En todos los casos se prestó especial atención a la correcta cuantificación del FeO, MgO, SiO_2 y CaO por ser los óxidos más relevantes para el control del proceso siderúrgico. Sin embargo, no se presentan en este documento todos los ciclos realizados. A continuación se presenta detalladamente la curva seleccionada para el análisis de escorias a la cual se llegó luego de muchas iteraciones. Se describe por qué fue la curva seleccionada y a qué condiciones de medición resultaron se las más óptimas para el análisis de escorias.

Curva seleccionada

La tabla 21 resume las condiciones de medición aplicadas en la construcción de esta curva. Las variaciones en estas condiciones, con respecto a las curvas 1-3 presentadas previamente, fueron un aumento en el voltaje del tubo de rayos –x para la cuantificación del MgO y el FeO (de 2kW a 3kW), un aumento en el tiempo de análisis del SiO_2 y el CaO y la ejecución de la aplicación para corrección de efectos de matriz que trae el espectrómetro.

Tabla 21. Condiciones de medición para curva de calibración seleccionada

Condición de medición	Condición aplicada
Línea espectral	KA- todos los elementos
Tiempo de análisis (s)	120 segundos – MgO, FeO 80-CaO y SiO2 40 –resto de los elementos
Voltaje tubo de rayos-x	4 kW-MgO y FeO 3kW-resto de los elementos
Número de patrones	10
Corrección de efecto matriz	Si
Tipo de medición	Empírica-todos de los elementos

Observaciones adicionales:

Se asumió el total de hierro como Fe_xO_y

Se detectó el problema de absorción de la línea Mg-KA (por la película de poliéster)

Aplicación para corrección del efecto matriz

La aplicación para corrección de efecto matriz se aplicó en esta curva. Esta técnica consiste, como se explicó en la sección 5.4.1.2, en la verificación del ángulo 2θ al que será debería ser detectado cada elemento para evitar desvíos e interferencias en el pico espectral. Se realizó en cada patrón para los compuestos FeO, MgO, SiO_2 y CaO por ser considerados éstos los más relevantes para el proceso siderúrgico. La figura 30muestra la ejecución de esta aplicación para el FeO y el SiO_2.

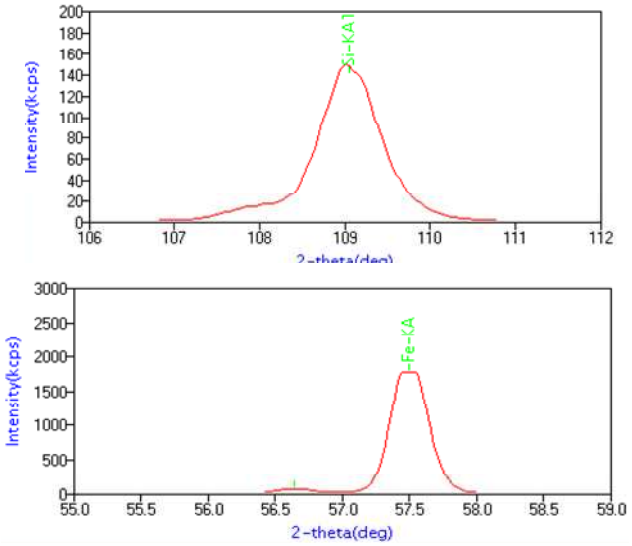


Figura 30. Aplicación para corrección de efecto matriz. SiO_2 (superior)-FeO (inferior)

Ajuste de la curva en la gráfica de calibración

La figura 31 muestra el ajuste de la curva en la gráfica de calibración empírica para el SiO_2 y el CaO. Se observa una buena correlación entre intensidad y concentración sobre todo para el CaO donde todas las cuantificaciones resultaron sobre la curva.

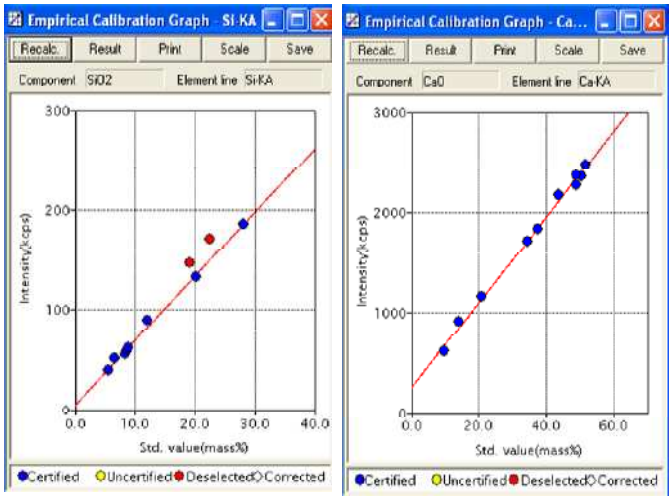


Figura 31. Selección manual de puntos en la gráfica de calibración empírica para ajuste de la curva del SiO_2 y el CaO.

Comparación composición certificada vs. composición del análisis como muestras desconocidas

Este procedimiento para la validación de la curva se realizó para cinco estándares. Los resultados se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Comparación composición certificada vs. composición medida para 5 patrones con la curva seleccionada. Composición (%wt)

	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
Muestra estándar ECRM 879-1	8,82	0,80	0,48	43,70	2,19	4,45	8,46	0,10	0,54	24,40
Análisis como muestra desconocida	9,07	0,71	0,37	44,16	4,51	3,95	10,03	0,11	0,44	27,66
Diferencia	0,25	-0,10	-0,11	0,46	2,32	-0,50	1,57	0,01	-0,10	3,26
Muestra estándar IRSID 805-1	6,63	0,62		48,94	1,86	2,05	16,20	0,09	0,34	19,13
Análisis como muestra desconocida	6,87	0,59	0,14	48,77	4,13	2,08	16,49	0,09	0,32	19,15
Diferencia	0,24	-0,03	0,14	-0,17	2,27	0,03	0,29	-0,01	-0,02	0,02
Muestra estándar BCS 381	8,78	0,67	0,33	49	1,03	3,16	15,70	0,19	0,35	17,11
Análisis como muestra desconocida	8,89	0,77	0,25	47,74	3,74	2,92	16,27	0,16	0,33	17,83
Diferencia	0,11	0,10	-0,08	-1,26	2,71	-0,24	0,57	-0,03	-0,02	0,72
Muestra estándar NH-155	19,19	10,20	0,68	34,35	4,7	3,91	4,26	0,12	0,38	16,04
Análisis como muestra desconocida	18,14	11,20	0,47	34,10	5,02	3,75	3,43	0,10	0,36	18,87
Diferencia	-1,051	1,00	-0,21	-0,25	0,32	-0,16	-0,84	-0,022	-0,017	2,83
Muestra estándar NH-153	12,12	3,37	36,5	15,17	16,68	4,47	0,01	0,04	2,26	8,05
Análisis como muestra desconocida	12,51	3,38	34,61	15,49	15,37	6,09	0,02	0,04	2,25	9,30
Diferencia	0,39	0,01	-1,89	0,32	-1,31	1,62	0,01	0,01	-0,01	1,25

A partir de los resultados obtenidos en esta etapa de validación, se puede decir con las condiciones establecidas para esta curva logró alcanzarse una buena precisión en la cuantificación de casi todos los componentes. Sin embargo, el análisis del MgO no logró hacerse de forma adecuada. Por otro lado, aunque en el caso del FeO logró disminuirse la diferencia, aún se obtienen en ocasiones diferencias altas cercanas al 3,5%wt. Esto, como se explicó en la etapa de preparación de muestras, podría mejorarse utilizando, en vez de polvos sueltos, pastillas compactadas o perlas fundidas. Sin embargo, los resultados obtenidos con esta curva permiten un primer acercamiento a lo que serían las condiciones óptimas de análisis para la creación de un aplicación cuantitativa adecuada.

A partir de los procedimientos iterativos realizados en la construcción y refinamiento de curvas, se logró un mejor entendimiento de cuál es la influencia de las condiciones de medición en la precisión de los resultados obtenidos. Se pueden realizar principalmente las siguientes afirmaciones con respecto a la influencia de las condiciones de medición en el análisis de escorias:

Las líneas espectrales KA favorecen la cuantificación de elementos livianos por ser las de mayor intensidad. Reducen efectos de absorción por parte de otros elementos que interfieren así como los efectos de absorción que genera la película de poliéster.

Voltajes mayores en el tubo de rayos-x favorecen la cuantificación de elementos livianos.

Un mayor tiempo de análisis influye positivamente en el análisis.

Un mayor número de patrones favorece la correlación lineal entre la intensidad y la concentración de los elementos permitiendo curvas donde la mayor parte de los puntos se encuentran ubicados adecuadamente. Un mayor número de patrones permite también mejores resultados porque la extrapolación en que realiza el espectrómetro (en la relación intensidad vs. concentración) es menor y por lo tanto contiene menor incertidubre.

La implementación de la aplicación para corrección del efecto matriz favorece el análisis cuantitativo por FRX ya que permite resultados más precisos al disminuir la interferencia de picos espectrales.

7.1.4 Comparación con aplicación cualitativa

Con el objetivo de justificar la creación de la aplicación cuantitativa y corroborar su precisión, se realizó un análisis de la muestra 2499-1 utilizando las aplicaciones cualitativa y semi-cuantitativa que trae el espectrómetro. La tabla 23 presenta los resultados obtenidos y la comparación con la aplicación cuantitativa.

Tabla 23. Comparación de análisis químico cuantitativo, cualitativo y semi-cuantitativo de de muestra 2499-1.

Muestra 2499-1											
%Wt	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO	Fe2O3
Análisis 1	10,68	4,63	1,182	32,64	4,63	4,27	0,39	0,163	0,386	38,09	------
Análisis 2	10,83	4,69	1,186	32,60	4,64	4,28	0,40	0,164	0,387	38,21	------
Análisis 3	10,85	4,72	1,185	32,41	4,64	4,28	0,40	0,164	0,386	38,31	------
Análisis 4	10,79	4,65	1,181	32,54	4,62	4,29	0,40	0,163	0,386	38,29	------
Promedio	10,79	4,67	1,184	32,55	4,63	4,28	0,39	0,164	0,386	38,23	------
D.E.	0,08	0,04	0,002	0,10	0,01	0,01	0,003	0,001	0,001	0,10	------
Semi-cuantitativo	6,58	2,27	1,67	31,03	0,40	4,71	0,25	-----	0,359	0,00	52,01
Cualitativo	6,51	2,19	1,63	31,32	0,40	4,70	0,25	-----	0,000	0,00	51,93

Los análisis 1-4 corresponden a la aplicación cuantitativa. Fueron realizados 4 análisis de una misma muestra con el fin de comprobar si el equipo arrojaba resultados similares que evidenciaran una adecuada operación de la aplicación cuantitativa. En cuanto a las diferencias entre las tres aplicaciones se puede decir que, con el análisis cualitativo y semi-cuantitativo se obtuvieron resultados muy similares. Sin embargo, estos difieren en gran medida del análisis cuantitativo sobre todo para el SiO_2, Al_2O_3, MgO, S y FeO. La razón por la cual el S y el FeO no aparecen cuantificados con las aplicaciones cualitativa y semi-cuantitativa es que estas funcionan a partir de bases de daros preestablecidas donde se asume todo el hierro presente como Fe_2O_3 y el azufre como SO_3. Esta es una de las ventajas más grandes que tienen estas aplicaciones ya que no se puede alterar esta condición.

7.2 PROTOCOLO PARA CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS CON DRX

La figura 32 señala las fases del proyecto que ya han sido realizadas y el diseño del protocolo para DRX como fase a seguir en coherencia con la metodología propuesta, Se presentan entonces en esta sección los resultados referentes a este procedimiento.

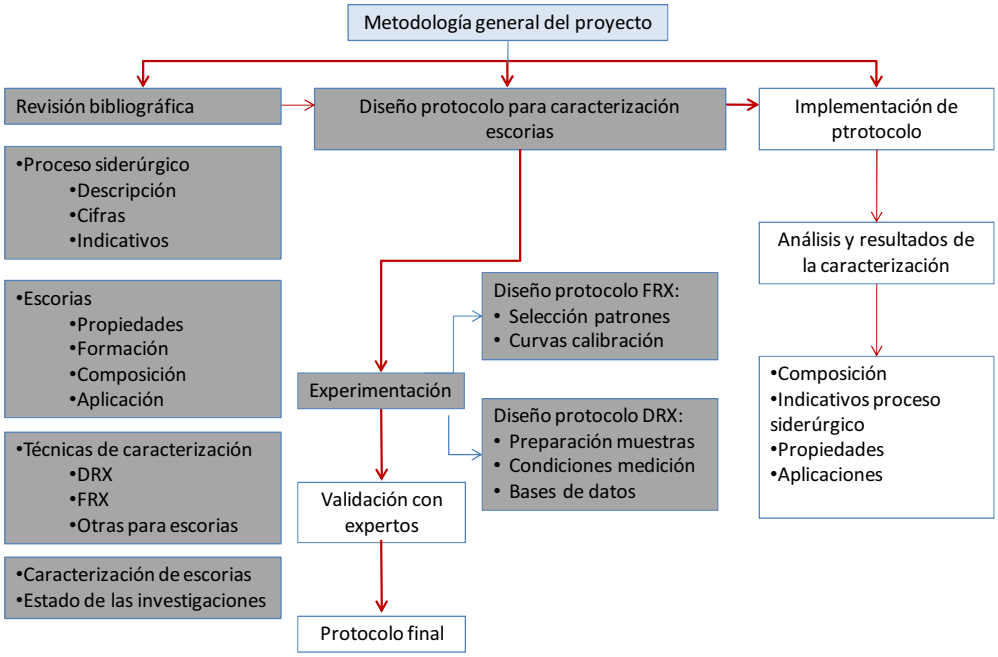


Figura 32. Seguimiento de la metodología propuesta. Se señalan los procedimientos que ya han sido llevados a cabo y la fase del proyecto que se está presentando en esta sección.

7.2.1 Preparación de muestras

Tanto la obtención de polvos como la homogenización del tamaño de partícula se realizaron de la misma forma que para la FRX. Se emplearon en todos los casos polvos de 150 µm. La DRX requiere sin embargo un montaje diferente de las muestras. Se utilizaron porta-muestras estandarizados donde se depositaron aproximadamente 5g de las muestra y se aplanaron con alguna superficie lisa (vidrio por ejemplo) garantizando que el área de análisis esté siempre estuviera lo más plana posible. Se debe tener especial cuidado de no contaminar la muestra durante este proceso ni dejar espacios libres de polvo en el porta-muestras.

7.2.2 Selección condiciones de medición

Ángulos de Barrido y Tiempo de análisis

A partir de una revisión bibliográfica de estudios de DRX realizados a escorias de acería, se determinó el rango donde típicamente debían encontrarse las fases predominantes de las escorias. Se estableció entonces un rango de 2Θ para el análisis de 20°-100° [5,9,16,18]. En cuanto al tiempo de análisis se realizaron análisis con paso de 0.05°/s en todos los casos. Sin embargo, se realizaron primero análisis no escalonados (sin tiempo de espera entre cambio de ángulo) y luego escalonados con tiempos de 8 segundos. La figura 33 muestra los patrones difracción obtenidos en cada caso. Se observa una presencia significativa de ruido en la señal de la figura A lo que significa que posiblemente muchos picos están sobrepuestos y no se detectan con claridad. La principal característica que resulta en el patrón de difracción en este caso son picos más anchos que sugieren el solapamiento de picos. Sobre la figura 33A se señalan las regiones donde los picos resultaron más anchos y posiblemente ha mayor solapamiento.

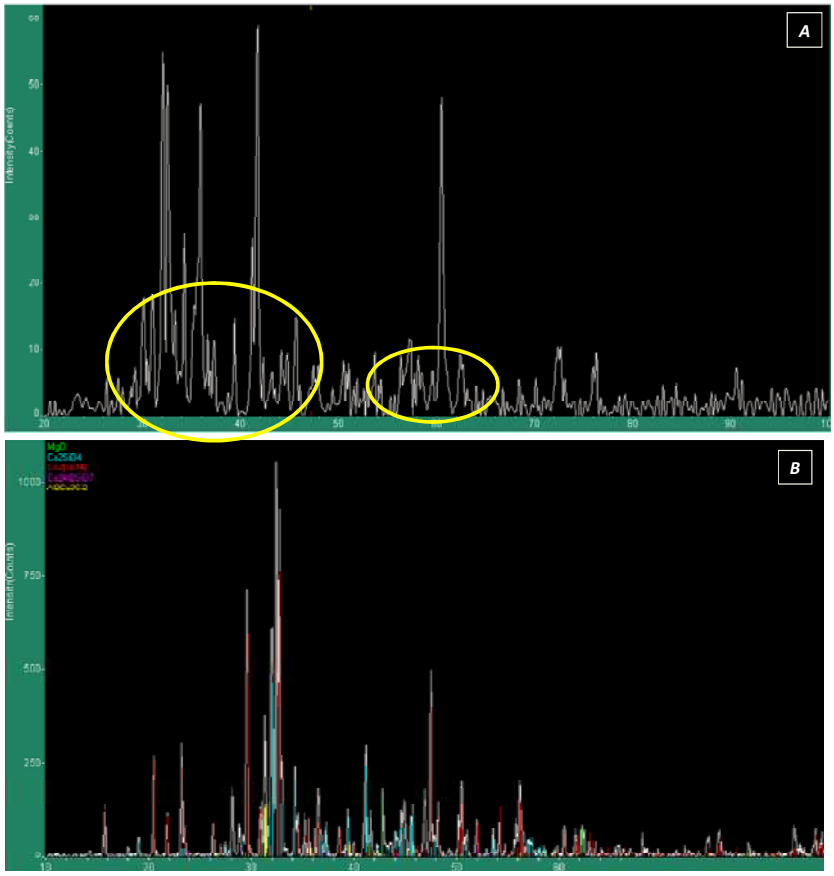


Figura 33. Comparación análisis DRX escalonado (figura B-colada 2499-1) y no escalonada (figura A-colada 2032-C). Se señalan las regiones donde posiblemente hay solapamiento de picos.

La figura 33B en cambio muestra un patrón de difracción más refinado en cuanto al área de los picos. De esto se puede inferir entonces que un análisis escalonado puede llegar a generar mejores señales ya que reduce el solapamiento de picos al ser estos más refinados y definidos. Otro aspecto que se analizó a partir de estos resultados es la validez del rango 2Θ que había sido seleccionado. A pesar que en todos los casos se realizó un barrido entre 10°-100°, pudo observarse que en todos los patrones de difracción los picos se encontraban entre 20° y 80°. Se puede decir entonces que este rango de barrido debe replantearse para las escorias para un valor de 2Θ entre 20° y 80°. Este es el valor que optimiza el tiempo de análisis y permite la detección de todas las fases presentes.

7.2.3 Comparación con bases de datos

Para optimizar el proceso de comparación del patrón de difracción con las bases de datos se identificaron primero, a partir de la literatura y de análisis realizados con algunas muestras, las fases más relevantes para el proceso siderúrgico y aquellas que aparecían repetitivamente y en cantidades significativas en las escorias. Se estableció entonces un conjunto de fases a identificar que limitara la búsqueda en las bases de datos. Estas fases son principalmente:

- β-Ca_2SiO_4
- ϒ -Ca_2SiO_4
- 3CaO.SiO2.
- $[Ca_2Al(Al,Si)_2O_7]$
- (Ca_2SiO_4)
- $2MgO.SiO_2$
- $CaO.MgO.SiO_2$
- FeO
- Fe_2O_3
- Fe_3O_4
- Y en general, fases compuestas de Mg, Fe, CaO, Al_2O3 y SiO_2

7.2.4 Validación con expertos siderúrgicos y sugerencias para estudios futuros

La figura 34 muestra la fase del proyecto a la que corresponde esta sección. Incluye la validación y diseño del protocolo final. Previamente al diseño del protocolo final, se realizó una validación del

protocolo de FRX con expertos siderúrgicos. Dicha validación consistió principalmente en el análisis de resultados y se realizó solo para la técnica de FRX por ser esta la más relevante para el control del proceso siderúrgico. El análisis consistió principalmente en comprobar la coherencia de la composición química resultante para ambos tipos de escoria. Se verificó que dichos resultados estuvieran dentro de los rangos típicos para escorias. Se compararon además características de las coladas de donde se extraían las muestras con las composiciones químicas que resultaban. Así por ejemplo, con los datos proporcionados por los expertos siderúrgicos con relación a la cantidad de insumos consumidos en cada colada, se verificó que los resultados variaran proporcionalmente a éstos entre una muestra y otra. Este análisis será mostrado en la implementación de protocolos (sección 7.4) y el resultado fue una validación positiva del protocolo.

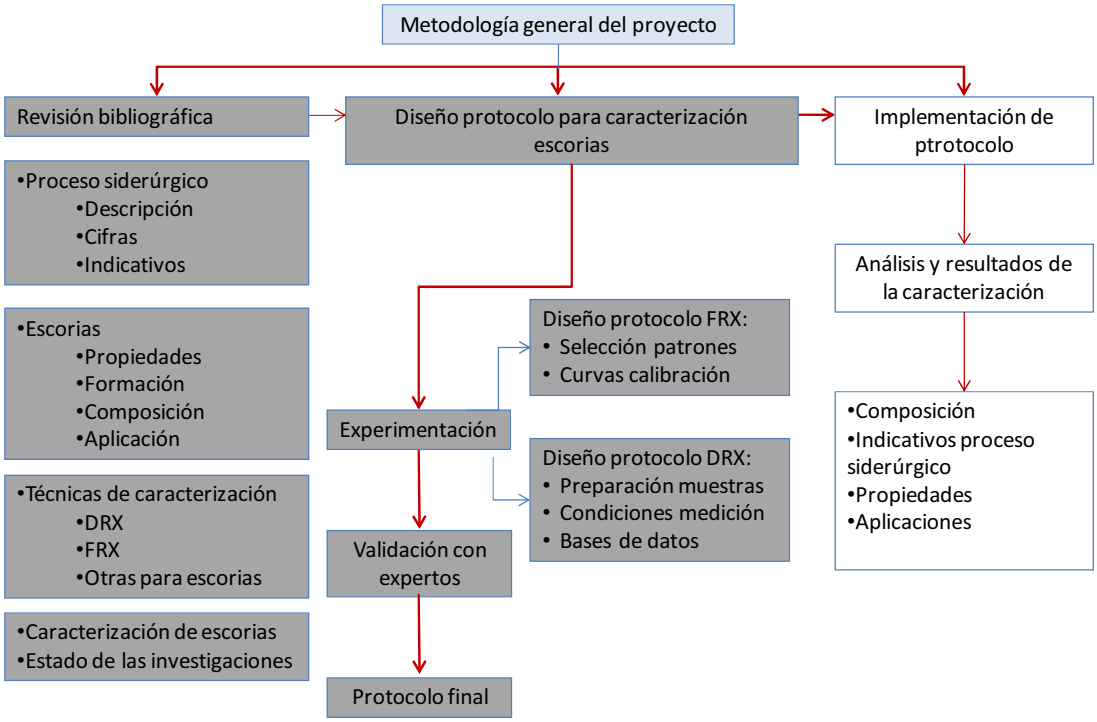


Figura 34. Seguimiento de la metodología propuesta. Se señalan los procedimientos que ya han sido llevados a cabo y la fase del proyecto que se está presentando en esta sección.

Se sugirieron también algunas modificaciones en cuanto a la preparación de muestras y la selección de patrones. En cuanto a la preparación de muestras se sugirió el análisis de pastillas prensadas a partir de la creación de patrones propios. Este procedimiento fue explicado ya en la sección 7.1.2 del documento.

Se propuso además el montaje por separado de curvas de calibración para escoria negra y escoria blanca. La razón de esto es el efecto mineralógico según el cual un mismo elemento puede existir en diferentes fases alterando la intensidad de los rayos. De esta manera, aunque las escorias del HEA y el Horno Cuchara se componen de los mismos elementos, su estructura difiere

significativamente. El solo hecho que la escoria blanca esté compuesta en su mayoría por fases amorfas mientras que la escoria del HEA que se compone principalmente de fases cristalinas, sugiere ya un comportamiento diferente de los rayos-x en cada una. Se planteó entonces la posibilidad de adquirir por separado patrones de escoria negra y patrones de escoria blanca para que al crear las aplicaciones cuantitativas por separado se reduzca el efecto matriz y se mejoren por tanto los resultados. La

7.3 Protocolo final para caracterización de escorias con FRX y DRX

Para la unificación de los dos protocolos en uno solo que incluyera las dos técnicas, se analizó primero qué procedimientos tenían en común y luego, de qué manera se complementaban. Los elementos en común para las dos técnicas son los parámetros de muestreo (momento de recolección durante la fabricación de acero, muestras representativas para una colada, etc.), la obtención de polvos y la homogenización de las muestras en cuanto a tamaño y distribución de concentración. La primera parte del protocolo incluye entonces los procedimientos referentes al muestreo, obtención y acondicionamiento de polvos.

Un segundo análisis de las técnicas consistió entonces en entender de qué manera se complementaban y se llegó a las siguientes conclusiones. Por un lado, la FRX y la DRX se complementan en cuanto al tipo de información que proporcionan. La FRX proporciona información muy valiosa para el control del proceso siderúrgico tal como será explicado en la implementación del protocolo. Al revelar la composición química elemental balanceada estequiométricamente con el oxígeno, permite cuantificar la presencia de elementos en forma de óxidos más no especifica de qué óxido se trata ni qué compuestos se forman de la combinación de elementos. Esta información sin embargo es suficiente para el control del proceso siderúrgico.

La DRX por el contrario aporta información relevante para la utilización de escorias en diferentes aplicaciones y no es tan útil como la FRX en el control del proceso siderúrgico. Al permitir la identificación y cuantificación de fases presentes permite un mejor entendimiento de las propiedades físicas y mecánicas de las escorias que determinarán su potencial en diferentes aplicaciones. De esta manera, cada una de las técnicas aporta información relevante para dos fines diferentes. Sin embargo, las dos técnicas en conjunto se complementan y permiten entender el por qué es importante y de qué sirve una adecuada caracterización de las escorias. La figura 24 muestra un esquema general de la importancia que tiene la caracterización de escorias. Justifica la importancia de cada técnica a partir de la información que revela.

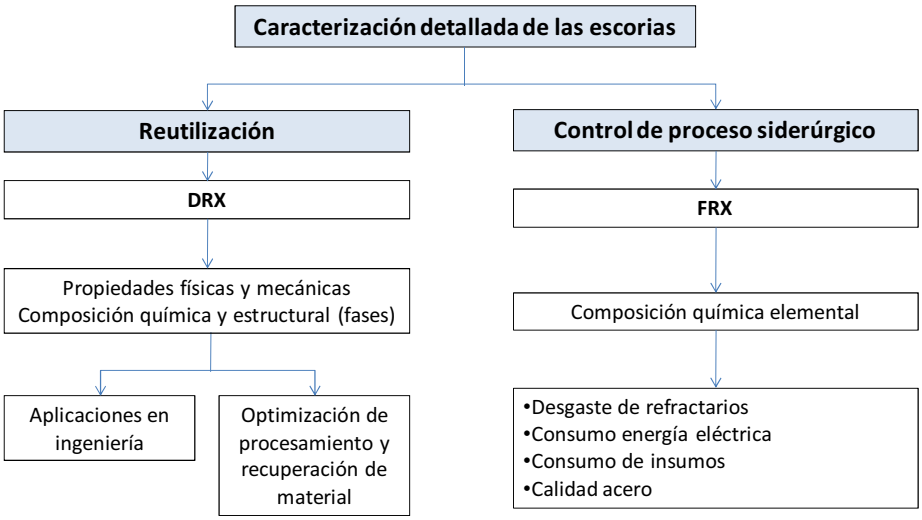


Figura 35.Importancia ý justificación de la caracterización de escorias a partir de la información que revelan las técnicas de DRX y FRX.

La otra forma en la que se complementan las dos técnicas es en la cuantificación de elementos presentes. Muchas veces en la DRX se obtienen patrones con picos sobrepuestos que dificultan la comparación contra una base de datos. En estos casos, cuando se tienen picos cuya fase correspondiente no logra identificarse con la búsqueda automática que realiza el difractómetro, se debe recurrir a los resultados de la FRX. De esta manera, se compara el %wt de un elemento en la FRX con el %wt que suman las fases que lo contienen en la DRX. Si se encuentra que la suma de todas las fases conteniendo un elemento es muy inferior al %wt resultante en la FRX entonces se iniciará una búsqueda manual de fases con dicho elemento en el difractómetro. Por esta razón, la FRX debe realizarse primero que la DRX.

La segunda parte del protocolo está destinada entonces a los procedimientos referentes a la FRX y por último a aquellos referentes a la DRX. El protocolo describe de forma general los procedimientos que deben seguirse para el análisis de escorias de acería con FRX y DRX. Incluye aspectos referentes a la preparación de muestras y condiciones de medición para creación y ejecución de análisis. Fue diseñado mediante experimentación con muestras de escorias del HEA y el Horno Cuchara provenientes de siderurgias nacionales. Se presenta al final de este documento (ver Anexo).

7.4 Implementación de protocolo

Antes de implementar el protocolo para caracterización de escorias es fundamental entender por qué son importantes los resultados que proporciona, de qué manera deben analizarse y qué información relevante aporta cada técnica. A continuación se presenta, para cada técnica por separado, un análisis de los parámetros más relevantes que deben reportarse, su aporte al

proceso siderúrgico y a la reutilización de escorias y la forma como deben analizarse. Posterior a esto se presentan entonces algunos análisis realizados a muestras de escoria provenientes de siderurgias nacionales.

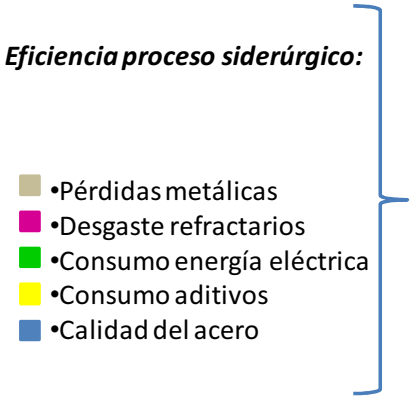
7.4.1 Importancia de los resultados de la caracterización de escorias con FRX

Como se mencionó anteriormente, la FRX aporta información relevante sobre todo para control del proceso siderúrgico. La eficiencia del proceso siderúrgico puede determinase, en relación con el análisis de escorias, a partir de los siguientes aspectos [10]:

Pérdidas metálicas
Desgaste de refractarios
Consumo de energía eléctrica
Consumo de insumos
Calidad del acero

La figura 25 muestra qué componentes de las escorias proporcionan información para cada uno de estos aspectos. Un primer resultado proporcionado por la FRX aplicable al control del proceso siderúrgico es la basicidad de la escoria definida como %wt CaO/%wt SiO_2. La basicidad, tal como se explicó en la sección 5.3.3 es un indicador de desgaste de refractarios, consumo de cal y actividad de las reacciones de desulfuración y desfosforación.

Si se considera un valor ideal de basicidad igual a 2 (aunque se vio ya que puede variar entre 1.86 y 2.8), el %wt de CaO y SiO_2 resultante de la caracterización por FRX debe analizarse como se explica a continuación. Si la relación en peso de estos dos componentes excede el valor de 2 significa un exceso de cal durante el cargue de los hornos. Se sabe por estadísticas de siderurgias nacionales que el costo de los insumos (dentro de los cuales la cal es predominante) equivale aproximadamente al 10% del total de los costos excluyendo la chatarra. Si en cada colada se consumen aproximadamente 1000Kg de cal (calcítica y dolomítica) entonces un ahorro en este insumo controlado a partir de la basicidad será significativo en la productividad del proceso.



Componente	Valor ideal	Indicador	Descripción
CaO/SiO_2 (Basicidad)	1.86-2.8		>2 exceso cal <2 ataque de SiO_2 a refractarios. Baja desulfuración y desfosforación
MgO	Gráfica (según basicidad)		Prolongar espumación Saturación
Fe_xO_y	Escoria N: 30-40% Escoria blanca: 1%		Exceso= pérdidas metálicas Escacés = falta de espumación
S	< 5% mayor en escoria blanca		Desulfuración
P_2O_5	< 1.5% mayor en escoria negra.		Desfosforación

Figura 36. Relación entre composición química de la escoria y eficiencia del proceso siderúrgico.

Si por el contrario, el valor de la basicidad es inferior al ideal, esto se traduce en un desgaste de refractarios que no es deseable de ninguna manera. Los refractarios equivalen aproximadamente al 7% de los costos totales del proceso de aceración por lo cual una conservación de estos permite también una mejor productividad [32]. Por último, se sabe que la desulfuración y la desfosforación son estimuladas en presencia de escorias básicas por lo cual éste es también un indicador de la calidad del acero.

En cuanto al contenido de MgO, puede entenderse como un indicador de desgaste de refractarios y consumo de energía eléctrica. Para una basicidad dada de la escoria, existe un porcentaje óptimo de MgO que debería existir en la escoria para garantizar que los refractarios no fueron desgastados (sección 5.3.3). Así mismo, este valor indica que se generó una espumación adecuada de la escoria durante la etapa de fusión traducida en un menor consumo de energía eléctrica. Un exceso de MgO representa entonces desgaste de refractarios y consumo innecesario de energía eléctrica durante la fusión.

El contenido de FeO es también determinante en el control del proceso siderúrgico. Un exceso de este significa pérdidas no deseables de material metálico. Sin embargo, un porcentaje muy inferior al esperado se traduce en espumación ineficiente de la escoria durante la fusión y por tanto en mayor consumo de energía eléctrica. El contenido de óxidos de hierro en la escoria negra debes estar alrededor de lo estipulado en la tabla 1. Por el contrario, idealmente se espera que la escoria blanca tenga el menor porcentaje posible de Fe_xO_y pues, dado que en Horno Cuchara no ocurre la inyección de oxígeno, no debería perderse material metálico en este proceso.

Por último, la cantidad de S y P_2O_5 son indicadores de la calidad del acero. Dado que en el HEA debe ocurrir la desfosforación, se esperaría que este quede retenido en su mayoría en la escoria negra. Un porcentaje nulo o muy inferior de P_2O_5 al reportado en las tablas 1 y 2 puede traducirse en una baja actividad de desfosforación. Esto tendría entonces implicaciones en la calidad del acero pues el fósforo, de no ser removido, forma inclusiones en el acero afectando sus propiedades mecánica. De la misma manera, dado que en el Horno Cuchara ocurre la desulfuración, se espera entonces que la escoria blanca tenga un mayor porcentaje de S que la escoria negra pues es ésta quien debe retirarlo del baño metálico.

7.4.2 Importancia de los resultados de la caracterización de escorias con DRX

Como se mencionó anteriormente, la DRX aporta información relevante sobre todo para la reutilización de escorias. La tabla 24 resume las fases más importantes en la evaluación del potencial de escorias para distintas aplicaciones. A partir de la cuantificación de dichas fases se deben analizar entonces los resultados de la caracterización con DRX.

La presencia de fases de calcio-aluminatos es un indicador del potencial de las escorias para aplicaciones hidráulicas. Estas fases tienen la característica de hidratarse muy fácilmente en ambientes húmedos [13]. Por esta razón, una escoria con alto contenido de calcio-aluminatos es ideal por ejemplo en la elaboración de cemento o en el sellamiento de humedades. Sin embargo, estas fases proporcionan a la escoria una baja resistencia mecánica por lo que la hace poco óptima para aplicaciones como sandblasting o construcción de carreteras. Las fases de calcio-aluminatos que típicamente esperarían encontrarse en las escorias de acería son Gehlentia $[Ca_2Al(Al,Si)_2O_7]$ y Mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) aunque pueden encontrarse otras también.

Las presencia de CaO libre y MgO libre (óxidos libres que no forman compuestos) es un indicador de baja estabilidad dimensional. Por lo general, estos óxidos forman compuestos con otros elementos en la escoria por lo que se encuentran libres en muy pocas proporciones. Sin embargo, si llegara a detectarse un %wt de cualquiera de estos superior al 5% significaría un bajo potencial de la escoria para aplicaciones como cemento y construcción donde la estabilidad dimensional es de crucial importancia [5, 13].

Tabla 24. Fases presentes en las escorias, relevantes para su reutilización en diversas aplicaciones

Fase/Compuesto	Propiedades	Aplicación
Calcio-aluminatos ≥ 15%	Hidratación Baja resistencia mecánica	Hidráulica
MgO libre ≥5% **CaO libre**	Inestabilidad dimensional	No óptimo para construcción-cemento
Fases amorfas (ΥCa_2SiO_4)	Hidratación Desintegración	Hidráulica Producción concreto
Fases cristalinas βCa_2SiO_4	Resistencia compresión	Construcción vías Sand Blasting

La presencia de fases amorfas de calcio-silicatos son por un lado indicadores de propiedades de hidratación de las escorias y sinónimo también de características de desintegración en las escorias. Estas características de desintegración hacen atractiva a la escoria por ejemplo para la producción de concreto ya que se elimina el paso de molienda en su procesamiento. Estas fases amorfas son típicas de las escorias del Horno Cuchara y se encuentran en menores proporciones en las escorias del HEA.

Por último, fases cristalinas de calcio-silicatos (típicas de las escorias del HEA) se traducen en un alto potencial para aplicaciones como construcción de vías y sandblasting [6,9]. La razón para esto es principalmente la elevada resistencia a la compresión requerida en aplicaciones como las mencionadas. La técnica de sandblasting por ejemplo consiste en un chorro de arena a presión para limpiar superficies de metales. Se utiliza generalmente para remover óxidos, residuos de corrosión, recubrimientos, escamas de laminación, etc. para lo cual es fundamental una alta resistencia de las escorias al impacto pues no es deseable su desintegración en este caso.

En cuanto a información relevante para el control del proceso siderúrgico, la DRX aporta información referente al consumo de oxígeno. Idealmente, las fases de óxidos de hierro que deberían aparecer en la escoria son FeO y Fe_2O_3. Sin embargo, en ocasiones se detecta la presencia de Fe_3O_4 que representa un exceso en el consumo de oxígeno. La totalidad de los gases empleados en la fabricación de acero equivalen aproximadamente al 10% de los costos totales excluyendo al chatarra [2]. Esto significa que un consumo excesivo de oxígeno implica menor productividad en el proceso. Es importante entonces evaluar el contenido de esta fase en las escorias y compararlo con el consumo de oxígeno en la colada de procedencia. De esta manera pueden establecerse valores aproximados de la cantidad de oxígeno máxima que debería consumirse para una mejor eficiencia del proceso.

7.4.3 Caracterización de muestras de escoria por FRX

Las tablas 25 y 26 muestran los resultados del análisis químico por FRX para dos muestras de escoria. Se prepararon y analizaron tres especímenes de cada muestra con el fin de evaluar la homogeneidad. En ambos casos se observan desviaciones estándar inferiores a 1%wt lo que significa que las muestras fueron homogenizadas correctamente.

Tabla 25. Análisis composición química por FRX para muestra 2032A (escoria negra). (%wt)

Muestra 2032A										
Especímen	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
1	13,79	4,51	1,46	28,61	4,62	3,89	0,291	0,097	0,39	30,02
2	13,86	4,47	1,47	28,79	4,64	3,90	0,293	0,097	0,39	29,82
3	13,38	4,35	1,41	26,96	4,66	3,77	0,285	0,094	0,38	28,78
Promedio	13,68	4,44	1,45	28,12	4,64	3,85	0,290	0,096	0,38	29,54
D.E.	0,26	0,09	0,03	1,01	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,67

Tabla 26. Análisis composición química por FRX para muestra 2032A (escoria blanca). (%wt)

Muestra 2032C										
Análisis	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
1	25,70	5,05	0,023	44,75	5,42	0,74	0,009	0,784	0,33	4,62
2	26,23	5,14	0,023	45,44	5,42	0,74	0,009	0,800	0,33	4,62
3	26,38	5,09	0,023	45,65	5,43	0,71	0,009	0,790	0,34	4,59
Promedio	26,11	5,09	0,023	45,28	5,43	0,73	0,009	0,791	0,33	4,61
D.E.	0,36	0,04	0,00	0,47	0,00	0,02	0,00	0,008	0,01	0,02

Como el objetivo del análisis por FRX es obtener información relevante para el control del proceso siderúrgico, con base en los parámetros establecidos con este fin (ver figura 36) se analizaron estas muestras de escoria. La tabla 27 muestra la cuantificación de estos parámetros para las dos muestras. En primer lugar, un análisis de la basicidad para la escoria negra sugiere un suministro adecuado de cal en el HEA pues el valor está dentro del rango esperado. Según la gráfica de basicidad vs. %MgO (figura 9) debería esperarse un contenido de MgO cercano al 9%. Sin embargo, dado que el MgO no fue posible cuantificarlo adecuadamente con la aplicación creada en este proyecto, no se puede concluir con certeza al respecto. Por otro lado, la basicidad obtenida para la escoria blanca sugiere un suministro insuficiente de cal acompañado por un posible desgaste de refractarios. Aunque la basicidad en este caso está muy cerca del límite inferior aceptable (1.86), nunca es bueno tener valores tan bajos pues significa, en términos de las reacciones ocurridas, que la cal no alcanzó a retener todo el SiO_2 y posiblemente fueron atacados los refractarios.

Tabla 27. Información relevante para el control del proceso siderúrgico obtenida del análisis por FRX para dos muestras nacionales de escoria.

Tipo de escoria	Basicidad	%wt MgO	%wt Fe_xO_y	%wt S	%wt P_2O_5
Negra (HEA)	2,05	4,64	29,54	O,095	0,29
Blanca(Horno Cuchara)	1,73	5,43	4,61	0,791	0,009

En cuanto al contenido de Fe_xO_y en la escoria negra, se puede decir que fue el adecuado pues está muy cercano al límite inferior aceptable (30%) y para la escoria blanca también pues está dentro del rango esperado. En cuanto al contenido de azufre, como era de esperarse aumentó en la escoria blanca. Sin embargo, no podría decirse que la desulfuración fue la más óptima pues es evidente que la basicidad de la escoria no fue la más adecuada para estimular significativamente esa reacción. En cuanto a la presencia de fósforo si se puede decir que durante el afino primario hubo una buena desfosforación pues el contenido de éste en la escoria blanca es casi nulo.

A partir de resultados como estos puede por ejemplo determinarse la cantidad óptima de insumos que debería ser agregada para producir diferentes tipos de acero. Para esto sería pertinente analiza varias escorias provenientes de coladas que fabricaran el mismo acero. Luego, comparando los resultados de la FRX con las cantidades agregadas en cada caso, podría establecerse un consumo óptimo de insumos para una calidad de acero específica. La tabla 28 por ejemplo presenta los resultados para una colada que buscaba fabricar un acero 1015. Este mismo acero se fabricó en la colada 2032 (ver tabla 26). La basicidad calculada para esta muestra fue de 3,01 en promedio lo que debería indicar un exceso de cal. Se conoce gracias a los datos proporcionados por la siderurgia que suministró las escorias que la cantidad de cal agregada en la colada 2032 fue de 600 kg mientras que en la colada 2499 fue de 800 kg. Esto comprueba entonces que efectivamente ocurrió un exceso de cal en la colada 2499 y sugiere para un acero 1015 un valor ideal de cal alrededor de 600kg.

Tabla 28. Análisis composición química por FRX para muestra 2499-1 (escoria negra). (%wt)

Muestra 2499-1										
%Wt	SiO2	Al2O3	Cr2O3	CaO	MgO	MnO	P2O5	S	TiO2	FeO
Análisis 1	10,68	4,63	1,182	32,64	4,63	4,27	0,39	0,163	0,386	38,09
Análisis 2	10,83	4,69	1,186	32,60	4,64	4,28	0,40	0,164	0,387	38,21
Análisis 3	10,85	4,72	1,185	32,41	4,64	4,28	0,40	0,164	0,386	38,31
Análisis 4	10,79	4,65	1,181	32,54	4,62	4,29	0,40	0,163	0,386	38,29
Promedio	10,79	4,67	1,184	32,55	4,63	4,28	0,39	0,164	0,386	38,23
D.E.	0,08	0,04	0,002	0,10	0,01	0,01	0,00	0,001	0,001	0,10

En esta sección se presentaron solo tres análisis de escorias por FRX. Se realizaron sin embargo alrededor de 20 análisis de coladas similares en unas ocasiones y diferentes en otras. Siguiendo la misma metodología de análisis de resultados propuesta se logró validar para el control del proceso siderúrgico. Estos resultados fueron analizados también con expertos siderúrgicos quienes corroborar su coherencia con el proceso y las características de las coladas de procedencia.

7.4.4 Caracterización de muestras de escoria por DRX

La figura 37 muestra el patrón de difracción obtenido para la muestra de escoria negra 2499-1. En primer lugar, a partir de las fases encontradas puede realizarse un análisis de la aplicabilidad de la escoria con base en la tabla 24. Debe aclararse sin embargo que esta cuantificación es solo una aproximación y estos valores no son exactos. Para realizar un análisis cuantitativo por DRX deben llevarse a cabo varios procedimientos que no fueron realizados en este proyecto. Además, como se sugirió en la metodología, se limitó la búsqueda de fases a un conjunto determinado por lo cual el equipo hace aproximaciones y balanceos con base en estas sin tener en cuenta aquellas que no se encuentren dentro de este grupo. Esta aproximación sin embargo da una primera idea de las proporciones entre fases y permite un acercamiento a las posibles aplicaciones de la escoria analizada.

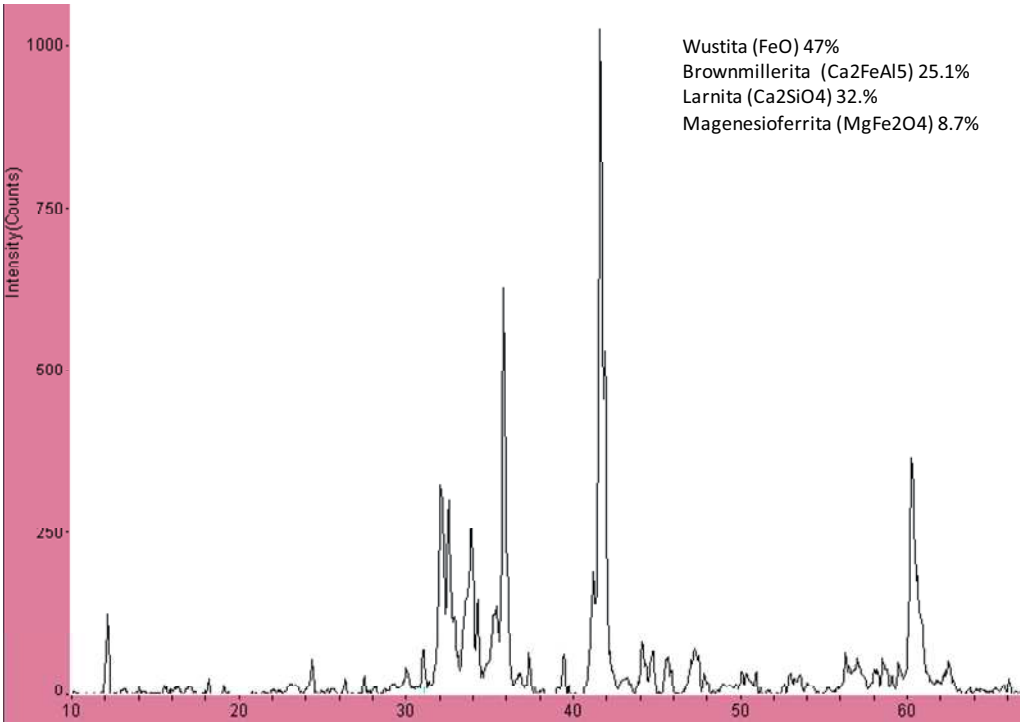


Figura 37. Patrón de difracción y cuantificación de fases para muestra 2499-1 (escoria negra)

Con base en el alto contenido de FeO encontrado, se podría decir en primer lugar que esta escoria debería ser procesada para recuperación de material metálico. Tiene un alto potencial para reutilización en el proceso siderúrgico como materia prima en hornos de fundición. Por otro lado, la presencia del compuesto Ca_2FeAl_5 sugiere, según la tabla 24, un alto potencial para aplicaciones hidráulicas como cemento. Una de las características de estos compuestos es su capacidad de hidratación. Esta escoria sería entonces también óptima para control de humedad. Por otro lado, tiene una cantidad de Larnita inferior a lo que se esperaría normalmente en una escoria negra. Esto le da menor resistencia mecánica a la compresión reduciendo su potencial para aplicaciones como sandblasting o construcción de vías. Una escoria óptima para sandblasting debería tener un porcentaje mayor de fases critalinas de calcio-silicatos.

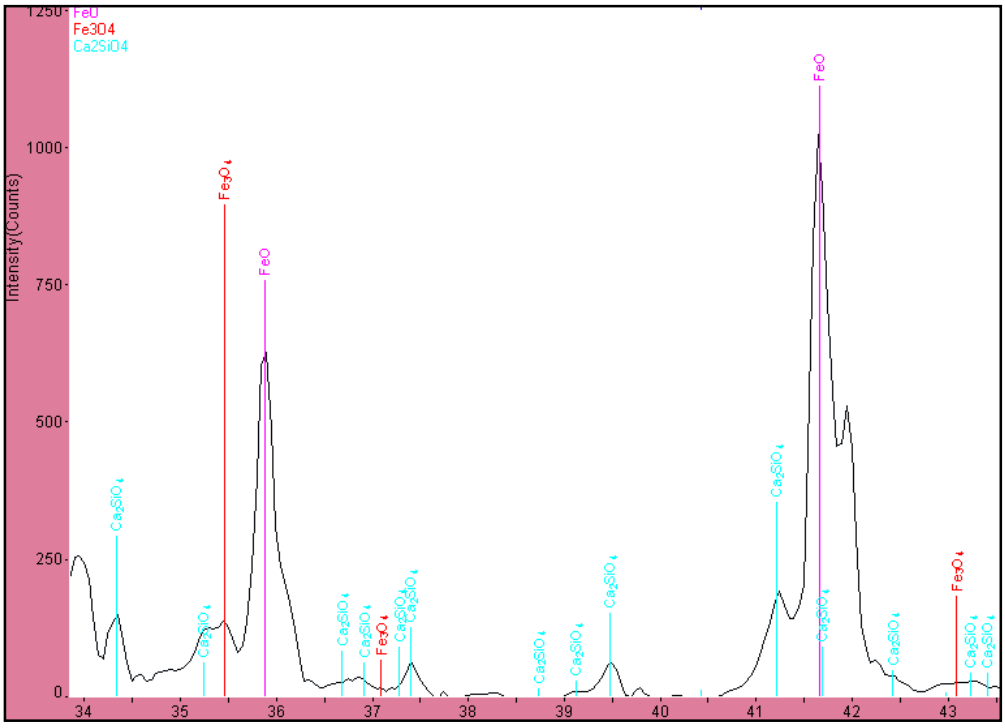


Figura 38. Comparación de patrón de difracción con bases de datos para FeO, Fe3O4 y Ca2SiO4. Muestra 2499-1 (escoria negra)

Para analizar el proceso siderúrgico, se realizó una comparación del patrón de difracción con los las bases de datos para la wüstita (FeO) y la magnetita (Fe3O4). Se evidencia que la única fase de óxido de hierro presente es wüstita (FeO) ya que los picos para la magnetita no coinciden con los detectados para la muestra. Se puede decir entonces que hubo un consumo adecuado de oxígeno ya que no se formó la fase Fe_3O_4.

Este mismo análisis se presenta a continuación pero esta vez para una muestra de escoria blanca (897). La figura 39 muestra el patrón de difracción obtenido con una aproximación a la cuantificación de fases. En primer lugar, se observa la presencia predominante de fases amorfas (Ca_2SiO_4 en rojo). Esto en términos de sus propiedades y características se traduce en desintegración, hidratación y poca resistencia mecánica a la compresión. La desintegración, que a simple vista puede evidenciarse por estar pulverizada desde su solidificación, le da un alto potencial como agregado para cemento pues se evitaría el paso de molienda. La hidratación también eleva su potencial para esta aplicación. Sin embargo, su baja resistencia mecánica a la compresión y la presencia de la fase Periclase (MgO_{libre}) en una proporción superior al 5% no la hace aplicable a la construcción de vías donde se requiere estabilidad dimensional ni a otras como sandblasting donde es fundamental la resistencia y nada deseable la desintegración. Por otro lado, el hecho de no haberse identificado fases de óxidos de hierro (pueden encontrarse en baja proporción ya que la cuantificación no es exacta) es favorable para el proceso siderúrgico pues significa que no hubo pérdidas metálicas mayores en el Horno Cuchara.

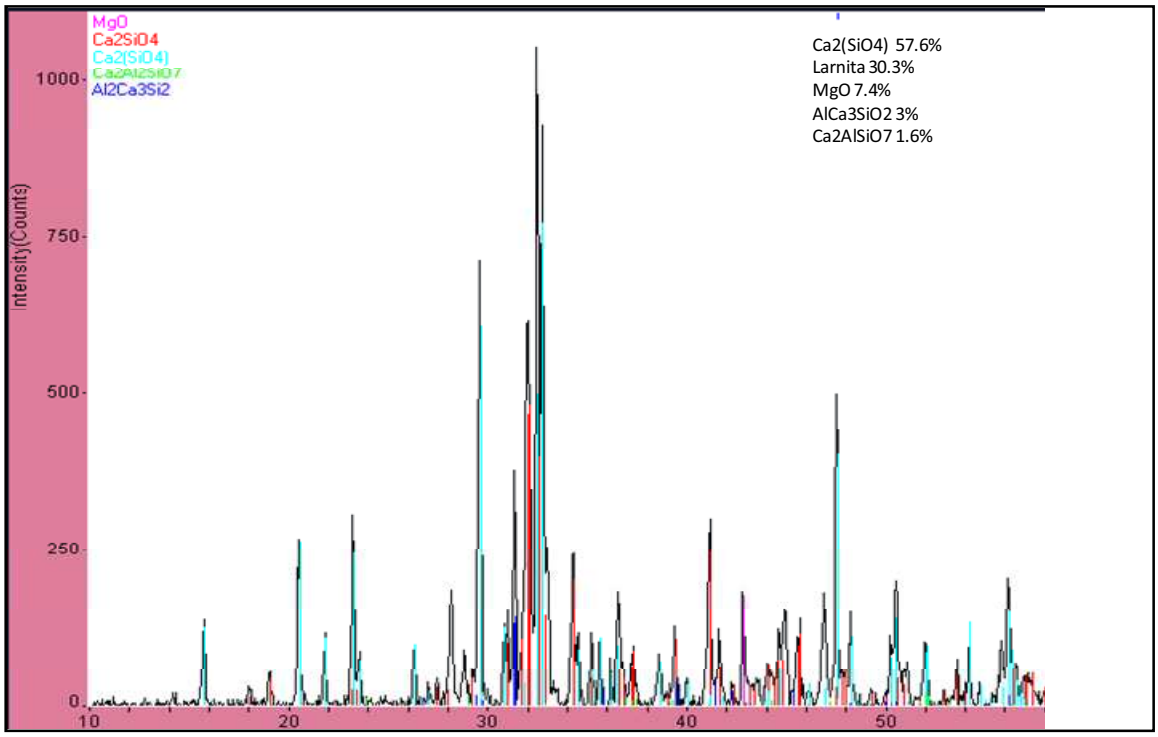


Figura 39. Patrón de difracción y cuantificación aproximada de fases para muestra 897 (escoria blanca).

8 CONCLUSIONES

Disponer de un protocolo adecuado y detallado de caracterización es fundamental para la obtención de resultados confiables, con mínimos porcentajes de error, que faciliten el análisis de materiales y procesos.

Se diseñó un protocolo para caracterización de escorias con FRX con resultados altamente confiables y validado por siderurgias nacionales. Mediante su implementación se logró la inferencia de parámetros fundamentales para el control del proceso siderúrgico.

Se diseñó e implementó un protocolo confiable para la caracterización de escorias con DRX. Con éste se logró un entendimiento general de sus propiedades físicas y mecánicas que permitieron revelar su potencial en diversas aplicaciones.

Mediante la implementación del protocolo final que integra las dos técnicas de caracterización logró corroborarse la complementariedad de éstas en cuanto al tipo de información que cada una revela y la cuantificación de elementos en las escorias.

A nivel nacional es fundamental avanzar en el estudio de caracterización de escorias con estas técnicas ya que a la fecha no es una práctica que se realice localmente a nivel industrial y representa un importante aporte a las industrias siderúrgicas nacionales.

9 REFERENCIAS

[1].Lakowicz Joseph R (1999) - ***Principles of Fluorescence Spectroscopy***, Nueva York, Editorial KPP, Segunda Edición

[2] Astigarraga U, Julio (1995) - ***Hornos de arco para fusión de acero. Teoría, cálculo y operaciones***. España, Editorial Mc Graw Hill, serie 9

[3].Rigaku (2008), ***Manual FRX.*** Recuperado el 21 de mayo de 2009 en: www.rigaku.com

[4] J. Setién, D. Hernández , J.J. González (2008) ***- Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material.*** Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, Universidad de Cantabria, España.

[5]. H. Motz, J. Geiseler (2001)- ***Products of steel slags an opportunity to save natural resources***, Duisburg, Alemania: Waste Management 21 (2001) 285±293

[6] M. Maslehuddin, Alfarabi M. Sharif, M. Shameem, M. Ibrahim, M.S. Barry (2002) - ***Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes***. Center for Engineering Research, Research Institute, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, *Saudi Arabia:* Construction and Building Materials 17 (2003) pp. 105–112

[7] ***Slag Atlas*** (2008) Comité de Fundamentos metalúrgicos del Instituto Alemán de hierro y acero VDEh, Alemania, Editorial Stahleisen, segunda edición.

[8].Escorias y Refractarios

[9] M.P Luxán, R. Sotolongo, F. Dorrego, E. Herrero (1999) - ***Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace,*** Instituto C.C.E. Torroja. Madrid, España: Cement and Concrete Research 30 (2000) pag. 517-519

[10] Bruker AXS, - ***Slag Analysis by X-Ray Fluorscence Spectroscopy***

[11] CIS-Centro de Industriales Siderúrgicos (2009) - ***Estadísticas mundiales de producción***, Argentina. Disponible en: http://www.cisider.org.ar

[12] H. Alanyalı , M. C¸ l, M. Yılmaz, S. Karago (2006) - ***Application of magnetic separation to steelmaking slags for reclamation.*** Faculty of Engineering, Kocaeli University, Turkey: Waste Management 26 (2006) pp. 1133–1139

[13] M. Tossavainen, F. Engstrom, Q.Yang, N.Menad, M. Lidstrom Larsson, B. Bjorkman (2006) - ***Characteristics of steel slag under different cooling conditions***. Division of Mineral Processing, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden: Waste Management 27 (2007) pp. 1335-1344

[14] Díaz Bárcenas Felipe(2002) - ***Evaluación de concretos adicionados con escoria,*** Tesis Ingeniería Civil Universidad Santo Tomás Bogotá.

[15] Conde, Wilfranz; Correa, John; Rueda, Adrián (2003) ***Utilización de escoria y ceniza de horno eléctrico de la siderurgia de Boyacá como agregado y llenante minera en las mezclas asfáltica.*** Bucaramanga, Colombia, Universidad Industrial de Santander, tesis de pregrado departamento de Ingeniería Civil.

[16] Luckma, Muhmood; Satish, Vitt: D. Venkateswaran (2008) - ***Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags***. Departamento de Ingeniería metalúrgica y Materiales, Instituto de Tecnología de Bombay, India: Cement and Concrete Research 39 (2009) pp. 102-109

[17] Caijun Shi (2001)-***Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production.*** CJS Technology Inc., Ontario, Canadá: Cement and Concrete Research 32 (2002) pp. 459–462

[18] Machado, Fernanda; Dos Reis, José Manoel; Da Cunha Carlos Jorge (2007) - ***Mineral phases of weatherer and recent electric furnace dust***. Laboratorio de Química Mineral Aplicada, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil; Laboratorio de Análise de Minerais e Rochas, LAMIR-UFRP, Curitiba, Brazil: Journal of Hazardous Materials 154 (2008) pp 417-425.

[19] Wakelin, David (1999) ***The making, shaping and treatment of steel.*** USA; AIST, 11° edición, Ironmaking Volume.

[20] H.Z. Shan, S.J. Zhuo R.X. Shen, C. Sheng (2008)- ***Mineralogical effect correction in wavelength dispersive X-ray florescence analysis of pressed powder pellets***. Beijing, China: Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) pp. 612–616

[21] Brouwer, P. (2006). ***Theory of FRX: Getting acquainted with the Principles.*** Holanda: PANalytical.

[22] RPS Qualitas, ***Métodos de Fluorescencia de Rayos X***, Consultoría Química y Medioambiental. Recuperado el 5 de Junio de 2009 en:

www.rpsqualitas.es/documentacion/dowloads/instrumental.

[23] Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2007). ***Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.*** Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[24] Gantiva, Nicolás. (2008) - ***Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X: conociendo la técnica y la utilización del espectrómetro ZSX Primus.*** Bogotá, Colombia, Universidad de Los Andes, tesis de pregrado departamento de Ingeniería Mecánica.

[25] Buhrke, Victor E; Jenkins, Ron; Smith, Deane (1998) - ***A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis***. Canada, Editorial Wiley-VCH.

[26] Visión de valores S.A (2007), ***Informe diario de mercado, Acerías Paz del Río***. Recuperado el 20 de Junio de 2009 en:

http://www.visiondevalores.com/PWVV/InvEco/Docs/VIVA_IE_InfAcciones_020807_Acerias_Paz_del_Rio.pdf.

[27] Amorocho, César Mauricio; Rey, Alvaro (1998) ***Estudio y análisis de la escoria de ferro-níquel como posible agregado liviano para mezclas de concreto estructural***. Bucaramanga, Colombia, Universidad Industrial de Santander, tesis de pregrado departamento de Ingeniería Civil.

[28] Harwood, Petrucci (1999) ***Química general, principios y aplicaciones moderna.*** España,Editorial Prentice Hall, Séptima edición

[29] ASM International (1990) ***Handbook of materials*** **characteization**. Vol. 10, décima edición.

[30] Jenkins, Ron; Synder, Robert (1996) ***Introduction to X-ray Powder Difractometry***. USA, editorial Wiley.Interscience, Vol 138.

[31] Gerdau (2008), ***Aceración: operación del HEA***. Documentación interna del Proyecto de Capacitación Acelerada Diaco-Uniandes.

[32] Gerdau (2008), ***Procesos siderúrgicos***. Documentación interna del Proyecto de Capacitación Acelerada Diaco-Uniandes.

10 ANEXO

PROTOCOLO PARA CARACTERIZAZIÓN DE ESCORIAS DEL HEA Y EL HORNO CUCHARA POR MEDIO DE LAS TÉCNICAS DE FRX Y DRX.

1. Alcance.

Este protocolo describe de forma general los procedimientos que deben seguirse para el análisis de escorias de acería con fluorescencia de rayos-x por dispersión de longitud de onda (FRX de ahora en adelante) y difracción de rayos –x (DRX) Incluye aspectos referentes a preparación de muestras y condiciones de medición para creación y ejecución de aplicaciones de análisis. Fue diseñado mediante experimentación con muestras de escorias del HEA y el Horno Cuchara provenientes de siderurgias nacionales. Aunque se encuentra validado para los equipos usados en el proyecto, busca establecer procedimientos generales para cualquier equipo con condiciones similares.

2. Equipos utilizados

FRX. Espectrómetro de fluorescencia de rayos-x Rigaku ZSX Primus.

DRX. Difractómetro de rayos -X Rigaku Ultima II.

3. *Preparación de muestras*

Este procedimiento incluye una fase general para ambas técnicas que incluye muestreo, obtención y acondicionamiento de polvos.

***3.1 Muestreo*.** Para un adecuado análisis debe lograrse la recolección de muestras representativas que repiquen en lo posible las características relevantes de la población. Deben considerarse los siguientes puntos:

3.1.1 Etapas de recolección. Para un adecuado seguimiento del proceso siderúrgico se deben recolectar muestras en tres momentos: al final de la fusión en el HEA, antes del cargue en el Horno Cuchara (justo cuando se agregan las ferroaleaciones) y al finalizar el afino en el Horno Cuchara.

3.1.2Cantidad de material de muestras. Se estima un mínimo de 200g para que la muestra sea representativa de una colada.

***3.2 Obtención de polvos*.** Molienda mecánica en molino vibratorio con tambor de WC. Debe tenerse especial cuidado de no exceder los 60 segundos (para no generar amorfismos en la estructura ni aglomeraciones) y no contaminar las muestras por remoción de material en los molinos o contacto con otras superficies.

3.3 Homogenización de tamaño de partícula. Se deben tamizar las muestras en

tamices estándar hasta un tamaño alrededor de 150 µm (malla No. 100). Este valor puede ser alterado siempre y cuando logre evitarse la aglomeración de polvos.

4. Análisis por FRX

Debe realizarse de manera previa a la DRX ya que los resultados de esta técnica ayudan a la cuantificación de fases por DRX. Para la construcción de la aplicación cuantitativa por el método de calibración empírica debe seguirse el procedimiento de la figura 1.

4.1 Selección de patrones

Deben adquirirse no menos de 8 patrones estándar de escoria que contengan los siguientes componentes: MgO, CaO, SiO_2, Fe_xO_y, P_2O_5, Cr_2O_3, S, MnO, Al_2O_3, Ti_2O_3.

Nota: Si se realizan el Horno Cuchara adiciones de Fluorita para control de viscosidad, debe construirse por aparte una curva específica para la escoria blanca con patrones que contengan Flúor.

4.1.1 Selección por composición. Los patrones deben seleccionarse en primera medida según el rango de composición que deben cumplir. Con base en las concentraciones que típicamente deberían esperarse en la escoria (revisión bibliográfica previa) se deben seleccionar patrones cuyo rango de composición para cada elemento cubra valores por encima y por debajo de los límites requeridos.

4.1.2 Método de preparación. Debe seleccionarse el método más adecuado de preparación de patrones con los que serán construidas la curvas de calibración. Estos se encuentran comercialmente como polvos sueltos pero pueden prepararse a partir de estos en pastillas prensadas o perlas fundidas. De esta selección dependerá la preparación de muestras.

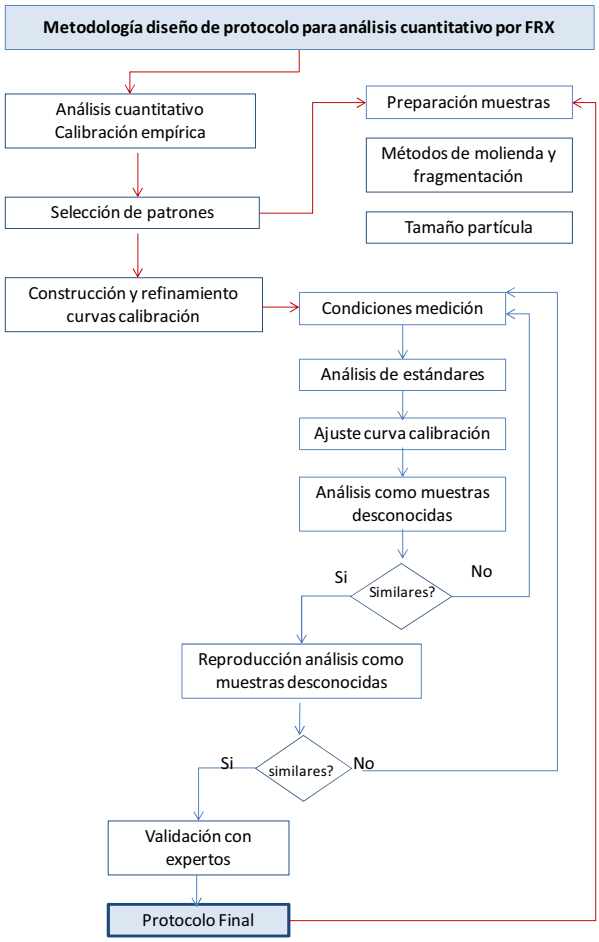


Figura 1. Metodología para creación de aplicación cuantitativa en FRX.

4.2 Construcción y refinamiento de curvas de calibración.

Para este fin debe repetirse iterativamente el ciclo mostrado en la

figura 1 partiendo de la selección de condiciones de medición.

4.2.*1 Condiciones de medición*

Las condiciones de medición que deben ser controladas se presentan en la tabla 1. Se sugieren es ésta la selección que de vería realizarse de dichas condiciones. Sin embargo, esta es una aproximación general y, dependiendo del equipo que se esté utilizando, deben controlarse hasta obtener resultados coherentes.

Condición de medición	Selección sugerida
Línea espectral	Líneas de mayor intens
Tiempo de análisis (s)	40-120, mayor para ele
Voltaje tubo de rayos-x	Máximo para el elemento
Número de patrones	>8
Corrección de efecto matriz	Si
Tipo de medición	Measurment-evitar Bal

Tabla 29. Condiciones sugeridas para creación de aplicación cuantitativa.

4.2.2. Análisis de patrones como muestras estándar y ajuste curva en gráfica de calibración empírica.

Luego de seleccionadas las condiciones de medición se debe iniciar el ciclo para creación de la aplicación cuantitativa. Se deben analizar los patrones primero como muestras estándar. El resultado de esto es una curva para cada elemento como la que se muestra en la figura 2.

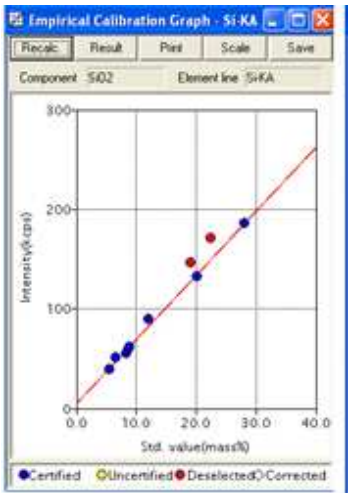


Figura 40. Gráfica de calibración empírica para el SiO2. Se señalan los puntos descartados manualmente para el análisis por desviarse de la curva.

Dicha curva tendrá tantos puntos como patrones utilizados. Se realiza una selección manual de los puntos que serán utilizados o despreciados. Debe procurarse que la mayoría de los puntos siga una correlación lineal entre la concentración (%wt) y la intensidad reportada (conteos por minuto). De ésta manera se eliminarán aquellos que se desvíen significativamente de la curva pero comprobando siempre que se cubra el rango de concentración requerido para cada elemento. Una curva ideal sería aquella donde se tuviera el máximo número de puntos posibles siguiendo una correlación adecuada. Una curva con muy pocos puntos generará errores significativos pues el espectrómetro deberá realizar extrapolaciones pronunciadas que le quitan precisión a los datos.

4.2.3 Comparación entre de análisis de patrones como muestra estándar y patrones como muestras desconocidas. Fin del ciclo de iteración.

Luego del ajuste de las curvas de calibración, se deben analizar los patrones primero como muestras estándar y luego como muestras desconocidas. La decisión sobre cuándo debe terminarse la iteración se toma a partir de la dicha comparación. Se debe llegar a unas condiciones de medición óptimas que generen la mayor aproximación posible entre estas dos mediciones para todos los elementos. Por lo general, los componentes más relevantes para el proceso siderúrgico son el MgO, CaO, SiO_2 y Fe_xO_y con los cuales debe procurarse la mayor precisión. El ciclo debe repetirse cuantas veces sea necesario variando las condiciones de medición con base a las sugerencias de la tabla 1.

4.2.2 Ejecución de la aplicación

Luego de creada la aplicación ésta debe ejecutarse. Se deben preparar al menos 4 especímenes de cada muestra. Con cada especímen se debe repetir el análisis varias veces para comprobar que el equipo arroja resultados similares. En caso contrario se deber volver a crear la aplicación cuantitativa. Se debe comprobar además que las composiciones promedio de los especímenes correspondientes a una misma muestra sean similares. Esto debe realzarse con el fin de corroborar que la muestra recolectadas es representativa de la colada.

4. Análisis por DRX

4.1 Montaje de muestras en el difractómetro. Las muestras pulverizadas y tamizadas a un tamaño máximo de 150 µm deben colocarse sobre porta-muestras estándar para análisis de polvos. Debe tenerse especial cuidado en la manipulación de estas para evitar contaminación. Se deben procurar además superficies lo más planas y homogéneas posibles en cuanto al espesor.

4.2 Selección de condiciones de medición. Al igual que para la FRX, ciertas condiciones deben ser seleccionadas con el fin de configurar el equipo de manera adecuada para el análisis. Estas condiciones son principalmente:

4.2.1 Ángulos de barrido. Debe seleccionarse una rotación de los detectores para un rango de 2Θ entre 20°-80° pues estos valores optimizan el tiempo de análisis. Este rango garantiza la identificación de las fases más relevantes en la escoria.

4.2.2 Tiempo de análisis. Debe utilizarse un paso máximo de 0.05°/s y realizarse un análisis escalonado. Este consiste en mantener los detectores a una posición determinada durante un tiempo indicado antes de rotar al siguiente ángulo. Este tiempo de escalonamiento no tiene un

valor crítico pero entre mayor sea, se obtendrá menor ruido en la señal, picos m{as refinados y menor probabilidades de solapamiento de picos. Generalmente se escoge alrededor de 5-10 segundos.

4.3 Comparación del patrón de difracción con bases de datos. Para optimizar este proceso que realiza a automáticamente el difractómetro, debe limitarse la búsqueda de fase ya que no todos los compuestos químicos presentes en las escorias contienen información relevante acerca de éstas y del proceso siderúrgico. De no realizar este proceso, el equipo comparará el patrón con muchas fases que muy posiblemente no estén en la muestra o estén en cantidades insignificantes. Al limitar las posibilidades de búsqueda a un grupo determinado de compuestos que generalmente deberían presentarse, se optimizó el tiempo de análisis.
Esta selección de fases debe realizarse según las condiciones del proceso siderúrgico tales como los insumos utilizados, la composición típica de la chatarra, etc. Sin embargo, para las escorias en general, las fases más relevantes son: β-Ca_2SiO_4, ϒ -Ca_2SiO_4, 3CaO.SiO2, [$Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$], (Ca_2SiO_4) ,2MgO.SiO_2, CaO.MgO.SiO_2, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, y en general, fases compuestas de Mg, Fe, CaO, Al_2O3 y SiO_2.

En caso que el equipo no logre automáticamente identificar para cada pico la fase correspondiente, debe recurrirse a los resultados de la FRX. Se compara el %wt de un elemento en la FRX con el %wt que suman las fases que lo contienen en la DRX. Si se encuentra que la suma de todas las fases conteniendo un elemento es muy inferior al %wt resultante en la FRX entonces se inicia una búsqueda manual de fases con dicho elemento en el difractómetro.