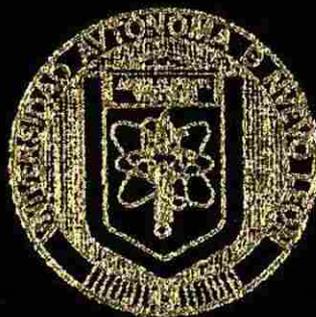


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

PROGRAMA ESCUELA-INDUSTRIA

U.A.N.L. - HYLSA, S. A.



EFECTO DE LA CALIDAD QUIMICA DEL FIERRO
ESPONJA (HRD) SOBRE SU MECANISMO
DE FUSION

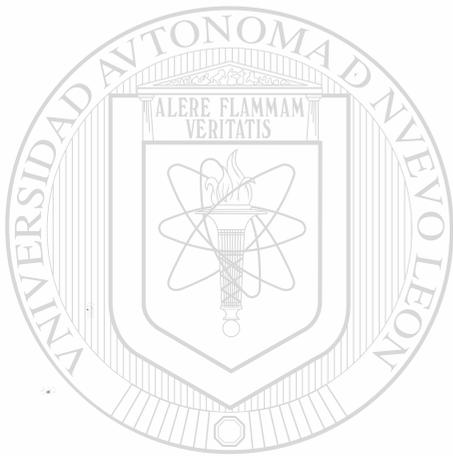
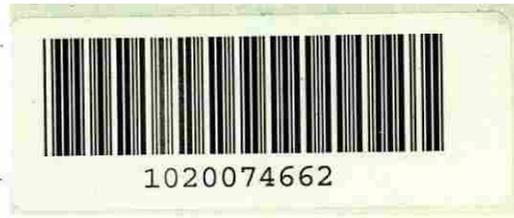
TRABAJO PRESENTADO COMO TESIS
PARA LA OBTENCION DEL GRADO EN LA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

POR

MARCO ANTONIO HERRERA GARCIA

MONTERREY, N. L.

OCTUBRE DE 1989



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

PROGRAMA ESCUELA-INDUSTRIA

U.A.N.L. - HYLSA, S. A.



EFECTO DE LA CALIDAD QUIMICA DEL FIERRO

ESPONJA (HRD) SOBRE SU MECANISMO
DE FUSION

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TRABAJO PRESENTADO COMO TESIS
PARA LA OBTENCION DEL GRADO EN LA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

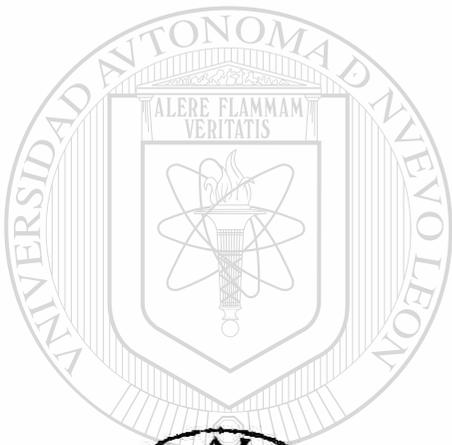
POR

MARCO ANTONIO HERRERA GARCIA

MONTERREY, N. L.

OCTUBRE DE 1989

TM
25521
FCQ
1989
H4



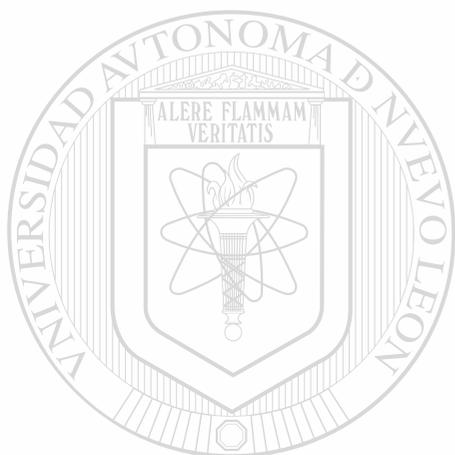
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



161983

**EFFECTO DE LA CALIDAD QUIMICA DEL FIERRO ESPONJA (HRD)
SOBRE SU MECANISMO DE FUSION.**



**PROGRAMA ESCUELA - INDUSTRIA
U.A.N.L. - HYLSA S.A.**

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
TRABAJO PRESENTADO COMO TESIS
PARA LA OBTENCION DEL GRADO EN LA
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA. ®

ALUMNO : MARCO ANTONIO HERRERA GARCIA.
ASESOR : ING. JULIAN SANCHEZ R.
CLIENTE : ING. RICARDO VIRAMONTES B.
ABRIL DE 1989.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la valiosa ayuda que me brindaron las siguientes personas e instituciones durante la realización de esta tesis.

* En HYLSA S.A.

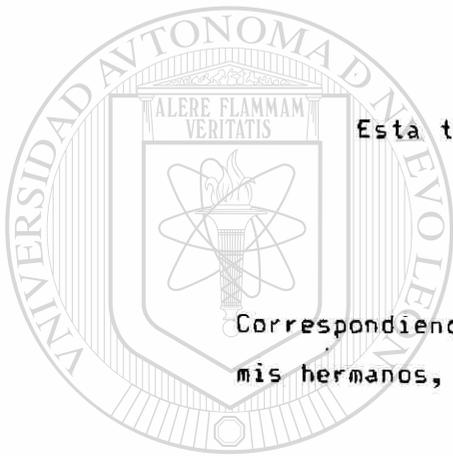
- Ing. Julian Sánchez.
- Ing. Ricardo Viramontes.
- Dr. Pablo Longoria.
- Personal de Acería Piloto IyD.
- Personal del Laboratorio de Reducibilidad IyD.
- Personal del Laboratorio Químico IyD.
- Srita. Lidia Martínez.
- Srita. Marcela Elizondo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

* En la Facultad de Ciencias Químicas U.A.N.L.

- Dr. Gabriel Gojon.
- Ing. Severo Flores.

* Departamento de Graduados del Instituto Tecnológico de Saltillo



Esta tesis la dedico con todo respeto a:

DIOS PADRE.

Correspondiendo a su **AMOR** hecho realidad en mis padres,
mis hermanos, mis hijos, mis amigos y muy especialmente
en el **AMOR** de mi esposa.

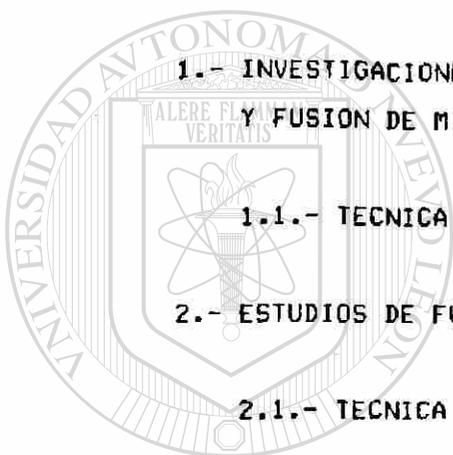
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



INDICE.

I.-	SUMARIO.	1
II.-	INTRODUCCION.	3
III.-	ANTECEDENTES.	6
	1.- INVESTIGACIONES DE REDUCCION Y FUSION DE MINERALES.	7
	1.1.- TECNICA EXPERIMENTAL.	8
	2.- ESTUDIOS DE FUSION DE HRD.	10
	2.1.- TECNICA EXPERIMENTAL.	10
<hr/>		
	3.- RESULTADOS OBTENIDOS.	11
	4.- ESTUDIOS DE HRD EN DTA.	14
IV.-	PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCION DEL EQUIPO.	16
	1.- SELECCION DE LA MUESTRA.	16
	2.- REDUCCION DE MINERALES.	17
	3.- ANALISIS QUIMICOS.	19
	4.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA).	19
	5.- CALIBRACION DEL DTA.	24



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



6.- PRUEBAS PRELIMINARES,-----	25
V.- PRESENTACION DE RESULTADOS,-----	29
1.- ANALISIS QUIMICO DEL HRD,-----	29
2.- RESULTADOS DEL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.--	30
2.1.- REACCIONES QUIMICAS,-----	31
1) OXIDACION,-----	32
2) REDUCCION SECUNDARIA,-----	34
2.2.- TRANSFORMACIONES DE FASE,-----	39
1) TRANSFORMACIONES DE HIERRO,-----	39
2.3.- FORMACION DE GRUPOS COMUNES,-----	42

VI.- CONCLUSIONES,-----	54
-------------------------	----

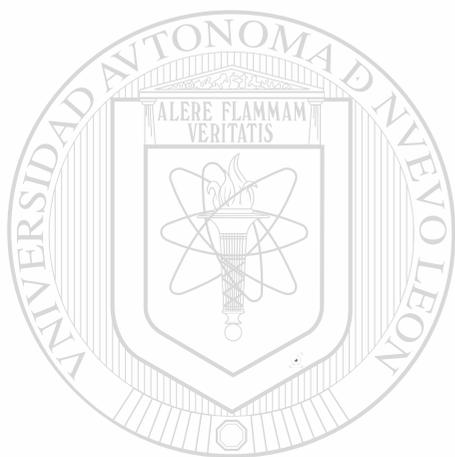
VII.- ANEXOS. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A.- PRUEBA HYL DE REDUCIBILIDAD,-----	58
B.- FUENTES DE ERROR,-----	61
C.- DESCRIPCION DE EQUIPO DTA,-----	65
D.- EFECTO DE LOS PARAMETROS DE OPERACION ----- EN LOS RESULTADOS DE DTA.	68
E.- EFECTO DE OXIDACION Y REDUCCION EN EL ----- ANALISIS QUIMICO DEL HRD.	73

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

IX.- TABLAS.

X.- FIGURAS.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

I.- SUMARIO

En el proceso de la producción de acero el HRD (Hierro de reducción directa o fierro esponja) actualmente ocupa un papel muy importante y el conocimiento de sus características físicas y químicas son de gran interés tanto para productores como para sus consumidores.

En la presente investigación se determina la influencia que tienen los componentes de la ganga del HRD, sobre la presencia de fases sólidas con bajos puntos de fusión (Menores a los del Fe) que definen propiedades físicas del HRD a altas temperaturas como son el ablandamiento, sinterización, reducibilidad, etc.

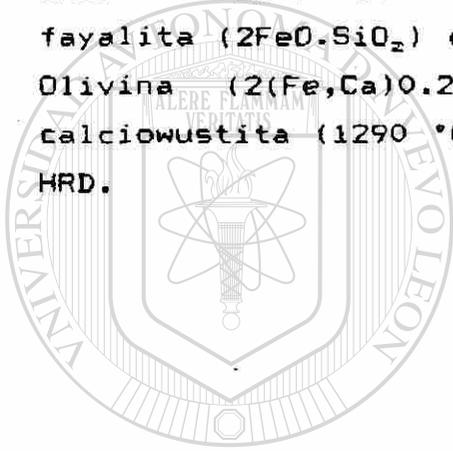
La técnica utilizada para la detección de estas fases es el análisis térmico diferencial (DTA) el cual no ha sido ampliamente utilizado en el estudio del HRD y del cual se puede obtener una gran cantidad de información referente a las reacciones químicas y transformaciones de fase que tienen lugar en el HRD durante su calentamiento hasta su fusión.

Las muestras de HRD estudiadas corresponden al utilizado industrialmente para ser fundido en horno eléctrico de arco variando los compuestos de la ganga dentro del intervalo normal del HRD para este uso. El efecto de la metalización y el contenido de carbón también fueron estudiados por ser los principales indicadores de la calidad del HRD.

Los resultados señalan al carbón y FeO como los principales formadores de fases con bajo punto de fusión. Niveles altos de carbón en el HRD originaron la presencia de cementita (Fe_3C) con temperaturas de inicio de fusión de 1154 °C para niveles de carbón superiores al 2 %. Sin embargo para obtener estos niveles de carbón a esta temperatura, se

requieren niveles bajos de FeO que limiten la reacción de reducción secundaria entre el carbón y el FeO durante el calentamiento la cual fue registrada iniciándose a los 600 °C aproximadamente.

La combinación de porcentajes de FeO superiores a 15 %, CaO mayor de 1.8 % y SiO₂ mayor de 2.4 % presentó fases con puntos de fusión que van desde 1108 a 1290 °C dependiendo principalmente de la relación CaO/SiO₂. Las transformaciones indicadas en el DTA fueron identificadas con fases del tipo fayalita (2FeO.SiO₂) con temperaturas de fusión de 1170 °C, Olivina (2(Fe,Ca)O.2SiO₂) fundiendo desde 1093 °C y calciowustita (1290 °C) conforme se incrementa el CaO en el HRD.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

II.- INTRODUCCION

A través de los años el uso de hierro esponja ó Hierro de Reducción Directa (HRD) ha incrementado su producción, llegando actualmente a niveles de 13.6 millones de toneladas producidas en 1988. La combinación de reducción directa - horno eléctrico de arco en la producción de acero se ha establecido como una opción, que compite en eficiencia y calidad con el proceso tradicional a través de la ruta alto horno - convertidor de oxígeno.

Esta ruta de producción de acero es de vital importancia en países que tienen abundantes reservas de gas natural como lo es México donde se produce HRD a través del proceso de reducción directa HYL desarrollado en este país desde 1957. Actualmente la mayor cantidad de HRD que se produce en el mundo se utiliza como carga del Horno eléctrico de arco en sustitución de chatarra.

Por su importancia el HRD ha sido y es actualmente uno de los temas de investigación que ocupa la atención de diversos centros de investigación metalúrgica en todo el mundo.

Se ha determinado que la calidad química del mineral así como los aditivos utilizados en el proceso de peletizado, tienen una gran influencia tanto en el proceso de reducción directa como en los procesos de fusión de HRD (Horno eléctrico y Alto Horno). Esto es debido principalmente a la formación de diferentes fases sólidas en el pelet que le determinan propiedades tales como resistencia mecánica, reducibilidad, aglomeración, ablandamiento, temperatura de inicio de fusión etc.

La mayor parte de los estudios realizados referentes al

efecto de los compuestos de la ganga en el pelet sobre su temperatura de inicio de fusión, están enfocados al uso de pellets de mineral, sinter o HRD en el alto horno. Debido a que la presencia de fases con bajo punto de fusión, afecta la posición y extensión de la zona cohesiva o de ablandamiento del alto horno, teniendo una influencia directa en la distribución de los gases calientes dentro del horno al verse alterada su permeabilidad y estabilidad de operación.

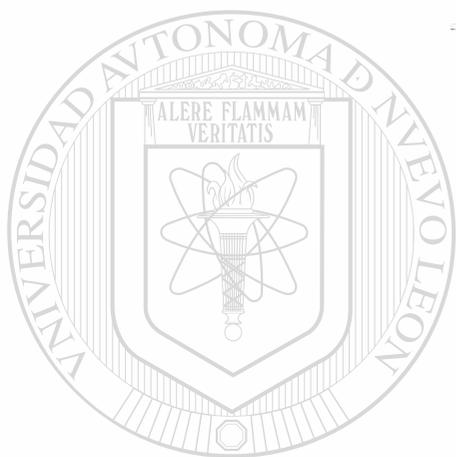
Un efecto similar ocurre en el proceso de reducción directa donde la formación de fases con bajo punto de fusión es uno de los factores que determinan la reducibilidad del pelet a altas temperaturas (>980 °C). Esto se debe al bloqueo que sufren los poros del pelet por la formación del líquido inicial el cual impide que los gases reductores lleguen a reducir las zonas internas del pelet.

La formación de estas fases durante el proceso de peletizado y reducción tiene una relación directa sobre la velocidad de fusión del HRD de acuerdo con los resultados obtenidos en investigaciones realizadas sobre fusión de HRD en acero líquido.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La presente investigación tiene como objetivo general incrementar el conocimiento sobre la fusión del HRD desde un punto de vista físico - químico que sirva de base para comprender su comportamiento en los procesos de fabricación de acero donde se utiliza (reducción directa, alto horno, horno eléctrico de arco), y poder dar solución a diversos problemas relacionados con su uso en estos procesos. Específicamente se determinan las transformaciones de fase que presenta el HRD de diferentes composiciones químicas buscando principalmente las transformaciones sólido - líquido que se presentan a temperaturas inferiores al punto de fusión del fierro, debido a la presencia de fases de bajo punto de fusión

formadas por los compuestos de la ganga. La determinación de las temperaturas de transformación de fase se realiza a través del uso del análisis térmico diferencial de muestras de HRD con diferentes composiciones químicas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

III.- ANTECEDENTES

Diversos estudios han sido realizados buscando los efectos que tienen los diferentes componentes de la ganga en cada uno de los procesos donde se utilizan pelets de mineral o HRD. Generalmente las investigaciones realizadas en este tema han sido enfocadas a tratar de modelar lo que ocurre en cada proceso y evaluar los cambios operativos que surgen al utilizar pelets de HRD de diferentes calidades químicas, y en algunos casos determinar cuales son las causas que motivan estos cambios originados principalmente por alteraciones en las propiedades físicas y químicas de los pelets.

El contenido de compuestos de la ganga que llega a presentar el HRD, procede de dos fuentes principales: a) De la calidad del mineral, es decir de los compuestos con los que el óxido de hierro está ligado desde la mina y que pueden variar dependiendo del lugar donde se extraiga el mineral el cual en algunos casos dependiendo de su composición química puede ser cargado a los reactores de reducción directamente en trozo. b) Durante el proceso de peletizado donde el mineral es molido y concentrado para aumentar su porcentaje de unidades de hierro y posteriormente mezclarlo con compuestos aglomerantes como son bentonita, cal, dolomita etc. para después formar los pelets verdes que pasarán a hornos de quemado donde son sometidos a temperaturas superiores a los 1300 °C dando lugar a su sinterización incrementando así sus propiedades de resistencia mecánica debido a la formación de fases entre los óxidos de fierro y los aglomerantes.

Las investigaciones que han sido realizadas hasta la fecha para estudiar el fenómeno de la fusión en los procesos metalúrgicos, se han enfocado al proceso de alto horno principalmente y a la fusión en el horno eléctrico de arco.

1.- INVESTIGACIONES DE REDUCCIÓN Y FUSIÓN DE MINERALES.

Los estudios relacionados con la fusión de minerales (sinter o pelet) y prerreducidos como carga del alto horno, han generado la mayor fuente de información referente a los mecanismos de inicio de fusión relacionándolos con su composición química. El enfoque que presentan estos artículos, está encaminado al estudio del comportamiento de estos materiales en la zona cohesiva del alto horno o zona de ablandamiento y fusión.

La forma, extensión y posición de esta zona cohesiva en el alto horno, tiene influencia principalmente en la distribución de los gases calientes que provienen de las toberas afectando la permeabilidad del horno y su estabilidad de operación. En un segundo término afecta la carga térmica en las paredes disminuyendo la vida del horno.

Las características de la zona cohesiva dependen principalmente de las propiedades de ablandamiento y fusión de los materiales cargados al horno. Estas propiedades a su vez dependen de la composición química del material cargado. Debido a lo anterior en estas investigaciones se estudian los efectos que tiene el índice de basicidad, grado de reducción, contenido de sílice, cal, etc., en propiedades como temperatura de ablandamiento, fusión, caída de presión a través de la carga, velocidad de reducción etc.

Aunque el enfoque de estos estudios está dirigido al alto horno y a materiales con intervalos de composición química diferentes al que se usa en reducción directa y horno de arco, los resultados obtenidos son válidos como base para observar las tendencias generales del comportamiento de fusión, que presentan el sinter o pelet de alto horno al variar su

composición química, siendo estos materiales muy similares al HRD.

Estudios similares se han realizado enfocados al proceso de reducción directa determinando la influencia de la ganga en factores como son: la velocidad de reducción, propiedades mecánicas durante y después del proceso de reducción y formación de lajas en los reactores.

1.1- TECNICA EXPERIMENTAL.

La técnica experimental más usada en los estudios del comportamiento de mineral en alto horno consiste en simular la operación del alto horno en la zona cohesiva utilizando un arreglo experimental como el que se muestra en la figura 1, el cual consiste de un horno eléctrico vertical con varias zonas controladas independientemente. Dentro del horno se introduce un tubo protector de material refractario cerrado con conexiones para la entrada y salida de gases. Dentro del tubo protector se tiene un tubo de grafito que contiene la muestra de mineral en la parte superior, mientras que en la parte inferior tiene material refractario que se utiliza para precalentar el gas que fluirá a través de la muestra. Estas dos partes están separadas por una rejilla de grafito. Inmediatamente debajo de la rejilla se tiene un recipiente de grafito para recolectar el material fundido. Se puede aplicar presión a la muestra por medio de un pistón con émbolo de grafito. Todo el arreglo está suspendido de una balanza electrónica. La caída de presión a través de la muestra es determinada al medir la presión antes y después de que el gas pase por la muestra. Este arreglo básico puede presentar ligeras variaciones principalmente en la forma de montar la muestra presentándose en algunos estudios entre capas de coke de diferentes granulometrias para simular aún mas el alto horno. Con este arreglo experimental se obtiene información

de la temperatura de la muestra, caída de presión, dilatación o contracción y variaciones en el peso, análisis de gases de salida; por lo que pueden ser estudiados fenómenos relacionados con la muestra tales como:

- Reducción.
- Fusión.
- Sinterización.
- Dilatación.
- Carburización.
- Ablandamiento.

En este tipo de estudios la determinación de la temperatura del inicio de fusión de la muestra no se realiza en forma directa sino a través de medir u observar los efectos que origina la formación del líquido tales como caída de presión del flujo de gas a través de la muestra o la disminución en la altura de la cama. Debido a esto se debe definir un criterio que permita determinar con cuanta caída de presión o a que porcentaje de disminución en la altura ya se puede considerar que se ha iniciado la fusión. Estos criterios difieren de un estudio a otro por lo que es difícil relacionar los resultados entre los diferentes trabajos de investigación. Sin embargo las tendencias de los resultados sí pueden ser comparadas.

Como un medio de apoyo a la experimentación en algunos estudios, se han utilizado técnicas de microscopio óptico y electrónico para observar y analizar los pelets en diferentes etapas de la prueba, desarrollando teorías del comportamiento de la fusión del material en base a la observación y análisis de las fases presentes relacionándolas con los compuestos originales del material y su ubicación en los diagramas de fase.

2.- ESTUDIOS DE FUSION DE HRD.

Otros estudios han sido realizados con el objetivo de comprender la fusión de pelets de HRD al introducirse dentro de un baño de acero líquido, esto es simulando lo que ocurre durante la alimentación continua del HRD en el horno eléctrico de arco buscando incrementar su velocidad de fusión. En este proceso intervienen principalmente las propiedades térmicas del HRD como son conductividad térmica, capacidad calorífica y punto de fusión entre otras, y estas propiedades dependen a su vez de la composición química y estructura del pelet.

La búsqueda de la obtención de pelets de HRD con altas velocidades de fusión tiene una repercusión directa sobre la operación del Horno eléctrico de arco cuando se cuenta con un sistema de alimentación continua de pelets de HRD. Al incrementar la velocidad de fusión de los pelets, estos se incorporarán en menos tiempo al baño de acero líquido pudiendo así aumentar la velocidad de alimentación del HRD sin llegar a la acumulación de material que dificulte la operación y disminuya la eficiencia del horno.

2.1.- TECNICA EXPERIMENTAL.

El arreglo experimental utilizado generalmente en este tipo de estudios, se muestra en la figura 2 y consiste de un horno Tamman el cual genera calor al pasar corriente a través de un tubo de grafito que a su vez calienta indirectamente el crisol de grafito o alúmina que contiene acero líquido. Presenta un sistema para la medición y análisis de los gases que se desprenden durante la fusión del HRD y un sistema para el control de la temperatura del horno. La determinación de la velocidad de fusión de los pelets se realiza por observación directa del pelet a través de una mirilla en la parte superior del horno por lo que la determinación del fin

de la fusión depende del observador el cual lleva el registro del tiempo, siendo en algunas ocasiones difícil decidir en que momento el pelet se ha incorporado al baño por completo sobre todo cuando se ha formado escoria.

El procedimiento que se utiliza es simplemente arrojar pelets de HRD de diferentes composiciones químicas dentro del baño de acero líquido y medir el tiempo que tarda en incorporarse en él, además de cuantificar y analizar los gases que se desprenden de la fusión del HRD. Complementariamente en algunos estudios se ha interrumpido este proceso para obtener muestras de HRD y realizarles un estudio de microscopio óptico y electrónico.

3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

De estas experimentaciones se han obtenido diversos resultados que cuantitativamente corresponden a situaciones diferentes dependiendo del objetivo buscado siendo el comportamiento físico - químico el mismo para cada uno de ellos.

De los compuestos que principalmente forman la ganga del HRD (FeO , SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3) los que principalmente tienen influencia sobre la temperatura de inicio de fusión son el FeO que depende del grado de reducción que tenga el pelet y del SiO_2 y CaO cuya relación se reporta como la basicidad binaria ($B2 = \text{CaO} / \text{SiO}_2$).

Del efecto de estos compuestos sobre el punto de inicio de fusión P. Barnaba (ref. 1) reporta la gráfica de la figura 3 donde se presenta el efecto del grado de reducción y la basicidad del sinter de mineral que utilizó en su experimentación sobre la temperatura de inicio de ablandamiento, la cual se determinó como la temperatura donde

la caída de presión a través de una cámara de sinter aumentaba en 1 KPa de acuerdo a un arreglo experimental como el de la figura 1.

En esta gráfica se observa que la temperatura de inicio de ablandamiento aumenta al incrementarse el grado de reducción lo que implica una disminución en el FeO del sinter. El grado de reducción del sinter examinado varía del 60 al 80%. La temperatura de inicio de ablandamiento tiene valores mayores para basicidad entre 1.6 y 1.8. Las muestras de sinter utilizadas presentaron intervalos de composición como los que se muestran en la tabla 1, los cuales tienen niveles de ganga mucho mayores a los que presenta el pelet de mineral utilizado para reducción directa.

Estos resultados concuerdan con los reportados por Borje Bjorkvall y P.A. Ilmoni (ref. 2) en relación a la disminución del punto de fusión al incrementarse el porcentaje de FeO atribuyéndolo a la formación de fayalita ($2\text{FeO} - \text{SiO}_2$). Adicionalmente reportan el aumento del punto de fusión al incrementar el MgO lo que también reporta P. Barnaba (ref. 3) en su estudio y que se presenta en la figura 4 la cual muestra un incremento en la temperatura de inicio de ablandamiento con el incremento en el MgO a dos niveles de basicidad. Esto también es reportado por L. Bentell, (ref. 4) relacionándolo con la formación de magnesio - wustita con un punto de fusión superior al de la wustita.

En los estudios de fusión de HRD en acero líquido (ref. 5.11) también se reporta un aumento en la velocidad de fusión del HRD para pelets con basicidades del 1% (CaO/SiO_2) y niveles de CaO y SiO_2 menor al 5% relacionando también este comportamiento a la formación de fases $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{FeO}$ con bajo punto de fusión. Sin embargo para niveles mayores del 5% en estos compuestos la velocidad de fusión decrece al formarse

una capa fundida de escoria alrededor del pelet que limita la transferencia de calor hacia el interior del pelet.

El efecto de las variaciones en el porcentaje de Al_2O_3 en los pelets y sinter de mineral sobre su punto de fusión no resultaron ser significativas en los experimentos realizados por P. Barnaba (ref. 1,3,12,13) y tampoco en los de velocidad de fusión de Akira Sato (ref. 5,6,8) para niveles menores al 2% de Al_2O_3 .

En los estudios sobre la reducción de minerales como los realizados por A.L. Morrison (ref. 15) se muestra el efecto de que se generen fases con bajo punto de fusión sobre la velocidad de reducción. Cuando la temperatura de reducción se incrementa entre 1075 °C y 1150 °C se incrementa la formación de fases de escoria que identifica como mezclas complejas de FeO, CaO, SiO_2 y Al_2O_3 . En los pelets reducidos a más altas temperaturas, la generación de escoria fue excesiva llegando a rodear las fases ricas en óxido de hierro limitando su reducción por los gases reductores que tienen que difundirse a través de esta barrera.

De la información obtenida de algunos de estos estudios a través del uso de microscopio óptico y electrónico para identificar y analizar las fases presentes en los pelets y en el líquido inicial, P. Barnaba (ref. 12) reportó una relación entre la basicidad del pelet y la del líquido inicial formado la cual se muestra en la figura 5 donde se observa que la fase líquida de escoria tiene una basicidad menor que el pelet original; esta determinación la hizo utilizando el microscopio electrónico de barrido con capacidad de análisis. Además a través de la composición química promedio de la fase escoria para muestras de sinter de mineral con SiO_2 6%, Al_2O_3 1.8%, MgO 1.2%, relación CaO / SiO_2 entre 1.4 y 2.0 y FeO 7% identificó fases de melilita ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) al transportar

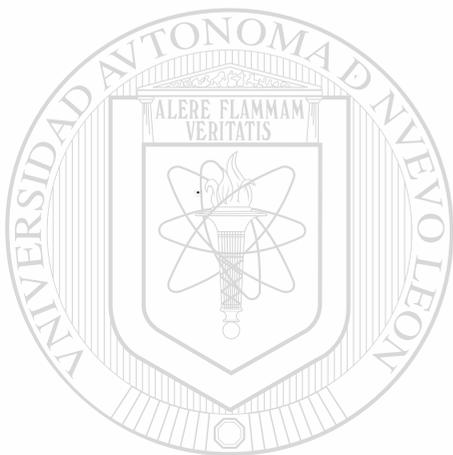
los análisis promedio sobre el diagrama ternario $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ como se muestra en la figura 6. Esto mismo lo realizó para las muestras con niveles altos de MgO (2%-5%) identificando las fases en el diagrama $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ justificando así el incremento en el punto de fusión encontrado en las experimentaciones que realizó. Para los niveles de MgO que utilizó el punto de fusión de la wustita se incrementó 90°C para un aumento de 3% de MgO .

4.- ESTUDIOS DE HRD EN DTA.

El análisis térmico diferencial como una técnica viable para estudiar el comportamiento durante su fusión del HRD, no ha sido utilizado ampliamente. Los estudios realizados usando esta técnica para la evaluación de las temperaturas de fusión del HRD, se limitan a los realizados por K. Sadrnezhaad (ref. 10) quien lo utilizó para determinar las temperaturas de transformación de un pelet de HRD con muy alta metalización y un carbón de 1%. Los resultados obtenidos corresponden prácticamente a las transformaciones de Fe puro como se muestra en la tabla 2. La influencia del FeO en las propiedades físicas de la escoria fue estudiada por S.A. Gaurilko (ref. 11) utilizando también análisis térmico diferencial formando escorias artificialmente y variando el porcentaje de FeO. La figura 7 muestra las diferentes gráficas obtenidas en el análisis térmico diferencial para los diferentes niveles de FeO en la escoria, observándose la disminución de la temperatura de inicio de fusión desde $1225^\circ\text{C} - 1160^\circ\text{C}$ al incrementarse el FeO de 1.9% a 19.85%.

En estos estudios se observa la capacidad y ventajas que puede tener el realizar un estudio más completo sobre la fusión del HRD utilizando análisis térmico diferencial y obtener así información más precisa de las transformaciones

que presenta el HRD con diferentes composiciones químicas, determinando en forma más directa la temperatura de inicio de fusión y para muestras de HRD con intervalos de composición química normalmente utilizados en la producción de acero vía reducción directa - horno eléctrico de arco.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

IV. PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCION DEL EQUIPO.

El procedimiento que se siguió para la realización de este trabajo experimental es el siguiente.

1.- SELECCION DE LA MUESTRA.

Para la generación de las muestras de HRD utilizadas en este trabajo de investigación se partió desde la obtención de pelets de mineral con composición química dentro de los límites normalmente requeridos en los procesos de reducción directa y horno eléctrico de arco. Se utilizaron pelets producidos en plantas industriales.

Estos pelets de mineral se obtuvieron en el almacén de minerales del laboratorio de reducibilidad de Investigación y Desarrollo de HYLSA donde se determina el comportamiento de los minerales durante el proceso de reducción. En este almacén se tienen muestras de pelets de muy diversos minerales procedentes de todo el mundo, por lo que fue posible seleccionar pelets de mineral con niveles de ganga diversos.

Se eligieron seis muestras de mineral, cinco en forma de pelet y una de mineral a granel seleccionándose muestras con niveles altos y bajos de CaO y SiO_2 , ya que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía estos son los compuestos que principalmente afectan el punto de fusión del HRD. Cada muestra consistió de tres kilos de mineral el cual se homogeneizó, cuarteó y distribuyó como se muestra en la figura 8, de tal forma que de cada muestra de mineral se generaron cuatro muestras de pelets de HRD obteniéndose al final un total de veinticuatro muestras con diferentes porcentajes de metalización, carbón, CaO , SiO_2 , FeO , Al_2O_3 y MgO .

2.- REDUCCIÓN DE MINERALES.

Para la reducción de las muestras de mineral se utilizó el laboratorio de reducibilidad de investigación y desarrollo de HYLSA. En el anexo A, se describe el aparato de reducibilidad así como su principio de operación el cual se basa en la termogravimetría. De cada mineral se obtuvieron cuatro muestras para ser reducidas, cada una de ellas a diferentes niveles de metalización y carbón, se busca así obtener una matriz de niveles de metalización y carbón como los que se presentan en la tabla 3, de tal forma que pueda ser evaluado el efecto del FeO y del carbón sobre el punto de fusión de las muestras de HRD junto con los del CaO y SiO₂.

Las condiciones de reducción se presentan en la tabla 4, llevándose a cabo a una temperatura de 950 °C con una mezcla de H₂ y N₂ para las muestras de alta y baja metalización con porcentajes de carbón en la muestra final de cero debido a que no hay agentes carburantes. Este es el procedimiento normal para las pruebas de reducibilidad en el laboratorio; sin embargo para la obtención de las muestras de HRD con alto porcentaje de carbón se requirió una modificación a este procedimiento.

Para la obtención de niveles de carbón mayores al 0.02% en el HRD fue necesario después de obtener el nivel de metalización buscado, generar condiciones carburantes dentro del reactor por medio de las siguientes acciones:

- Detener la reducción eliminando el flujo de hidrógeno, haciendo pasar únicamente nitrógeno a través de la muestra.
- Bajar la temperatura del horno de 950 °C a 600 °C.

- Modificar la composición del gas a 100% CO.
- Monitorear el aumento en peso de la muestra hasta que se incremente en un 2.5% que es el porcentaje de carbón objetivo.
- Terminar la corrida enfriando con nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Tanto para la reducción como la carburización, el control se hace a través del registro del aumento o pérdida de peso de la muestra. En el proceso de reducción la muestra pierde peso al removerse el oxígeno por la reacción de reducción y durante el proceso de carburización la muestra incrementa su peso por la formación de cementita Fe_3C y la depositación de carbón libre. Este monitoreo del peso de la muestra se ve alterado cuando se llevan a cabo en la muestra ambos procesos simultáneamente, lo que impide conocer con exactitud cuanto se ha reducido o cuanto carburado. Por esta razón se separaron

los procesos primeramente se llevó a cabo la reducción con Hidrógeno a 950 °C y después la carburización con CO a 600 °C. Sin embargo aún bajo esta última condición se lleva a cabo una ligera reducción de las muestras y aún durante el enfriamiento de la muestra se lleva a cabo reducción secundaria entre el carbón y el FeO remanente. Este efecto se hace más notorio para las muestras con baja metalización y alto carbón, por lo que es difícil poder asegurar con precisión una metalización y un contenido de carbón dado.

La carga al reactor de reducibilidad es de 500 gr. por lo que después de la reducción se obtuvieron muestras de HRD de entre 400 a 380 gr. De esta muestra se eliminaron los pellets que estuvieron en contacto con las paredes del reactor los cuales presentan manchas negras y de acuerdo a estudios

realizados en Investigación y Desarrollo de HYLSA tienen mucho menor metalización que el promedio de los demás pelets. El resto de la muestra fue molida en un molino de aros donde además de molerse a malla 100 la muestra se homogeneiza. De aquí se mandó muestra para análisis químico y el resto para el estudio de análisis térmico diferencial.

3.- ANALISIS QUIMICOS

Después del procedimiento de reducción y carburación se obtuvieron un total de 24 muestras que se analizaron en el laboratorio químico de Investigación y Desarrollo de HYLSA analizándose metalización, hierro total, carbón, SiO_2 , MgO y Al_2O_3 . Los análisis de hierro total y hierro metálico para el cálculo de la metalización se realizaron por vía húmeda y el análisis de los compuestos de la ganga con espectrofotometría.

Con el fin de evaluar la dispersión que se tiene en el análisis químico obtenido en las muestras de HRD se realizó un estudio estadístico que consistió en tomar 30 muestras procedentes de un mismo lote de HRD, analizarlas y calcular su promedio y desviación estándar. Con esta información se puede asignar a los análisis químicos de las muestras a ser estudiadas en el análisis térmico diferencial un error en el porcentaje de cada compuesto analizado. Este error se atribuye tanto al método de muestreo, como al error propio en el análisis químico y la heterogeneidad de la muestra. En el anexo B se presenta el error esperado en los análisis químicos de acuerdo a los resultados de este estudio.

4.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA).

La investigación realizada se basa en la aplicación de análisis térmico diferencial a las muestras de HRD obtenidas

como se describió anteriormente para la determinación principalmente de las temperaturas de inicio de fusión.

El análisis térmico diferencial es una técnica la cual lleva a cabo el calentamiento o enfriamiento de la muestra de estudio y de una muestra de referencia bajo condiciones idénticas graficando cualquier diferencia de temperatura que se produzca entre ellas. Esta diferencia de temperatura es graficada contra el tiempo o contra la temperatura de algún punto fijo dentro de aparato. Cualquier cambio físico o químico que ocurra en la muestra de estudio que involucre generación de calor causará un aumento en la temperatura de la muestra de estudio con respecto a la muestra de referencia generando un pico exotérmico en la gráfica de DT (Figura 9). Por el contrario un proceso el cual esté acompañado por una absorción de calor causará que la temperatura de la muestra de estudio tenga un retraso con respecto a la del material de referencia produciéndose un pico endotérmico en la gráfica del DTA .

Sin embargo aún cuando ningún proceso físico o químico esté ocurriendo, una pequeña y estable diferencia de temperatura normalmente se desarrolla entre la muestra y la referencia. Esto es debido principalmente a diferencia entre la capacidad calorífica y conductividad térmica de los dos materiales aunque también es influenciada por muchos otros factores, tales como la cantidad de la muestra, y su compactación . Por lo tanto el DTA puede ser usado para estudiar transiciones en las que no se absorbe o desprende calor como puede ser el caso de ciertas transformaciones sólido-sólido . La diferencia en la capacidad calorífica de la muestra antes y después de la transición se reflejará en un nuevo estado de diferencial de temperatura a establecerse entre la muestra y la referencia. La línea base de la curva

de diferencial de temperatura mostrará una repentina discontinuidad a la temperatura de transición, en tanto que las pendientes de las curvas arriba y abajo de esta temperatura usualmente serán significativamente diferentes, ver Figura (9).

La determinación de temperaturas de fusión o ebullición ha sido uno de los usos principales del DTA sin embargo no se ha utilizado ampliamente para el estudio del HRD como se mencionó en los antecedentes bibliográficos. El uso de esta técnica experimental se seleccionó por las ventajas que presenta sobre los métodos convencionales de determinación del punto de fusión que se basan en la observación de la muestra, la cual es calentada o enfriada de una manera controlada. La determinación del punto de fusión por lo tanto depende hasta cierto punto del juicio del investigador que observa la muestra ya que no hay un registro cuantitativo de la transformación. Con el aumento del grado de impurezas en la muestra, la fusión ocurre sobre un intervalo de temperaturas en lugar de una temperatura fija como en el caso de una muestra pura. Por lo tanto la dificultad en determinar visualmente el punto de fusión se incrementa.

Entre las ventajas adicionales del DTA en la determinación de las transiciones de fase se encuentran por ejemplo: muestras muy pequeñas, del orden de miligramos son usadas, no requieren ser observadas durante la experimentación y mediciones a muy altas temperaturas en atmósferas diferentes y a diferentes presiones pueden ser realizadas usando los componentes adecuados.

Para el presente estudio del HRD se utilizó un analizador térmico diferencial comercial marca STANTON REDCROFT modelo STA 780 propiedad del Instituto Tecnológico de Saltillo con capacidad de realizar análisis hasta 1500 °C bajo una

atmósfera inerte. Adicionalmente tiene la capacidad de realizar simultáneamente análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico que da la oportunidad de correlacionar ambos resultados para una misma muestra.

El DTA utilizado consta de 5 componentes o módulos:

a) **MODULO TERMOBALANZA.**- Consta de un horno de resistencias cilíndrico en posición vertical el cual esta sujeto a un mecanismo de que lo mueve verticalmente para tener acceso a las muestras (Figura10).

Alineado al eje central del horno se encuentra una pequeña plataforma de platino donde se colocan los crisoles con la muestra a estudiar de un lado y la muestra de referencia del otro. Este arreglo se encuentra en contacto con termopares tipo "R" de platino, platino-rodio para medir la temperatura de cada muestra y detectar su diferencia (Figura11).

Todo este arreglo se encuentra suspendido de una microbalanza que registra los cambios de peso que se van presentando durante el calentamiento o enfriamiento de la muestra. Al subirse el horno sella todo este arreglo de tal forma que a través de una tubería de acceso puede hacerse fluir algún gas para formar una atmósfera especial dentro del horno ó hacerse vacío y estudiar así las relaciones químicas y transformaciones que se llevan a cabo en diferentes atmósferas.

b) **CONTROLADOR DE TEMPERATURA.**- Este módulo se encarga de llevar a cabo el control de temperatura del horno siguiendo una velocidad de calentamiento o enfriamiento prefijada que puede ir desde 0.1 °C/Min hasta 50 °C/Min. Tiene capacidad de mantener temperatura u oscilar entre dos temperaturas prefijadas.

c) CONTROL DE BALANZA.- La balanza que se encuentra sobre el horno y de la cual cuelga la muestra esta controlada y monitoreada por este módulo el cual puede hacer ajustes de cero e intervalo electrónicamente y tiene una sensibilidad desde 1 microgramo. Este módulo manda al graficador una señal de 0-10 mv proporcional a un intervalo de medición seleccionado.

d) AMPLIFICADOR.- El arreglo de termopares tipo "R" que detectan la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia genera una señal en microvoltios que requiere ser amplificada para poder graficarse. En este módulo se selecciona la amplificación que se requiere de la señal. Entre mayor sea la amplificación, la sensibilidad del DTA para registrar cambios pequeños en la muestra aumenta. El intervalo de amplificación va desde 10 a 500 para obtenerse una salida de 10 mv. que es enviada al graficador.

e) GRAFICADOR.- El graficador utilizado tiene capacidad de manejar cuatro señales simultáneamente con diferentes intervalos de operación cada uno y la velocidad de avance de papel es ajustable. Las señales que se grafican son :

- o Peso de la muestra (P)
- o Razón de cambio de peso con respecto al tiempo (dP/dt).
- o Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (DT).
- o Temperatura del horno (T).

En el anexo C se presenta información adicional del equipo DTA

Antes de realizar el estudio en DTA de las muestras de HRD fue necesario seguir un procedimiento de instalación del equipo, calibración del mismo y selección de parámetros operativos para ser usado con HRD y lograr el objetivo buscado.

La Selección de los parámetros operativos es necesaria para cada uso y finalidad buscada pues como se muestra en el anexo D los parámetros tales como tamaño de la muestra, velocidad de calentamiento, sensibilidad de amplificación etc. definen la posibilidad de registrar las diferentes transformaciones que pueden presentarse en las muestras. En el caso del HRD no existen antecedentes de los parámetros que deben usarse para su estudio por lo que fue necesario desarrollar una serie de pruebas preliminares para definir los parámetros mas apropiados en el estudio del HRD.

Una descripción detallada de la teoría del análisis térmico diferencial, del equipo utilizado así como de la operación del mismo se presentan en el anexo D.

5.- CALIBRACION DEL DTA.

El uso del DTA se inició con la reinstalación del equipo de acuerdo a los manuales interconectando los diferentes módulos (horno, balanza, controlador, amplificador y graficador) y habilitando los suministros de agua de enfriamiento y gas argón necesario para formar una atmósfera inerte durante el estudio del HRD y evitar su reoxidación durante su calentamiento.

El procedimiento de calibración de cada uno de los módulos se realizó de acuerdo a las rutinas que sugiere el manual de operación. Los procedimientos de calibración

comprendieron los siguientes puntos.

- o Ajustes mecánicos de microbalanza
- o Ajuste electrónico de microbalanza (cero e intervalo).
- o Calibración de la salida del amplificador.
- o Calibración del flujo de gas argón
- o Calibración de flujo de agua.

Una vez calibrado el DTA se realizaron las pruebas preliminares del equipo para la determinación de los parámetros operativos del DTA en el estudio del HRD.

6.- PRUEBAS PRELIMINARES

Las pruebas preliminares se iniciaron con corridas del DTA usando Fe puro como muestra por ser el componente principal del HRD y existir en la literatura una amplia información sobre las transformaciones que deben presentarse durante su calentamiento. El procedimiento a seguir para cada corrida fue el siguiente:

- 1.- Se hace descender el horno para dejar al descubierto el sistema colgante.
- 2.- Se coloca en cada lado del sistema colgante crisoles de alúmina, uno con el material de referencia (siendo alúmina el material de referencia seleccionado) y otro con un crisol vacío.
- 3.- Se ajusta la balanza mecánicamente hasta que registre +/- 2 mg.

- 4.- Se ajusta electrónicamente la balanza a cero.
- 5.- Se toma el crisol vacío y se adiciona la muestra.
- 6.- Se coloca de nuevo el crisol con la muestra colgante y se cierra el horno.
- 7.- Se registra el peso inicial de la muestra .
- 8.- Se verifica el suministro de agua de enfriamiento y gas inerte al horno.
- 9.- Se programa el control de temperatura del horno indicando la temperatura inicial (Temperatura ambiente en nuestro caso), la temperatura final (1500 °C) y la velocidad de calentamiento.
- 10.- Se ajusta la velocidad de avance del papel del graficador.
- 11.- Se inicia el calentamiento.
- 12.- Al llegar el horno a la temperatura establecida (1500 °C) el DTA automáticamente corta la corriente al horno y se inicia el enfriamiento.
- 13.- Se registra el peso final de la muestra.
- 14.- Se espera a que la temperatura llegue a temperatura ambiente para abrir el horno y sacar el crisol con la muestra.
- 15.- Se inicia de nuevo el proceso para una nueva muestra.

Durante el calentamiento el graficador va registrando los cambios en el peso de la muestra y las transformaciones de fase a través de alteraciones al patrón de la gráfica de DT (picos y discontinuidades). Adicionalmente se van observando los cambios de peso y el aumento continuo de la temperatura del horno.

Varias corridas fueron realizadas utilizando Fe puro como muestra variando los diferentes parámetros de operación principalmente :

- o Tamaño de la muestra
- o Velocidad de calentamiento
- o Sensibilidad de amplificación
- o Atmósfera del horno.

Esto se hizo con el objetivo de obtener claramente en la gráfica de DT los diferentes picos endotérmicos correspondientes a las transformaciones del Fe puro que son las siguientes:

TEMPERATURA	TRANSFORMACION
750 °C (punto Curie)	Fe (alfa) -----> Fe (beta)
906 °C	Fe (beta) -----> Fe (gama)
1401 °C	Fe (gama) -----> Fe (delta)
1530 °C	Fe (delta) -----> Fe liq.

Sin embargo no fue posible que se presentaran todas las

transformaciones de Fe debido a que aún utilizando gas argón de ultra alta pureza (99.999 %) no se eliminó por completo la oxidación de la muestra de hierro. Este proceso de oxidación fue registrado por el DTA como un incremento en el peso de la muestra y la obtención de transformaciones correspondientes al diagrama Fe-O. Por lo tanto los parámetros operativos seleccionados fueron aquellos con los que se obtuvo la gráfica de DT, peso de la muestra y velocidad de aumento en peso que mejor describió este proceso de oxidación.

En la tabla 5 se presenta los parámetros seleccionados en estas pruebas preliminares con Fe puro y que fueron usados posteriormente para el estudio del HRD. La gráfica final obtenida en el DTA para la muestra de Fe puro con los parámetros anteriores se muestra en la figura 12, observándose en la línea de DT cinco picos endotérmicos correspondientes a las transformaciones de Fe y FeO conforme se fue oxidando la muestra. Por lo tanto además de presentarse las transformaciones de Fe se obtuvo la transformación de fusión del FeO formado durante la oxidación del Fe como se muestra en la figura 12 que corresponde a una temperatura de 1360°C.

Por lo tanto la elección de los parámetros de esta corrida se utilizaron para las muestras de HRD en las corridas definitivas.

V.- PRESENTACION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los diferentes resultados obtenidos en las pruebas con HRD, desde los correspondientes a la reducción de los minerales para la generación de las muestras hasta los generados en el análisis térmico diferencial de las mismas.

1.- ANALISIS QUÍMICO DEL HRD.

Como se mencionó anteriormente el inicio de la investigación fue la selección de seis minerales con un análisis químico diferente tratando de cubrir los intervalos de composición química que se utiliza para la producción de HRD. Posteriormente se redujeron estos minerales para obtener dos diferentes niveles de metalización y carbón combinados, acumulando al final un total de 24 muestras de HRD al reducir cada mineral bajo 4 condiciones diferentes.

El resultado de los análisis químicos obtenidos para las 24 muestras se presentan en la tabla 6, agrupados por cada mineral y en cada grupo se tiene las combinaciones de alta metalización bajo carbón, alta metalización alto carbón, baja metalización bajo carbón y baja metalización alto carbón. Los valores de metalización que presentan van de 88 a 96% para alta metalización y de 77 a 83% para el nivel de baja metalización. En el carbón los niveles que se manejan son de 2.08 a 3.44% para el alto carbón y menor al 0.03% para los bajos carbones.

Los análisis químicos reportados por el laboratorio incluyen únicamente los porcentajes de Fe metálico, Fe total y los elementos de la ganga (CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃). El porcentaje de metalización, contenido de FeO y la basicidades de las muestras se calculan a partir de estos.

Los porcentajes de los compuestos de la ganga varían de un mineral utilizado a otro en intervalos que van desde niveles de 1.1 a 3.6% para el SiO_2 , de 0.18 a 3.38% para el CaO , de 0.31 a 0.98% para Al_2O_3 y de 0.1 a 1.38% para MgO . Como se puede observar los mas amplios son del SiO_2 y CaO que pueden mencionarse como los principales componentes de la ganga en el HRD.

El conjunto de muestras seleccionadas presentan una amplia variedad de combinaciones de los diferentes niveles de porcentaje de los componentes principales del HRD (metalización, carbón, CaO , SiO_2). En la tabla 7 se presenta la distribución de las muestras de HRD de acuerdo a los diferentes porcentajes de cada uno de los compuestos que los forman generándose así una tabla como la utilizada en diseño de experimentos para definir los posibles efectos que puedan tener estos compuestos sobre las transformaciones del HRD. De esta forma se facilita la observación de efectos individuales de cada compuesto y las interacciones que pueden presentarse entre ellos sobre las transformaciones del HRD. Así la información obtenida a partir de estas muestras cubrirá los diferentes efectos que puedan tener sobre la temperatura de fusión los principales componentes del HRD.

2.- RESULTADOS DEL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Como evidencia experimental primaria del análisis térmico diferencial llevado a cabo en las muestras de HRD se presentan en las figuras del 13 al 36 las gráficas obtenidas por el DTA de cada una de las muestras. Las gráficas se encuentran de acuerdo al orden que tienen las muestras en la tabla 6 donde se presentan sus análisis químicos. Sin embargo el orden en que fueron realizadas las corridas corresponde a la secuencia que se presenta en la columna de número de corrida.

Cada una de las gráficas presenta cuatro líneas como se mencionó anteriormente, correspondiendo una a la temperatura del horno (T), peso de la muestra (P), diferencia de temperatura (muestra-referencia) (DT) y velocidad de cambio de peso (dP/dt) y su comportamiento difiere significativamente de una muestra a otra dependiendo principalmente de las transformaciones de fase y las reacciones de oxidación o reducción que se llevaron a cabo durante el calentamiento.

Debido a la forma de avance del papel en el graficador del DTA el eje horizontal que corresponde al tiempo se lee de derecha a izquierda. De acuerdo a la velocidad de avance del papel del graficador que se eligió cada división equivale a 1.2 min. llevándose a cabo una corrida completa en 37 min.

La única línea común para todas las gráficas es la correspondiente a la temperatura del horno la cual fue fijada para tener la misma pendiente de 40 °C/Min. como uno de los parámetros de operación del DTA por lo tanto esta línea en cada una de las gráficas presenta la misma pendiente.

Las demás líneas que reporta el DTA dan información de las reacciones químicas y transformaciones de fase que se presentan en cada una de las muestras y por lo tanto presentan diferencias entre ellas. El análisis de estos resultados se presenta a continuación.

2.1.- REACCIONES QUIMICAS

La línea que registra el peso en cada una de las gráficas si presenta diferentes comportamientos para cada muestra dependiendo de las reacciones de oxidación o reducción que se efectúen presentándose en general tres casos :

1) Oxidación

A pesar de que a través del horno del DTA se hizo pasar una corriente de gas argón de ultra alta pureza debido a la alta temperatura y lo pequeño de la muestra esta llegó a oxidarse principalmente en aquellas muestras que tiene porcentajes de carbón bajos como son la 1,3,5,7, etc.

Esta oxidación puede ser explicada si se observa el diagrama de equilibrio Fe-O que se presenta en la figura 37 en donde se encuentran las líneas y los valores de la presión parcial del Oxígeno en equilibrio con cada uno de los óxidos formados por el hierro a temperaturas desde 400 a 1600 °C. En esta gráfica se presenta que a 500 °C la presión parcial de oxígeno en equilibrio con magnetita (Fe₃O₄) es extremadamente baja, muy por abajo de la que puede obtenerse con el argón de ultra alta pureza; por lo tanto todas las muestras de HRD sufrieron ligera oxidación observándose aumentos en peso del orden de 2 % acumulado durante toda la prueba.

En estas gráficas se observa esta oxidación principalmente en dos de las líneas, siendo la del peso en la cual se registra un incremento debido al oxígeno que se ha incorporado al reaccionar con el Fe. Por lo tanto se puede calcular la cantidad de óxido que se ha formado, si relacionamos el incremento de peso por medio del factor estequiométrico para formar FeO, siendo este el óxido estable a altas temperaturas, llevándose a cabo la reacción:



Otra de las líneas que registra esta reacción química es la línea del cambio del peso con respecto al tiempo la cual nos da la información de que tan rápido se está llevando a

cabo esta reacción.

Como se observa en todas las gráficas donde se llevó a cabo la reacción de oxidación desde el inicio de la prueba (muestras con porcentajes de carbón bajo) la reacción se lleva muy lentamente desde el inicio debido a la poca disponibilidad de oxígeno en el gas argón. Esto se comprueba observando la línea que registra la velocidad de incremento en peso la cual en todos los casos permanece casi horizontal muy ligeramente arriba de su punto inicial; además el incremento en peso durante toda la prueba fue en la mayoría de los casos de un 2 %.

Como se mencionó anteriormente es posible calcular cuánto fierro ha sido oxidado durante la prueba a partir del dato de incremento de peso, evaluando así cuál es el cambio en metalización que ha sufrido la muestra al pasar fierro metálico a óxido de fierro, por lo tanto los porcentajes reportados en el análisis químico inicial varían debido a la oxidación, algunos únicamente son diluidos por el aumento en peso debido al oxígeno incorporado. Esto es así para los compuestos de la ganga y el fierro total. Otros se ven directamente afectados por la formación del óxido de fierro como son el FeO , Fe metálico y la metalización.

En el anexo E se muestra los procedimientos de cálculo para evaluar los porcentajes finales de cada uno de los compuestos del HRD por efecto de la oxidación. En estos cálculos se ha considerado que el óxido formado en este proceso es FeO por ser este el óxido estable de acuerdo a las condiciones de prueba en el DTA. Los resultados del cálculo del análisis químico final de estas muestras de HRD después de ser sometidas al análisis térmico diferencial se presentan en la tabla B, los cuales servirán posteriormente para relacionar estos análisis con las transformaciones de fase

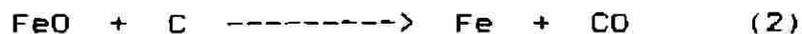
presentadas por estas muestras ya que en la mayoría de los casos la formación del FeO influyó en su patrón de transformación de fase.

2) REDUCCIÓN SECUNDARIA

Otra de las reacciones que tuvieron lugar durante el análisis térmico diferencial de las muestras de HRD es la reacción de reducción secundaria del FeO, que quedó del proceso de reducción, al reducirse con el carbón depositado también durante este mismo proceso de producción de HRD. Se le llama reducción secundaria por llevarse a cabo posteriormente a la reducción del mineral en el proceso de reducción directa y a diferencia de éste la reducción secundaria se lleva a cabo por medio de una reacción sólido-sólido y no sólido-gas como en el proceso de reducción directa.

Como se mencionó anteriormente esta reducción se lleva a cabo entre el FeO del HRD y su carbón por lo tanto las muestras que presentan esta reacción son aquellas que tienen un porcentaje de carbón alto (2,4,6,8, etc.).

A diferencia de la reacción de oxidación la reducción secundaria se manifiesta por una pérdida de peso de la muestra la cual es registrada por el DTA tanto por la línea de peso la cual desciende, como por la que registra la velocidad de cambio de peso. Esta disminución del peso se debe a que la reacción que se lleva a cabo es:



Por lo tanto se desprende CO como gas el cual es arrastrado por la corriente de gas inerte perdiendo la muestra de HRD el peso tanto del carbón como del oxígeno e

incrementando el porcentaje de hierro metálico a costa de la disminución del FeO y por lo tanto su metalización se vé incrementada también.

Con el registro del peso perdido, es calculable el nuevo análisis químico del HRD en función del cambio en peso, como en el caso de la oxidación, sin embargo la secuencia de cálculo no es la misma como se vé en el anexo E donde se presenta la deducción de las fórmulas para calcular los porcentajes de los compuestos del HRD después de la reducción.

A diferencia de las muestras de HRD sin carbón las cuales sufrieron oxidación, las muestras con carbón no presentan exactamente un mismo patrón en el comportamiento de las líneas de registro de peso y velocidad de pérdida de peso; de hecho si observamos las gráficas del DTA de estas muestras (2,4,6,8 etc.) la pérdida de peso no es constante durante toda la prueba y esto se puede verificar principalmente observando la línea que registra la velocidad del cambio de peso la cual presenta una forma no plana sino con picos y zonas estables, todos ellos por abajo del punto de arranque lo que verifica que el cambio de peso es negativo (pérdida).

La morfología de esta curva da información sobre los mecanismos de reacción que se llevan a cabo durante el proceso de reducción secundaria e incluso sobre el proceso de reducción, siendo este un campo de aplicación para el análisis térmico diferencial; sin embargo no es el objetivo de este trabajo ya que este estudio podría ser en sí todo un trabajo de tesis.

En las figuras 38 y 39 se presentan por separado las líneas de velocidad de cambio de peso de las muestras con altos porcentajes de carbón. En la figura 38 se encuentran las gráficas de muestras de HRD con alta metalización y en la

figura 39 las de baja metalización encontrándose que son similares entre ellas, diferenciándose principalmente en la temperatura de inicio de reacción, fin de reacción y la temperatura donde se presenta la velocidad máxima de reacción. Estas diferencias se pueden relacionar con los siguientes factores :

o Composición química de la ganga

o Porosidad

o Área superficial específica

o Relación FeO/Carbón .

La relación de FeO a carbón determina principalmente la temperatura a la cual termina la reacción de reducción secundaria, ya que en la mayoría de los casos uno de ellos limita la reacción al consumirse por completo. Se puede determinar cuál de los dos limita la reacción realizando un balance de materia en el HRD entre el FeO y C haciéndolos reaccionar para formar CO . Este cálculo se presenta en el anexo E y de acuerdo con él se presentan dos casos en estas muestras de HRD durante su calentamiento que son analizados a continuación.

Exceso de FeO .— Se presenta en las muestras de baja metalización y alto carbón (4,8,12,16,20,24) en ellas por su baja metalización el balance favorece al FeO al llevarse a cabo la reacción de reducción secundaria. Por lo tanto se observara en las gráficas de las figura 39 que cuando la línea regresa a su estado base, el carbón de la muestra se ha terminado, quedando aún FeO por reducir el cual ya no lo hará al no haber carbón para hacerlo; por el contrario la muestra de HRD a partir de este momento se empieza a oxidar por el

oxígeno presente en el gas argón como se explicó en el caso anterior donde solo acumuló oxidación. Esto se comprueba al ver que la línea de cambio de peso con respecto al tiempo cruza la línea base y la línea de peso de la muestra inicia un incremento. En la figura 38 la muestra 6 también presenta este comportamiento aún teniendo una mayor metalización, sin embargo en el balance con el carbón prácticamente los dos (FeO y C) están en la proporción para reaccionar por completo.

Exceso de carbón .- Se presenta en las muestras con alta metalización y alto carbón (2,6,10,14,18,22); en estas muestras el FeO es bajo por lo tanto la reacción de reducción termina al reducirse por completo el FeO quedando aún carbón en el HRD el cual se oxidará con el oxígeno del gas argón continuando la pérdida de peso en la muestra al llevarse a cabo la reacción.



La formación de CO tanto en esta reacción como en la de reducción (2) se presenta por ser el óxido más estable a altas temperaturas (>700 °C). Esta reacción se registra en las gráficas de velocidad de pérdida en peso al observar el final de la gráfica en la cual después de disminuir la velocidad de pérdida en peso al terminar la reacción de reducción la línea no llega a su nivel base si no que continúa por abajo de ella continuando la pérdida de peso que es evidenciada también por la línea que registra el peso de la muestra en las gráficas originales del DTA.

Así, con los resultados que se obtienen del DTA, se puede calcular el análisis químico final del HRD después de las reacciones de oxidación y reducción de acuerdo a la secuencia de cálculo presentado en el anexo E. En la tabla 8 se presenta el resultado de los cálculos realizados y el análisis químico

final calculado en las muestras de HRD al terminar su corrida del DTA. Este cambio en el análisis químico del HRD durante la prueba como se mencionó anteriormente servirá para relacionar las transformaciones de fase que se presentaron.

Otro hecho importante que se registra en el DTA debido a estas reacciones de oxidación y reducción es la energía que se relaciona con ellas. En el caso de la oxidación la reacción es exotérmica por lo tanto se registra un incremento en la línea de DT en las gráficas del DTA sin embargo debido a que la oxidación fue muy escasa, su influencia sobre la línea de DT no fue significativa. Además como la reacción de oxidación prácticamente se llevó a cabo durante toda la prueba a una velocidad constante su influencia en la línea de DT equivale a subir el nivel de esta línea.

La reducción por el contrario es una reacción endotérmica que se lleva a cabo a partir de una temperatura bien definida y, por las cantidades de FeO y carbón que intervienen en la reacción, la energía que absorbe hace que la línea de DT registre esta reacción como una gran depresión que coincide con el perfil presentado por la línea de velocidad de pérdida de peso que también registra esta reacción como ya se mencionó. Esto se puede observar en las gráficas de DTA de las muestras 2,4,6,8,...24 correspondientes a altos contenidos de carbon, si se comparan las líneas de DT y dP/dt . Así por ejemplo se observa que a la temperatura donde se inició la reducción de acuerdo a la gráfica de velocidad de pérdida en peso a esa misma temperatura se registra una discontinuidad en la gráfica de DT observándose también la disminución de esta línea al restarse la energía que absorbe la reacción de reducción. En estos casos (2,4,6,8 etc.) las transformaciones de fase que se registran en la gráfica de DT se presentan sobrepuestas al perfil de la reacción de reducción llegando en algunos casos a ser enmascaradas por la reacción de

reducción.

2.2.- TRANSFORMACIONES DE FASE

En las gráficas proporcionadas por el estudio del HRD en el DTA la línea que registra la diferencia de temperatura a través del tiempo entre la muestra de HRD y la referencia (Al_2O_3) da información referente a las reacciones químicas que se llevan a cabo y que involucran un intercambio de energía así como de las transformaciones de fase que ocurren y en las cuales también se tiene un intercambio de energía.

Al observar las gráficas del DTA de las figuras 13 al 36 se muestra claramente que la línea de DT presenta picos negativos (por abajo de la línea base) lo cual determina que todas las transformaciones registradas son endotérmicas sin embargo no son las mismas para todas las muestras. En la tabla 9 se presentan las diferentes transformaciones que se registraron en las gráficas de DTA para cada una de las muestras de HRD .

El número de picos endotérmicos correspondientes a las diferentes transformaciones de fase que presentan las muestras de HRD no son los mismos para todas ni tampoco la forma que presenta cada pico en la gráfica de DT; sin embargo es posible agrupar las gráficas de DT de acuerdo a la presencia de picos (transformaciones) comunes que se presentan en varias gráficas a la misma temperatura y con una morfología similar, buscando la relación de estos grupos con sus análisis químicos para lograr la identificación de cada una de las transformaciones.

1) TRANSFORMACIONES DE HIERRO

Un grupo de transformaciones comunes a prácticamente todas las muestras son aquellas relacionadas con los cambios

de fase del hierro, lo cual es de esperarse si sabemos como ya se mencionó anteriormente que el HRD tiene aproximadamente un 90% de hierro siendo en su mayor parte hierro metálico. Por lo tanto si observamos la tabla 9 se identifica fácilmente las transformaciones del hierro correspondientes a:

750 °C Fe (alfa) ----> Fe (beta) (Punto de Curie)

910 °C Fe (beta) ----> Fe (gama)

La identificación también se puede hacer si comparamos la gráfica obtenida en la figura 12 correspondiente a la muestra de hierro puro usada en la calibración del DTA con las diferentes muestras de HRD. Las temperaturas varían de una muestra a otra observándose estas transformaciones en temperaturas que van de 733 a 762 °C para la transformación de hierro alfa a beta y de 900 a 929 °C para la temperatura de hierro beta a gama teniéndose estas diferencias debido principalmente a la presencia de los otros compuestos y a error propio de la lectura de temperatura. Esto es evidente

para todas las muestras con bajo carbón, sin embargo en las muestras de HRD con alto carbón el efecto que tiene la reacción endotérmica de reducción secundaria enmascara en algunos casos estas dos transformaciones ya que la energía requerida para la reacción de reducción altera la línea de DT la cual registra los dos efectos simultáneamente, las transformaciones de fase y la evolución de la reacción, como se muestra por ejemplo en la figura 40 donde se presentan separadamente las líneas de DT y velocidad de pérdida en peso de la muestra 20 con baja metalización y alto carbón. En ella se observa cómo la línea de DT presenta el mismo perfil que la línea de velocidad de pérdida en peso a partir del inicio de la reducción secundaria en el mismo intervalo de temperatura que las dos primeras transformaciones de fase del hierro enmascarando su efecto y haciendo difícil su

identificación. Sin embargo estas dos transformaciones se presentan en todas las muestras.

Las otras dos transformaciones de fase que tiene el hierro puro correspondientes a :

1390 °C Fe (gama) -----> Fe (delta)

1534 °C Fe (delta) -----> Fe liq.

Se presentaron en prácticamente todas las muestras de HRD. La primera de ellas fue registrada entre los 1376 y los 1398 °C para todas las muestras con excepción de las 2, 22 y 18 las cuales por su alto nivel de metalización y carbón siguieron un comportamiento mas relacionado al diagrama hierro-carbón (Figura 41) presentando transformaciones sólido-líquido en las muestras 2 y 22 a temperatura de 1442 y 1496 °C respectivamente lo que indica que a estas temperaturas aún se tenía carbón presente llevándose a cabo la reacción peritética de:

Fe (gama) -----> Fe (delta) + Fe liq. (1493 °C)

En la muestra 18 se presenta una transformación sólido-líquido desde los 1293 °C y empalmada en ella la transformación de Fe gama a Fe delta a los 1395 °C; esto es debido a que a estas temperaturas aún había suficiente carbón para llevar a cabo estas transformaciones. Además demuestra que la distribución de carbón no es uniforme en el HRD por lo que aún teniendo un porcentaje de carbón bajo en promedio a estos niveles de la corrida se presentan transformaciones de cementita Fe₃C y Fe simultáneamente. La reacción de fusión de Fe delta a Fe líquido se presentó entre 1518 y 1529 °C aunque no se llegó a esta temperatura en todas las corridas experimentales ya que el limite máximo recomendado para

utilizar el DTA es de 1500 °C poniéndose esta temperatura como límite en la mayoría de las corridas.

2.3.- FORMACION DE GRUPOS COMUNES

Dentro de las diferencias que se presentaron en los patrones de transformación de todas las muestras estudiadas de HRD se observó que existen grupos comunes para los cuales su patrón de transformación es similar; observando esto se formaron cuatro grupos comunes tomando como base su patrón de transformación después de los 1000 °C, es decir después de los dos primeros picos correspondientes a las transformaciones de fierro (750 °C y 910 °C). De acuerdo con este criterio se formó la tabla 10 en la cual se presenta el número de cada muestra, la temperatura de la primera transformación después de los 1000 °C (pico de la gráfica DT), el análisis químico de la muestra antes del estudio de DTA y el análisis químico final calculado de acuerdo a las reacciones de oxidación o reducción que se llevaron a cabo. En esta tabla se han seleccionado niveles para cada uno de los compuestos que forman el HRD teniendo niveles altos (+) o bajos (-) para cada valor de acuerdo al criterio que se presentó en la tabla 7 con la finalidad de discernir más fácilmente los efectos de cada compuesto sobre las transformaciones de fase que presentan las muestras de HRD.

o GRUPO I

En este grupo se encuentran las muestras de HRD que presentan únicamente una transformación a altas temperaturas (> 950 °C), correspondiente a la transformación de fierro gama a delta. Esto se deduce de la temperatura a la cual ocurre la transformación y la forma en la que se presenta (pico agudo característico de transformación de fase de un elemento puro). Esta transformación se puede comparar, como se mencionó

anteriormente, con la registrada en la corrida de calibración del DTA para hierro puro. No presenta otra transformación hasta su fusión total por arriba de 1500 °C (aprox. 1520).

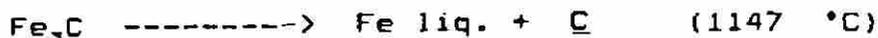
Como se puede observar estas muestras tienen un comportamiento muy similar a la del hierro puro lo cual es de esperarse si se observa su análisis químico inicial y final. La mayor parte de estas muestras presentan porcentajes de FeO y carbon bajos principalmente, con excepción de las dos últimas muestras (12 y 20) las cuales inician con altos porcentajes de FeO y carbón, efectuándose la reducción secundaria de este FeO con el carbón durante el calentamiento en el DTA obteniéndose a altas temperaturas un FeO bajo y muy bajo carbón como las demás muestras de este grupo, estando el nivel de FeO por debajo de 14 %.

Dentro de los compuestos de la ganga se tienen niveles de SiO₂ y CaO preferencialmente bajos lo que limita la formación de fases con el FeO con transformaciones sólido-líquido a baja temperatura. La alúmina (Al₂O₃) y la magnesia (MgO) se presentan en niveles altos y bajos indistintamente por lo cual no parecen tener ningún efecto apreciable en estas muestras.

De acuerdo a lo anterior se postula que a niveles bajos de FeO, carbón, SiO₂ y CaO, el HRD no presenta transformaciones de fase significativas adicionales a las del hierro puro.

o GRUPO II

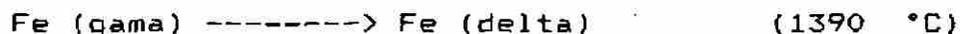
Este grupo presenta en común transformaciones de fase correspondientes al diagrama Fe-Fe₃C, (Figura 41) principalmente la transformación eutéctica de la cementita.



La cual se presenta en todas las muestras de este grupo en temperaturas que van desde 1135 a 1148 °C.

El comportamiento de estas muestras era de esperarse ya que todas ellas corresponden a altos porcentajes de carbón inicial y bajos porcentajes de FeO inicial por lo que en la reducción secundaria del FeO se tiene carbón en exceso presentándose al final de la reducción la muestra de HRD con carbón el cual, de acuerdo a la transformación presente en el diagrama de DTA se encuentra principalmente formando carburo de hierro con un punto eutéctico en el diagrama Fe-Fe₃C a 1147 °C que fue registrado en el DTA para todo este grupo de muestras.

Como se mencionó en la discusión de resultados de la reacción de reducción y oxidación en estas muestras después de haber completado la reducción del FeO, el carbón remanente reacciona con el poco oxígeno que presenta el gas argón usado para limitar la oxidación, llegando al final de la corrida del DTA a porcentajes de carbón despreciables por lo que en la mayoría de estas muestras a mayores temperaturas se presentan las transformaciones correspondientes al fierro puro.



Con excepción de las muestras 2,22 y 18 las cuales presentan picos de transformación a alta temperatura correspondientes al diagrama Fe-Fe₃C como ya se mencionó, debido a que aún presentaban carbón a estas temperaturas.

Los demás compuestos del HRD que forman la ganga (SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃) no presentan ningún efecto para este grupo de muestras ya que se encuentran altos y bajos valores en

diferentes combinaciones. Por lo tanto se puede concluir que la ganga del HRD no tiene una influencia significativa sobre las transformaciones correspondientes a muestras de HRD con altos contenidos de carbon y altas metalizaciones presentando estas muestras únicamente las transformaciones de fase características del Fe y del diagrama Fe-Fe₃C.

o GRUPO III

Este grupo se caracteriza por presentar una transformación de fase que se inicia entre 1291 y 1309 °C adicional a las transformaciones de fase correspondientes al fierro puro que ya han sido mencionadas. Si comparamos las gráficas del DTA que presentó este grupo, con el de la muestra de Fe puro que se utilizó para la calibración del DTA, se observa su gran similitud, presentando cuatro picos o transformaciones, tres de ellas correspondientes al Fierro puro las cuales ya han sido mencionadas anteriormente. La cuarta de ellas es la correspondiente a la fusión del FeO como se mencionó en la sección de calibración del equipo DTA.

Esta transformación también se presentó en este grupo, observándose que la temperatura de inicio de la transformación se adelantó de 1377 °C a temperaturas entre 1291 y 1308 °C, sin embargo por la similitud de las gráficas y el análisis químico de estas muestras se puede deducir que esta es la transformación que se lleva a cabo. Los análisis químicos de este grupo muestran que se caracterizan por tener altos contenidos de FeO desde el inicio y a altas temperaturas (FeO final) y con ausencia de carbón que evita que los niveles de FeO bajen por la reducción secundaria. En la muestra 16 se presentó la combinación de metalización baja (alto FeO) y alto carbón, sin embargo el carbón no fue suficiente para reducir todo el FeO, quedando la muestra con altos niveles de FeO a altas temperaturas.

Adicionalmente a los altos niveles de FeO estas muestras corresponden a bajos niveles de CaO, SiO₂ y MgO siendo esto consistente en todas las muestras, por lo que se puede inferir que estos bajos niveles de CaO, SiO₂ y MgO sean los responsables de la disminución en la temperatura de fusión del FeO, pues estos compuestos marcan la diferencia con la muestra de hierro puro que se uso en la calibración del DTA.

Por lo tanto, si tenemos que este grupo de muestras tienen niveles altos de FeO y bajos niveles de CaO, SiO₂ y MgO, es altamente probable que se presenten fases formadas entre FeO y CaO, SiO₂, MgO. Además la transformación se inicia desde los 1291-1309 °C y termina a los 1345-1391 °C, con esta información se puede localizar en los diagramas de fase correspondientes a estos compuestos la transformación observada.

En el diagrama de fase ternario de FeO-CaO-SiO₂ que se presenta en la figura 42 se identifica la zona correspondiente a la temperatura de líquidus entre los 1290 y 1400 °C y que se localiza además en la zona de alto FeO y bajos CaO y SiO₂ (Zona A) que coincide con los resultados obtenidos en el estudio de DTA. Un panorama mas detallado de esta transformación y que dá mas certeza a esta conclusión se tiene en la figura 43 en la cual se presenta el diagrama de fase entre 2CaO.SiO₂ y el FeO que corresponde a una línea del diagrama anterior y que atraviesa la región seleccionada. En ella se observa que para estas fases se tiene un punto eutéctico en 78 % de FeO con una temperatura de fusión de 1290 °C y para niveles más altos de FeO la fusión se inicia en 1290 °C y termina en temperaturas que van desde 1290 a 1375 °C conforme aumenta el porcentaje de FeO, lo cual concuerda aproximadamente con los resultados reportados en el DTA para estas muestras.

De acuerdo a lo anterior la fase que funde a esta temperatura corresponde a la formada principalmente de $\text{FeO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, encontrándose poca influencia de los demás compuestos de la ganga del HRD en esta transformación, pudiendo atribuirse a su presencia las diferencias entre las temperaturas de transformación de los diagramas mostrados con los resultados del DTA ya que estos diagramas reportados en la literatura corresponden a sistemas puros en equilibrio únicamente con fierro metálico.

o GRUPO IV

En este grupo se encuentran las demás muestras de HRD que presentaron transformaciones de fase adicionales a las que se han mencionado en los grupos anteriores. Se caracterizan primero por presentar una transformación sólido-líquido a temperaturas bajas en comparación de los otros grupos, entre 1108 y 1224 °C. Sin embargo esta transformación no es exactamente la misma para todas las muestras de este grupo como se puede ver si comparamos las gráficas de DT de cada una de estas muestras por lo que se analizarán cada una por separado.

Otra característica de este grupo es su alto nivel de CaO , SiO_2 , MgO y FeO con relación CaO/SiO_2 alta que presentan todas las muestras de este grupo.

A pesar de que dos de las muestras presentan bajos niveles de FeO finales (8 y 24) como se muestra en la tabla 10 debido a que inicialmente presentaban altos contenidos de carbon y alto contenido de FeO , la reducción de el FeO se llevó a cabo antes de los 1100 °C, de acuerdo a la línea de cambio de peso la cual regresa a su nivel base a esta temperatura. Además la reacción de reducción se detiene al terminarse el carbón quedando aún FeO por reducir,

iniciándose a partir de este momento la formación de nuevo FeO por oxidación con el gas inerte; sin embargo los niveles de FeO finales fueron bajos. A pesar de esto, estas dos muestras presentaron transformaciones a bajas temperaturas debido a sus altos contenidos de CaO y SiO₂.

Comparando las gráficas de DT de las muestras y las temperaturas a las cuales se registran las transformaciones se observa que las muestras 5, 7 y 8 presentan un comportamiento similar lo cual pudiera esperarse ya que estas tres muestras provienen del mismo mineral y su diferencia principal en análisis químico es en el nivel de FeO que presentan. La muestra 5 inicialmente presentó bajo FeO (alta metalización) y bajo carbón incrementándose el FeO durante el transcurso de la corrida en el DTA hasta un 24.1 %; la muestra 7 inicialmente presentaba alto FeO (baja metalización) y bajo carbón llegando al final de la corrida a 32.01 % y la muestra 8 que como se mencionó anteriormente contenía inicialmente alto FeO y alto carbón llegando al final de la corrida a 8.47 % de FeO.

Estas muestras presentaron dos transformaciones de fase adicionales a las del hierro puro una entre 1174 y 1184 °C que finalizó entre 1227 y 1253 °C y otra que se inicia entre 1296 y 1301 °C para terminar a los 1392-1398 °C. Se observaron entre las muestras diferencias principalmente en el tamaño del pico de la segunda transformación que coincide con las diferencias de FeO, en las muestras. Así los picos mas pequeños corresponden a la muestra 8 que presentó el menor porcentaje de FeO después la muestra 5 y el pico mayor corresponde a la muestra 7 con mayor FeO. Esto reafirma nuestra idea de que esta transformación corresponde como se presentó en el grupo III a la fusión de una fase formada principalmente de wustita (FeO) que de acuerdo a los diagramas de fase mostrados en el análisis del grupo 3 corresponde a

fases $\text{FeO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

La transformación que presentaron estas muestras a los 1170 °C aproximadamente corresponde, de acuerdo a los diagramas de fase de $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$, a una transformación sólido-líquido de la fase $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + (\text{Fe,Ca})\text{O}$ cuya región se muestra en la figura 42 (Zona B). Más detalladamente en la figura 44 se presenta el diagrama de fases FeO-SiO_2 donde se observa que la fase $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fayalita) inicia su fusión a los 1175 °C que corresponde a la temperatura que se reportó en el análisis de DTA.

El final de la transformación que ocurrió entre los 1227 y 1268 °C corresponde a la región que se mostró en la figura 44 cuyas líneas representan únicamente el final de la transformación sólido-líquido (línea de liquidus). De acuerdo con lo anterior estas muestras presentaron una fase formada por wustita $(\text{Fe,Ca})\text{O}$ y fayalita $(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$. El MgO no presentó efectos considerables sobre las transformaciones anteriores debido a que su nivel, a pesar de estar en el rango alto, no es lo suficientemente elevado comparado con el CaO y SiO_2 .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las muestras 19 y 24 presentan también un comportamiento similar por la forma de sus gráficas, presentando una transformación a baja temperatura que se inicia a 1108 y 1134 °C y que termina a los 1152 y 1220 °C respectivamente. Estas transformaciones son las que se efectúan a mas baja temperatura en todas las muestras de HRD estudiadas. Localizando éstas transformaciones en el diagrama $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ que se presenta en la figura 42 se observa que la fase que funde a mas baja temperatura en este diagrama es la Olivina $(2(\text{Fe,Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ que funde desde los 1093 °C (Zona C). En la figura 45 se presenta un diagrama de fases que representa una línea del diagrama FeO-CaO-SiO_2 que va desde la región de

Olivina hasta el vértice de FeO. En esta gráfica se observa que a temperaturas de 1135 °C se presenta la transformación de CaO.FeO.Olivina a líquido terminando su fusión a temperaturas entre 1135 °C y 1369 °C dependiendo del contenido de FeO. Estas temperaturas de transformación corresponden a las obtenidas en el estudio por DTA para estas muestras.

La última muestra corresponde a la número 23, la cual presenta una gráfica de DT con transformaciones diferentes a las ya mencionadas. La gráfica presenta las transformaciones del Fe y dos transformaciones adicionales una iniciándose a los 1224 °C para concluir a los 1271 °C; sin embargo antes de concluir esta transformación se inicia otra a los 1257 °C la cual se prolonga hasta las 1427 °C. Por la forma de esta última transformación se puede deducir que corresponde a tres transformaciones que se han empalmado. En la figura 46 se presenta esta gráfica donde se han dibujado las posibles transformaciones que tuvieron lugar en forma secuencial, es decir antes de terminar una ya se había iniciado la otra. De esta forma se determinó una transformación iniciándose a los 1257 °C y concluyendo a los 1350 °C aproximadamente, otra iniciándose a los 1291 °C, finalizando a los 1427 °C otra mas a los 1396 °C finalizando a los 1427 °C y otra más a los 1396 °C que por su forma se relaciona con la transformación de Fe delta a Fe gama que se ha presentado en todas las muestras de HRD.

Otra de las transformaciones que puede ser identificada por comparación con otras muestras ya analizadas es la que se presentó a los 1291 °C, correspondiente a la fusión de wustita similar a la obtenida en las muestras del grupo III, presentándose una diferencia en la temperatura a la que finaliza la transformación que normalmente se registró a los 1390 °C aproximadamente prolongándose para esta muestra hasta los 1427 °C. Esta diferencia puede relacionarse al alto

porcentaje de MgO que tiene esta muestra (1.18%) uno de los niveles más altos de este grupo junto con el de la muestra 19 la cual también presentó este efecto al observarse esta transformación desde 1302 °C prolongándose hasta los 1451 °C.

Analizando el diagrama de fase de FeO-SiO₂-MgO que se muestra en la figura 47, la presencia de MgO incrementa la temperatura de líquidus rápidamente a niveles de 1400 a 1500 °C por lo que es posible suponer que para los altos niveles de FeO y MgO que presentaron estas muestras se presenten fases de magnesio-wustita que determinan el fin de la transformación de wustita a líquido a estas temperaturas.

Otras muestras de HRD presentaron también altos porcentajes de MgO en los grupos I y II sin embargo por los bajos niveles de FeO no se formó esta fase y no se presentó ninguna transformación similar en las gráficas de DT de estas muestras (21, 17, 20, 22, 18).

Otra característica que presenta la muestra 23 es tener el mas alto porcentaje de CaO (3.38 %) y más alta relación CaO/SiO₂ (B2=1.86), lo que sugiere buscar las fases presentes en niveles mayores de CaO en el diagrama CaO-SiO₂-FeO y/o CaO-FeO.

Observando el diagrama de la figura 42 se encuentra la fase CaO.FeO.SiO₂ la cual está delimitada por líneas que inician su fusión alrededor de los 1230 °C (Zona D), que es el nivel de temperatura registrada por la transformación para esta muestra en los 1224 °C teniendo esta fase un porcentaje de CaO superior a cualquiera de las otras muestras de HRD. En la figura 48 se presenta el diagrama de fases entre el CaO.FeO.SiO₂ y FeO que representa una línea en el diagrama CaO-FeO-SiO₂, en este diagrama se observa que el inicio de la fusión de la fase CaO.FeO.SiO₂ es a los 1200 °C y termina

dependiendo del porcentaje de FeO (Wustita) presente pudiendo llegar a los 1276 °C en niveles de 55 % de FeO en la fase presente.

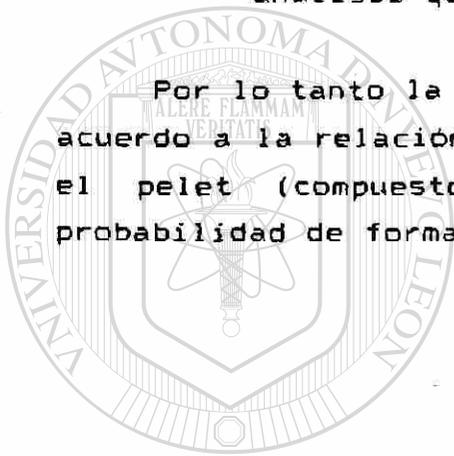
Tomando en cuenta que existe un alto porcentaje de CaO se puede suponer la presencia de fases formadas por CaO y FeO. En la figura 49 se presenta el diagrama de fases entre CaO y FeO observando que a altos niveles de FeO el intervalo de fusión de calciowustita puede ir de 1257 °C a 1350 °C que corresponde al intervalo de temperaturas que se presentaron en lo gráfica de DT de esta muestra.

De los resultados que se han presentado de este estudio algunos de ellos reafirman los obtenidos en estudios anteriores bajo los esquemas de experimentación que se presentaron en los antecedentes siendo el más importante de ellos el efecto primordial que tiene el porcentaje de FeO sobre la formación de fases de bajo punto de fusión (menores al del Fe puro). Este resultado es congruente con los reportados por P. Barnaba (ref. 1,3,12,13) principalmente en la formación de fases de FeO con SiO₂ y CaO lo que también se encontró en el presente estudio. En general los resultados obtenidos a pesar de haber sido generados en un esquema de experimentación diferente y a diferentes niveles de composición química, son congruentes con los reportados en la bibliografía .

Las fases propuestas presentes en el HRD a través de correlacionar análisis químico, temperatura de transformación y diagramas de fase también es congruente con la identificación de fases en la bibliografía a través de técnicas de microscopía electrónica. En la localización de fases en los diagramas se han sugerido regiones en lugar de puntos precisos obtenidos a partir de el análisis químico de cada muestra debido principalmente a :

- 1.- La incertidumbre natural del análisis químico (anexo B).
- 2.- Los compuestos no están uniformemente distribuidos en el pelet.
- 3.- Coexisten fases diferentes en el pelet en proporciones no determinadas únicamente por su análisis químico.

Por lo tanto la identificación se ha hecho por áreas de acuerdo a la relación que guardan los compuestos que forman el pelet (compuestos mas abundantes tienen una mayor probabilidad de formar una fase).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



VI.- CONCLUSIONES

El análisis térmico diferencial representa una técnica experimental no utilizada anteriormente en el estudio del HRD que demostró tener un muy amplio potencial en la obtención de información no solo de su comportamiento térmico durante fusión sino también en el estudio de las reacciones de oxidación, reducción etc. a que puede ser sometido.

El porcentaje de FeO (metalización) y carbón son los principales parámetros que definen el comportamiento del HRD durante su calentamiento. La presencia de cualquiera de ellos a temperaturas superiores a los 1000 °C define las transformaciones que se llevan a cabo .

Adicionalmente a las transformaciones de fase del hierro, se presentan simultáneamente otras correspondientes a fases formadas principalmente por los demás componentes del HRD, que pueden modificar las características físicas y químicas del HRD durante su calentamiento.

El FeO es el compuesto de la ganga del HRD que principalmente influye en la formación de fases sólidas con bajos puntos de fusión. Siendo este compuesto el más abundante en el HRD después del hierro, se une a los demás compuestos de la ganga formando fases con ellos.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de DTA el porcentaje de FeO define la presencia de fases de bajo punto de fusión en el HRD. Para porcentajes bajos de FeO (Alta metalización) menores a 15 % no hay formación apreciable de fases con los demás elementos de la ganga y las transformaciones del HRD corresponden a las de hierro.

A mayores porcentajes de FeO la presencia de fase wustita

se hace presente con la transformación de wustita sólido-líquido a temperaturas que varían entre 1291-1369 °C. Esta transformación se presenta en todas las muestras de HRD con porcentajes de FeO superiores al 15 % a esta temperatura. El FeO puede haber sido formado por oxidación del hierro durante su calentamiento o proveniente del FeO remanente de la reducción del HRD. La diferencia de temperatura con la de fusión del FeO (Wustita) es debida a la formación de solución sólido de FeO con CaO y SiO₂; localizando en el diagrama FeO-SiO₂-CaO la zona de alto FeO se observa que la presencia de estos compuestos provocan la disminución de la temperatura de fusión de la wustita con la presencia de bajos porcentajes de CaO y SiO₂.

La combinación de porcentajes de FeO altos (> 15%) y altos porcentajes de CaO y/o SiO₂ (CaO > 1.8, SiO₂ > 2.4) favorecen la formación de fases complejas FeO.SiO₂.CaO que presentan puntos de fusión aún mas bajos. La presencia de fayalita (2FeO.SiO₂) se detectó principalmente en muestras con los mayores porcentajes de SiO₂ (3.0 %) y basicidades (CaO/SiO₂) menores de 1.0% observándose su inicio de fusión aproximadamente a 1175 °C .

Al incrementarse los niveles de CaO (CaO= 3 %) en el HRD con basicidades superiores a 1.0 (B2=CaO/SiO₂) se favorece la formación de la fase olivina localizada en el diagrama FeO-SiO₂-CaO en la región donde se encuentra la fayalita formando fase con 2CaO.SiO₂ obteniéndose la olivina como 2(Fe,Ca)O.2SiO₂ con temperaturas de fusión alrededor de los 1100 °C, siendo ésta la menor temperatura de fusión encontrada.

Al continuar incrementando el porcentaje de CaO (3.4 %) y con basicidades mas altas (1.86) la fase olivina incrementa el CaO hasta llegar a la zona de CaO.FeO.SiO₂ (centro del

diagrama) con temperaturas de fusión de 1220 °C. Además el exceso de CaO forma fase de calcio-wustita con el FeO teniendo temperaturas de fusión de acuerdo al diagrama CaO-FeO que puede ir de 1133 °C a 1369 °C (dependiendo de la relación de CaO/FeO). Estas transformaciones se presentan simultáneamente observándose la independencia entre una y otra, lo que demuestra la heterogeneidad del HRD .

Porcentajes de MgO en el HRD mayores a 0.8 % prolongan el fin de la transformación sólido líquido de la fase wustita hasta temperaturas superiores a los 1400 °C.

Para los niveles que se manejan en el HRD, la alúmina no presenta un efecto significativo sobre las temperaturas de inicio de fusión y sus transformaciones de fase.

El carbón en el HRD da como resultados la presencia de transformaciones de fase del diagrama Fe-Fe₃C, principalmente la correspondiente al eutéctico a 1147 °C correspondiente a la transformación de :



Lo que corrobora la presencia de carbón en el HRD como cementita además del carbón libre.

Las reacciones de oxidación y reducción modifican los porcentajes iniciales de FeO y C del HRD, alterando también las fases presentes y por lo tanto su temperatura de inicio de fusión, dependiendo principalmente de la velocidad de calentamiento. Velocidades de calentamiento bajas dan tiempo a que estas reacciones ocurran modificando los porcentajes de FeO y C, y alterando su patrón de fusión.

En los procesos de fusión de HRD a velocidad de

calentamiento superiores, las reacciones de oxidación y reducción no se llevan a cabo por completo en la fase sólida obteniendo porcentajes de carbón y FeO altos a temperaturas de fusión del Fe y llegándose a un equilibrio C - FeO en el sistema acero-escoria (Líquido).

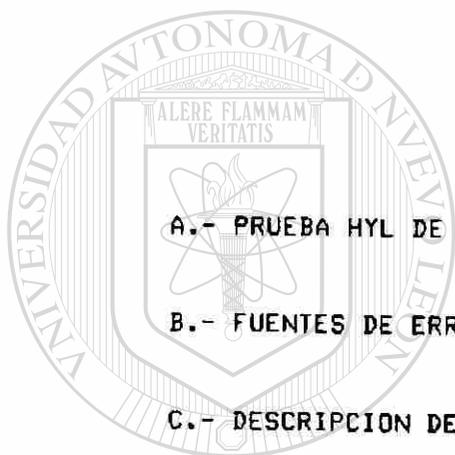
La reducción secundaria en el HRD fué observada en todas las muestras con altos contenidos de carbón determinándose su inicio entre 514 y 621 °C, variando de un mineral a otro y evolucionando en forma muy similar en todas las muestras, terminándose al consumirse el reactivo limitante (FeO ó C) para las condiciones de calentamiento (velocidad de calentamiento) a que fueron sometidas.

La reducción secundaria en el HRD limita la cantidad de carbón presente a altas temperaturas por lo que las transformaciones de Fe₃C se presentan para las muestras con alta metalización (bajo FeO) y alto carbón. El porcentaje de FeO en la muestra también se reduce por la reacción de reducción secundaria limitando la presencia de fases formadas por el FeO y los demás componentes de la ganga, teniéndose un perfil de transformaciones cada vez mas semejante al Fe puro.

Por el contrario la reacción de oxidación incrementa los niveles de FeO en el HRD favoreciendo la formación de fases de FeO con los demás compuestos de la ganga disminuyendo su temperatura de inicio de fusión.

Los resultados reportados representan una fuente de información que puede servir de base en la fabricación de un pelet de mineral para ser utilizado en reducción directa-horno eléctrico de arco que considere las posibles consecuencias del uso de adiciones en el proceso de peletizado, anticipando su comportamiento durante el proceso de reducción y fusión de acuerdo al la formación de fases con bajos puntos de fusión.

VII.- ANEXOS.



A.- PRUEBA HYL DE REDUCIBILIDAD.

B.- FUENTES DE ERROR.

C.- DESCRIPCION DE EQUIPO DTA.

D.- EFECTO DE LOS PARAMETROS DE OPERACION
EN LOS RESULTADOS DE DTA.

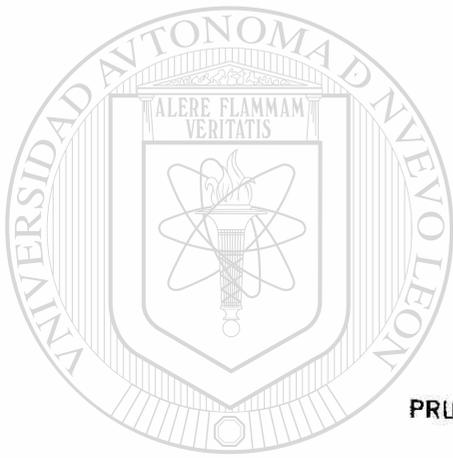
E.- EFECTO DE OXIDACION Y REDUCCION EN EL
ANALISIS QUIMICO DEL HRD.

UANL

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ANEXO A

PRUEBA HYL DE REDUCIBILIDAD

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO A
PRUEBA HYL DE REDUCIBILIDAD

Esta prueba consiste en la reducción isotérmica de una muestra con gas de composición y flujo constante. El grado de reducción es determinado mediante el monitoreo de la pérdida de peso de la muestra.

Un diagrama del aparato de prueba se muestra en la figura B1, el cual consiste de un tubo vertical de doble pared, de 75 mm. de diámetro interno. El procedimiento experimental es:

- 1.- Se obtiene una muestra representativa de 2 kg. con un tamaño de +6.3 mm. (+1/4).
- 2.- La muestra se seca a 110 °C por 8 hrs.
- 3.- Se carga una muestra de prueba de 0.5 kg. en el reactor.

- 4.- Se calienta el reactor dentro del horno precalentado.
- 5.- Se llevan a cabo todas las conexiones.
- 6.- Se establece un flujo de nitrógeno de 0.5 a 0.01 MCN/MIN. (5 a 10 litros normales por minuto).
- 7.- Cuando la muestra alcanza la temperatura de prueba, la cual puede ser 800 °C y/o 900 °C el flujo de nitrógeno se incrementa a 55 litros normales por minuto.
- 8.- Se tara la balanza a cero
- 9.- Se introduce el gas reductor a 55 litros normales por minuto con una composición de 55% H₂, 21% CO y 10% N₂.

10.- Se monitorea continuamente la pérdida de peso.

11.- Cuando el grado de reducción alcanza el 95%, el gas reductor se reemplaza por nitrógeno a un flujo de 5 a 10 ltrs. normales por min. y se saca el reactor del horno. Se mantiene el flujo de nitrógeno hasta que la muestra se ha enfriado a la temperatura ambiente.

El oxígeno removido se mide continuamente durante la prueba mediante la pérdida de peso. El oxígeno reducible se calcula como sigue:

$$O_{red.} = (W_o/W_{Fe}) \times (1.5 Fe_t - 0.5 Fe_{+2})$$

donde:

W_o	=	Peso atómico del oxígeno.
W_{Fe}	=	Peso atómico del hierro.
Fe_t	=	Hierro total de la muestra.
Fe_{+2}	=	Hierro ferroso de la muestra.

El resultado es una gráfica de grado de reducción contra tiempo. El grado de reducción se define como:

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$R = (O_{rem}/O_{red})$$

donde:

R	=	Grado de reducción como fracción.
O_{rem}	=	Oxígeno removido de la muestra.
O_{red}	=	Oxígeno reducible de la muestra.

La cantidad de oxígeno reducible se verifica experimentalmente mediante la reducción al 100% de una muestra representativa. Las condiciones usadas para esta prueba son: 1000 °C con una mezcla de gas reductor H₂/N₂ en una proporción de 70/30.

Usualmente los datos experimentales pueden ser ajustados a un modelo cinético de primer orden. La ecuación del coeficiente de reducción es:

$$dr / dt = K (1 - R)$$

donde:

dr/dt = Velocidad de reducción.
K = Constante de reducción.
R = Grado de reducción.
t = Tiempo requerido para reducción.

Integrando la ecuación se obtiene:

$$\ln (1/(1-R)) = Kt$$

Como resultado de graficar $\ln(1/(1-R))$ se obtiene una línea recta. La pendiente es un índice directo de la reducibilidad. Un valor alto de K implica una mejor reducibilidad. En la figura B2 se presentan resultados típicos, en donde el material A es más reducible que el material B.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

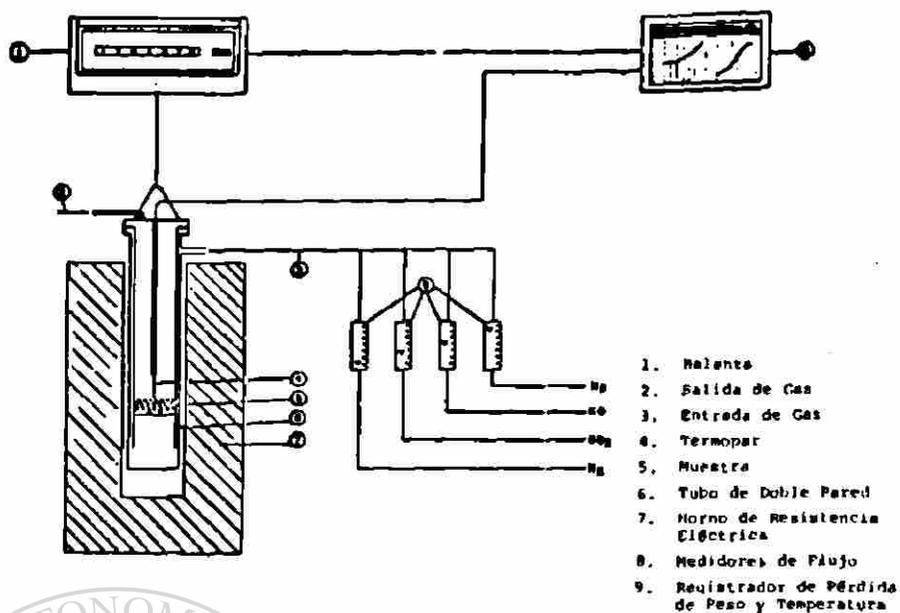


FIGURA B1. APARATO PARA PRUEBA HYL DE REDUCIBILIDAD

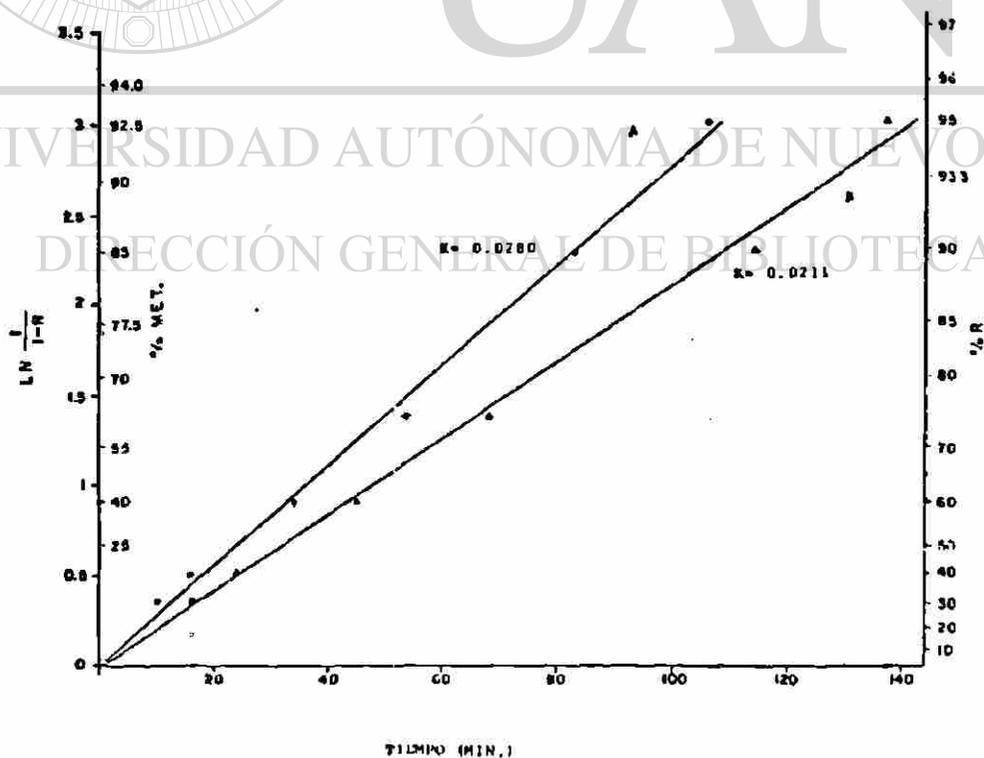
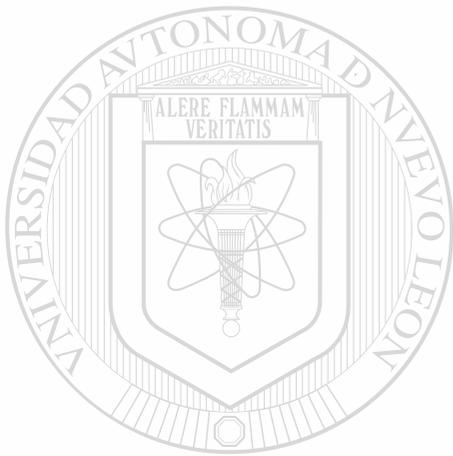


FIGURA B2. RESULTADOS TÍPICOS DE REDUCIBILIDAD
(de muestras de minerales con distinta reducibilidad)



ANEXO B
FUENTES DE ERROR.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO B FUENTES DE ERROR

En los diferentes pasos que se realizaron en esta investigación se han tenido que aceptar ciertos niveles de incertidumbre debido principalmente a los siguientes factores.

- 1.- Heterogeneidad de los minerales.
- 2.- Obtención de una muestra representativa para análisis químico (muestreo) .
- 3.- Error inherente al análisis químico .
- 4.- Exactitud del equipo DTA
- 5.- Error en la lectura de la gráfica de DTA.

De estos, los primeros tres se relacionan con las muestras de HRD utilizadas y los dos últimos con el análisis térmico diferencial. Para cuantificar estas incertidumbres se realizaron tanto análisis químico repetitivos de una misma muestra como corridas de la misma muestra en el DTA bajo las mismas condiciones.

Para la evaluación del error en los análisis químicos del HRD se tomaron 30 muestras de un mismo lote y fueron analizadas. Los resultados de este estudio se encuentran al final de este anexo (tabla B1) reportando que la incertidumbre en el análisis químico es la siguiente:

	% ERROR
Metalización	2.8 %
Carbón	7.0 %
SiO ₂	9.0 %
CaO	9.0 %
MgO	11.2 %
Al ₂ O ₃	25.4 %

Este es el porcentaje de error global correspondiente a una desviación estándar en el cual quedan incluidos las tres primeras fuentes de incertidumbre mencionadas anteriormente para las muestras de HRD. Adicionalmente se presentan los histogramas de distribución para estos análisis (figuras B1 y B2). Es importante mencionar que los menores porcentajes de error se tienen en la metalización y el carbón los cuales son obtenidos durante el proceso de producción teniendo control sobre ellos. Los demás componentes de la ganga tienen un mayor porcentaje de error y son compuestos inherentes al mineral o al proceso de peletizado.

La cuantificación de la incertidumbre en el análisis térmico diferencial se evaluó sometiendo dos muestras de HRD provenientes del mismo lote al DTA y esto se hizo para dos lotes diferentes. Las gráficas de estas corridas se presentan al final de este anexo (figuras B3, B4, B5 y B6). Es conveniente mencionar que las primeras corridas fueron realizadas en crisoles nuevos y los duplicados en crisoles usados, sometidos a un proceso de limpieza con agua regia para desprender los residuos de las corridas anteriores. Este procedimiento fue el que normalmente se realizó debido a la falta de suficientes crisoles para todas las muestras de este estudio. Por lo tanto otra finalidad de hacer los duplicados fue la de verificar que con el uso de crisoles reprocesados no se perdiera información.

Al comparar las gráficas se observa que todos los picos de la línea de DT se presentaron en ambas corridas siendo la principal diferencia el nivel que guardan entre sí las líneas base debido a los crisoles usados en los duplicados. Las diferencias en las temperaturas registradas en las

transformaciones de fase son las siguientes :

MUESTRA A (°C)

1. CORRIDA	2. CORRIDA	DIFERENCIA
739	747	8
920	927	7
1392	1395	3

MUESTRA B (°C)

1. CORRIDA	2. CORRIDA	DIFERENCIA
750	757	7
925	927	2
1220	1224	4
1261	1271	10
1395	1396	1

En estas diferencias se ve involucrado tanto la heterogeneidad de la muestra, el sistema de muestreo usado y la repetibilidad del DTA.

Además se tiene un error inherente a la lectura de temperatura que se le asigna a cada pico debido a las siguientes causas.

- 1.- Determinación del inicio de la transformación
- 2.- Error en la lectura de la gráfica de DT

En el primer caso se utilizó en todas las muestras el mismo criterio para la determinación del inicio de la transformación de acuerdo al método presentado en el anexo D. El error en la lectura se estima de la siguiente forma:

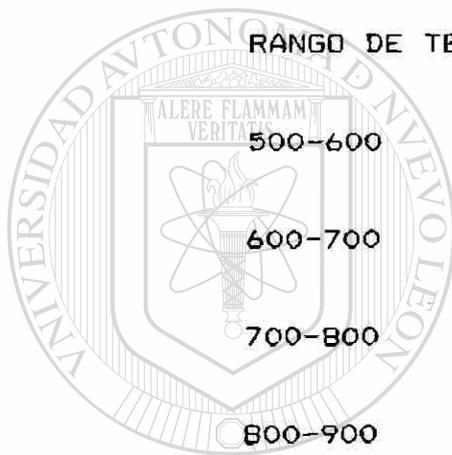
MINIMA ESCALA EN LA GRAFICA

0.25 mv.

ERROR EN LA LECTURA

0.125 mv.

ERROR EQUIVALENTE EN TEMPERATURA
(DE ACUERDO A TABLAS DE TERMOPAR TIPO "R")



RANGO DE TEMP. (°C)

ERROR (°C)

500-600

11.4

600-700

10.4

700-800

10.4

800-900

9.6

900-1000

9.6

1000-1100

8.9

1100-1200

8.9

1200-1300

8.3

1300-1400

8.3

1400-1500

8.3

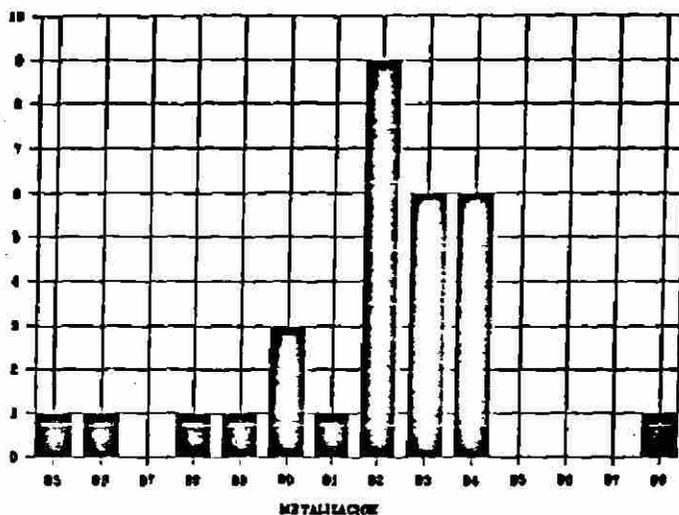
Por lo tanto el error en la temperatura de transformación reportada se puede estimar en aproximadamente 9 °C.

ANALISIS QUIMICOS DE FeE

MUESTRA	%MET	%C	%SiO2	%CaO	%MgO	%Al2O3	B2
1	93.1	3.56	1.87	1.38	0.82	0.64	0.74
2	98.7	4.4	1.75	1.48	0.8	0.89	0.85
3	90.2	4.54	1.65	1.78	0.88	0.78	1.08
4	94	4.07	1.88	1.62	0.86	0.77	0.86
5	92.4	4.8	1.55	1.56	0.74	0.73	1.01
6	93.1	4.73	1.66	1.62	1.02	0.77	0.98
7	90.7	4.32	1.85	1.78	0.98	0.57	0.96
8	91.3	4.49	1.97	1.68	1.1	0.68	0.85
9	94.1	4.22	1.75	1.6	1.02	0.61	0.91
10	92.6	4.55	1.48	1.5	1	0.71	1.01
11	92.4	4.12	1.69	1.58	1.02	0.54	0.93
12	92.8	3.99	1.6	1.38	0.98	0.55	0.86
13	92.4	4.4	1.94	1.62	0.96	0.56	0.84
14	93.4	4.19	1.57	1.82	1.02	0.6	1.16
15	94.7	4.62	1.51	1.2	0.92	0.51	0.79
16	85.8	4.44	1.7	1.42	0.8	0.4	0.84
17	89.9	4.3	1.67	1.52	0.76	0.41	0.91
18	93.2	4.37	1.63	1.54	0.88	0.39	0.94
19	92.6	4	1.7	1.34	0.8	0.37	0.79
20	91.8	4.88	1.63	1.48	0.78	0.42	0.91
21	94.7	4.28	1.67	1.52	0.76	0.4	0.91
22	93.8	5.21	1.7	1.6	0.9	0.57	0.94
23	92.5	4.3	1.57	1.38	0.8	0.4	0.88
24	87.9	4.06	1.77	1.32	0.92	0.4	0.75
25	89.5	4.63	1.6	1.6	0.94	0.57	1.00
26	85.4	4.03	1.41	1.5	0.88	0.66	1.06
27	94.2	4.52	1.34	1.56	0.84	0.78	1.16
28	92.8	4.3	1.55	1.36	0.86	0.84	0.88
29	92.1	4.62	1.49	1.42	0.74	0.6	0.95
30	92.3	4.5	1.65	1.64	0.9	0.68	0.99
PROMEDIO	92.15	4.38	1.66	1.53	0.89	0.59	0.93
ESV.	2.57	0.31	0.15	0.14	0.10	0.15	0.10

BLA B1.- Datos del estudio de variación del análisis químico del HRD.

HISTOGRAMA DE METALIZACION



HISTOGRAMA DE CARBON

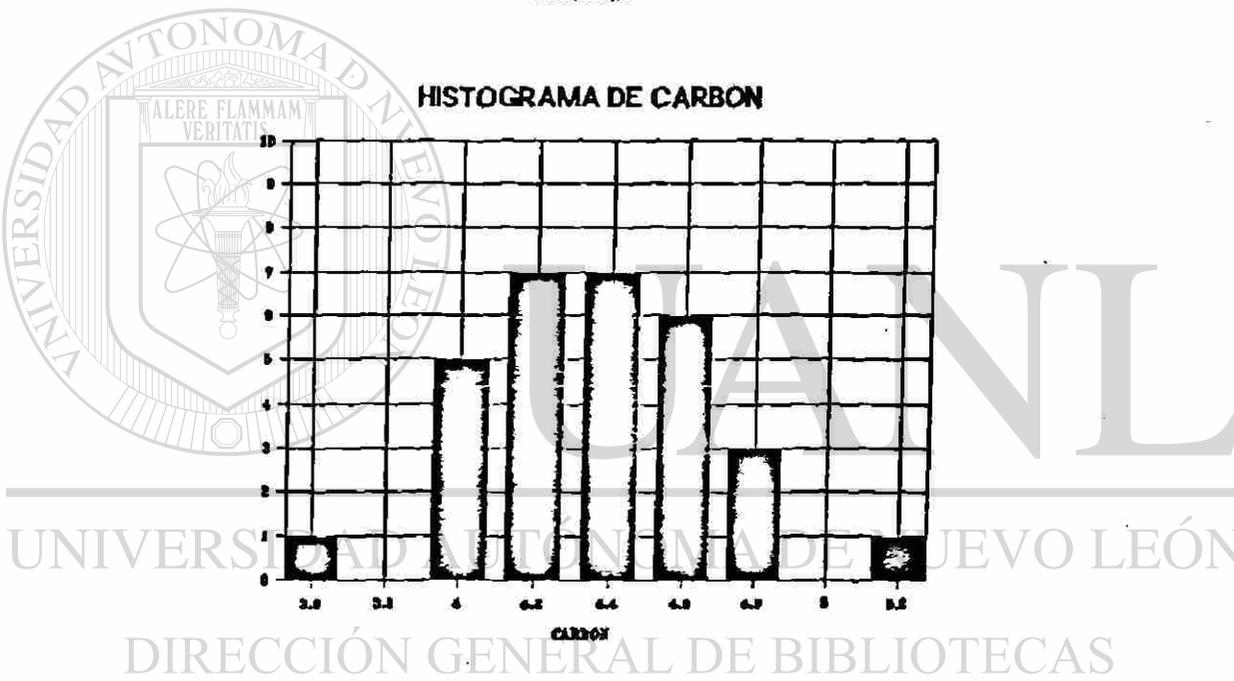
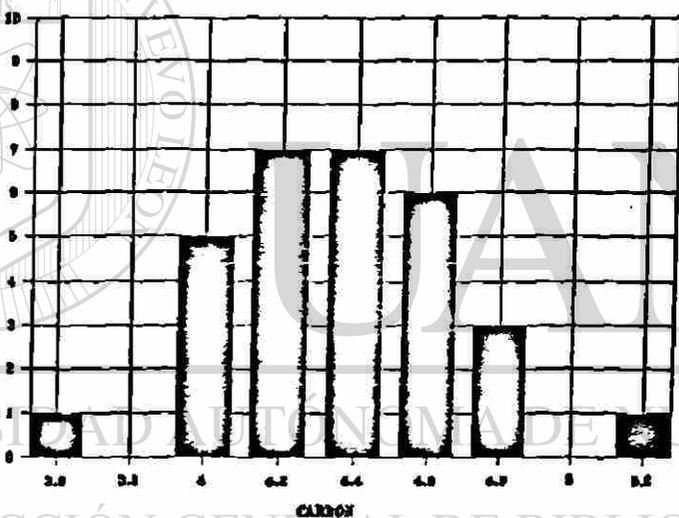
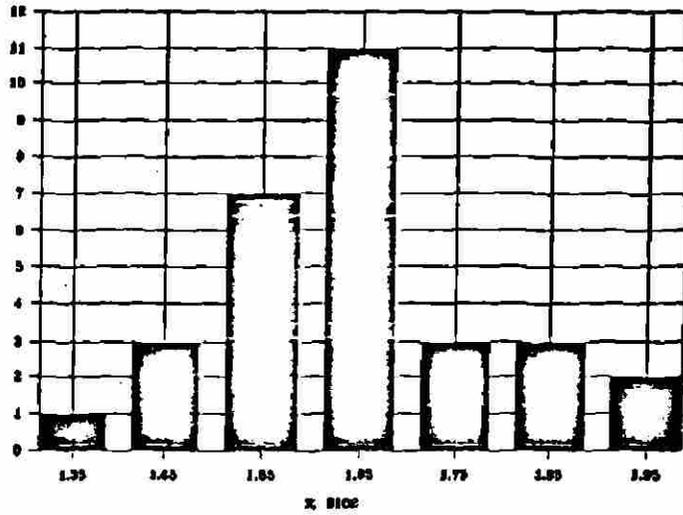


FIGURA B1.- Histogramas de análisis químicos (metalización y carbón)

HISTOGRAMA DE SiO₂



HISTOGRAMA DE CaO



FIGURA B2.- Histogramas de análisis químicos (SiO₂ y CaO)

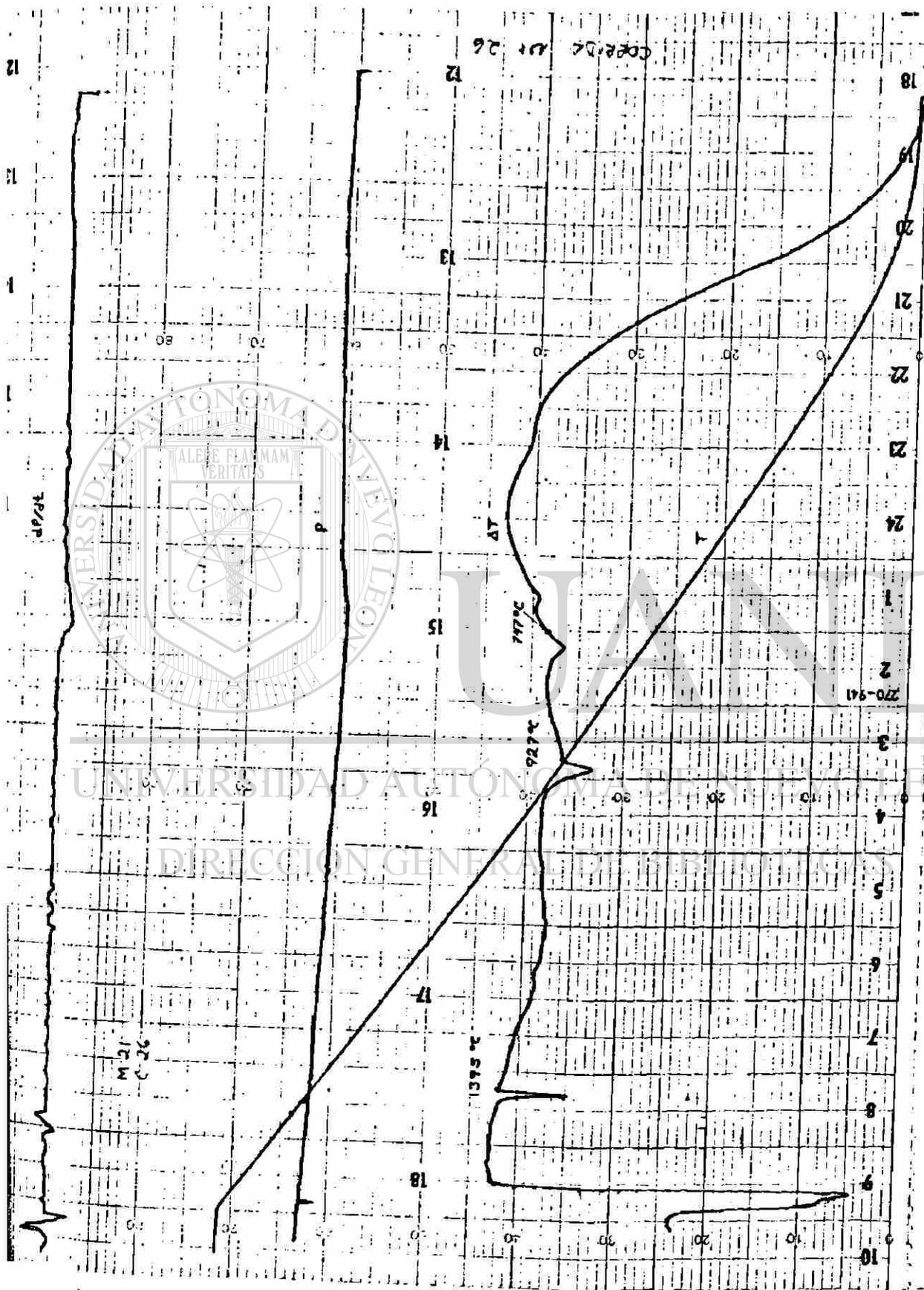


FIGURA B3.- Gráfica de DTA de la Muestra 21 con Crisol Usado.

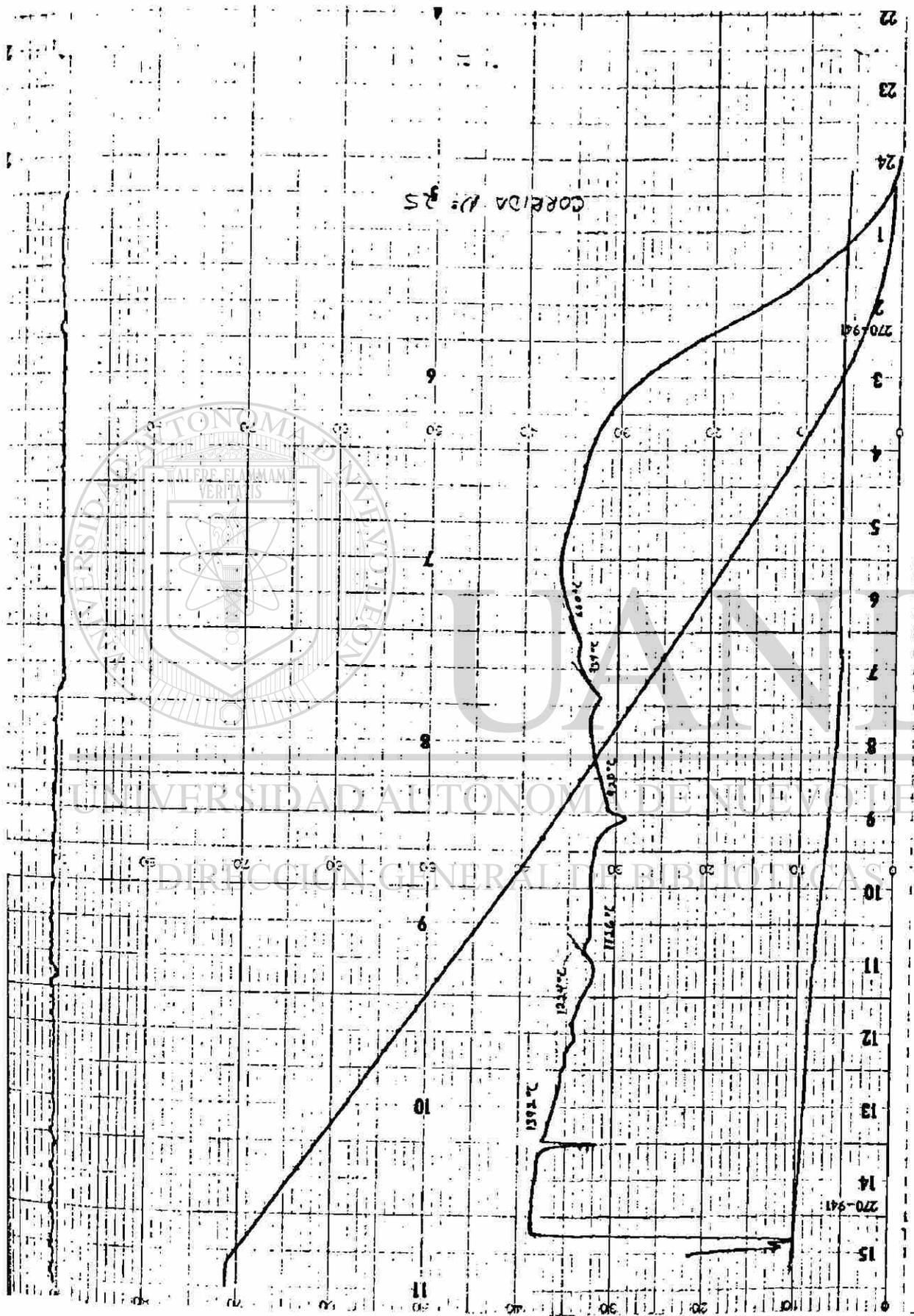


FIGURA B4.- Gráfica de DTA de la Muestra 21 con Crisol Nuevo.

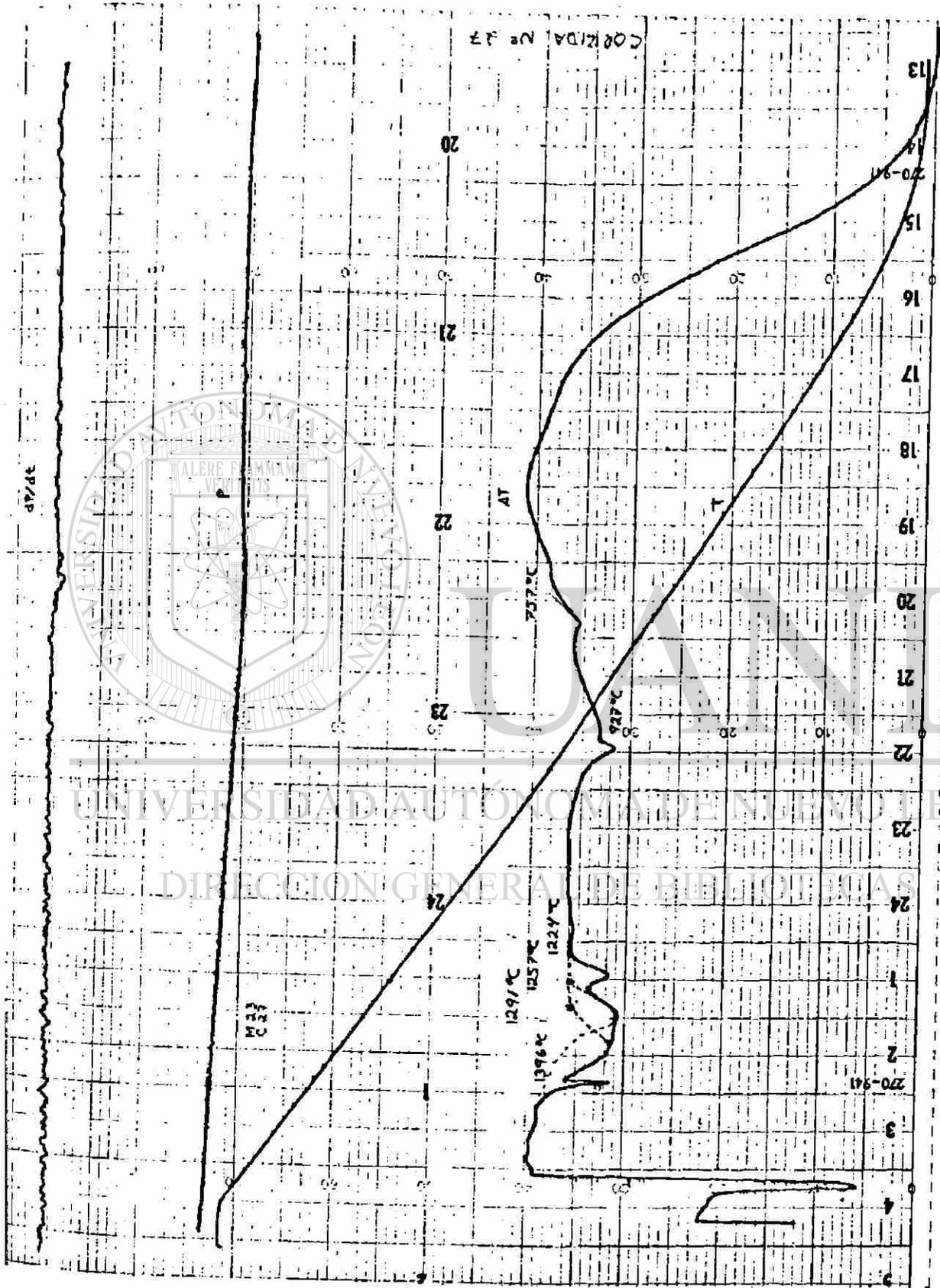


FIGURA B5.- Gráfica de DTA de la Muestra 23 con Crisol Nuevo.

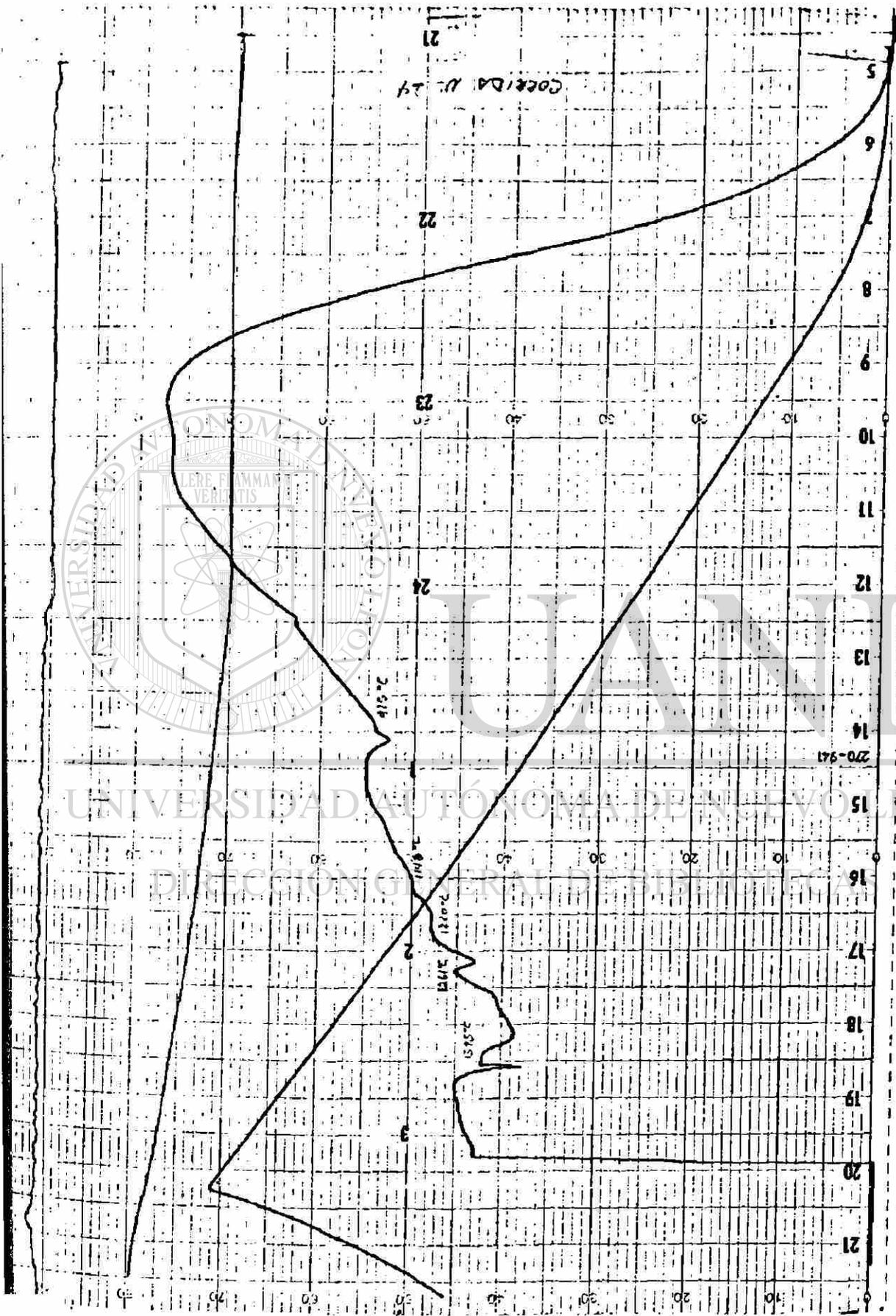
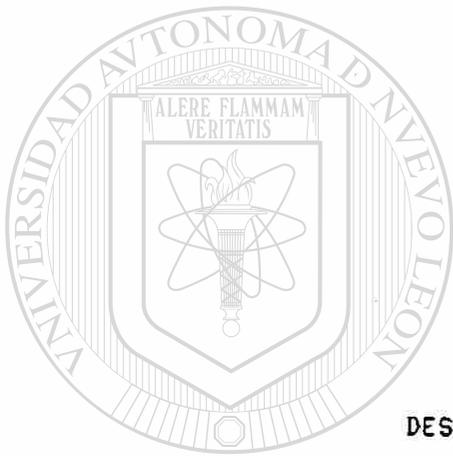


FIGURA B6.- Gráfica de DTA de la Muestra 23 con Crisol Usado.



ANEXO C

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DTA.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

DESCRIPCION DE D.T.A.

MARCA : Stanton Redcroft.

MODELO : STA 780.

- 1.- El analizador térmico STA 780 está diseñado para dar información simultánea de termogravimetría (TG) (peso contra tiempo o temperatura) y análisis térmico diferencial (D.T.A) (curvas de T-t, donde T es la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte). El uso de una unidad simultánea elimina los problemas de correlacionar datos de TG y DTA para una misma sustancia.
- 2.- El equipo puede trabajar como TG únicamente con una capacidad total en su balanza de 5 g. de los cuales 3.5 g son del sistema colgante y el crisol.
- 3.- El sistema colgante de cerámica, así como su cúpula de cerámica interna rodean la muestra, permitiendo un exacto control de la atmósfera de la muestra.
- 4.- El horno es enfriado por agua y permite un rápido calentamiento o enfriamiento. Este hecho es esencial para mantener un alto nivel de precisión.
- 5.- El sistema de balanza esta basado en una micro balanza de 5 g. de capacidad, la cual es simple y fácil de operar. El control de la balanza está basado en un módulo con sistema de microprocesador, y permite considerable versatilidad para mandar la señal de peso a graficar.

ESPECIFICACIONES TECNICAS

- 1.- Programador de Temperatura. El sistema de linealización es de estado sólido con velocidades de calentamiento o enfriamiento desde 0.1 a 9.9 C/ min. en pasos de 0.1 grado y desde 1 a 50 C / min. en pasos de 1 grado. Capacidad de mantener temperatura tanto en el ciclo de calentamiento como en el de enfriamiento o ciclar entre dos temperaturas prefijadas.
- 2.- Horno. Diseño enfriado por agua para dar un enfriamiento rápido (35 min. de 1000 C a 100 C). Bobinas no inductivas con sistema automático para subir y bajar.
- 3.- Balanza. Unidad con microprocesador y capacidad de 5 gr. Intervalo de medición eléctrico de 0.200 mg. o 0.20 mg. cero electrónico digital, sensibilidad 10 g. ó 1 g. Señal de derivada de peso. La salida eléctrica siempre es de 10 mv a escala total.
- 4.- Control de Atmósfera. Atmósferas de gas estática o con flujo. Medidor de flujo integrado (rotámetro) de 0 - 100% depende del gas a usar (80-100 ml/min.).
- 5.- Amplificador de C. D. Reune intervalos de salida 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 200, y 500 v para dar 10 mv de salida al graficador.
- 6.- Sistema de Termopares. El arreglo colgante contiene termopares de tipo R para registro de T y T.
- 7.- Contenedores de Muestra. La muestra y el material de referencia, están contenidos en crisoles de 135 mm³ de volumen y 6 mm de diámetro que pueden ser de alúmina,

cuarzo, inconel o tántalo.

B.- Graficador. El graficador es marca Linseis, con capacidad de 4 plumas.

El analizador térmico simultáneo STA 780, (vista general en la figura 1 y esquemática en la figura 2) comprende los siguientes módulos:

1. MODULO TERMOBALANZA.

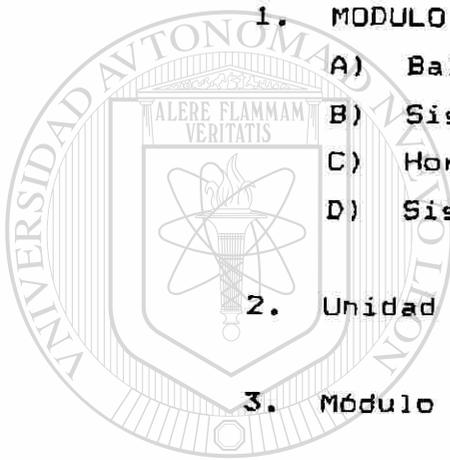
- A) Balanza y Gabinete
- B) Sistema Colgante
- C) Horno
- D) Sistema de Elevación del Horno

2. Unidad de Control de temperatura.

3. Módulo de Control de Balanza.

4. Amplificador de C. D.

5. Unidad de Suministro de agua.



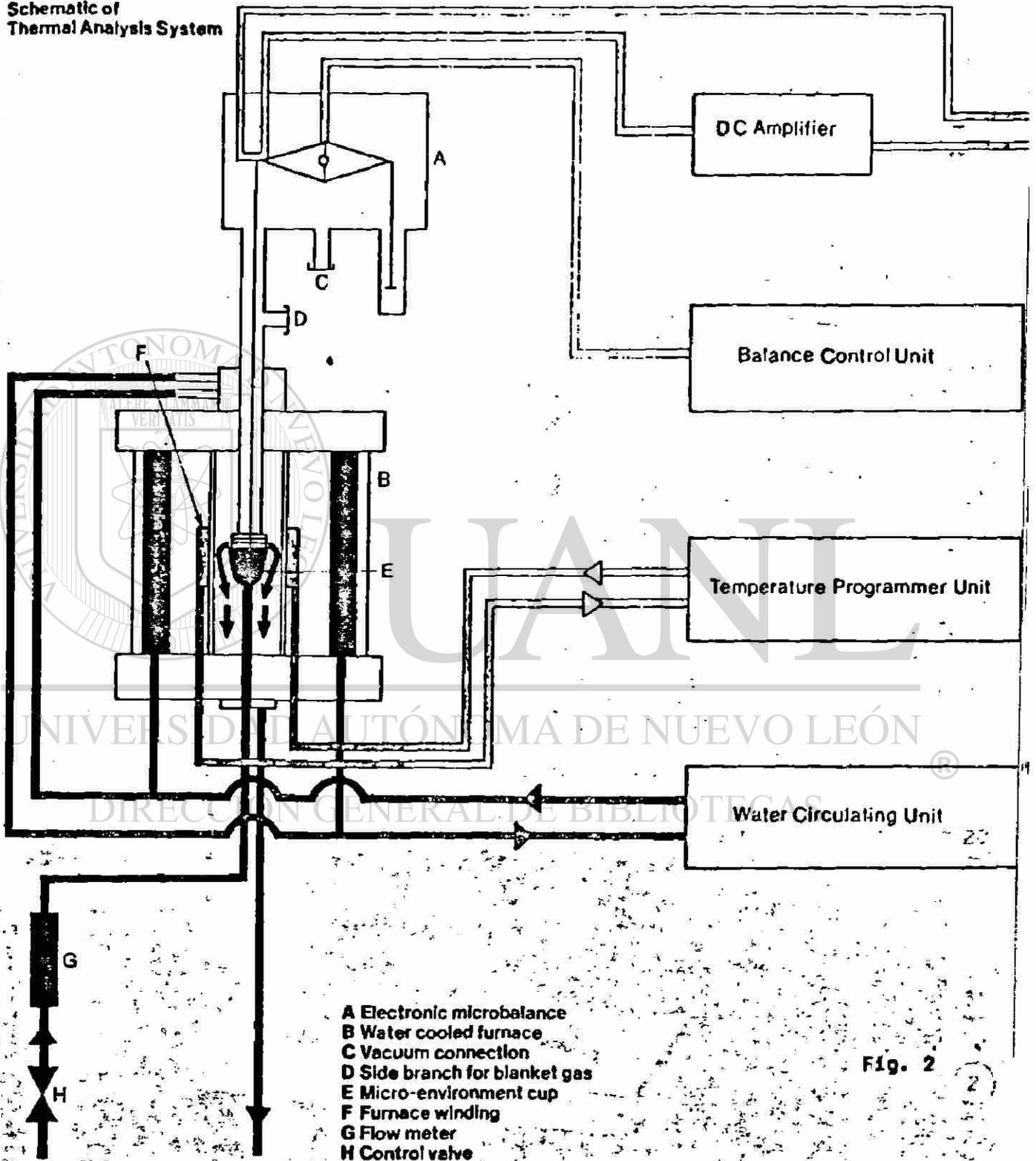
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

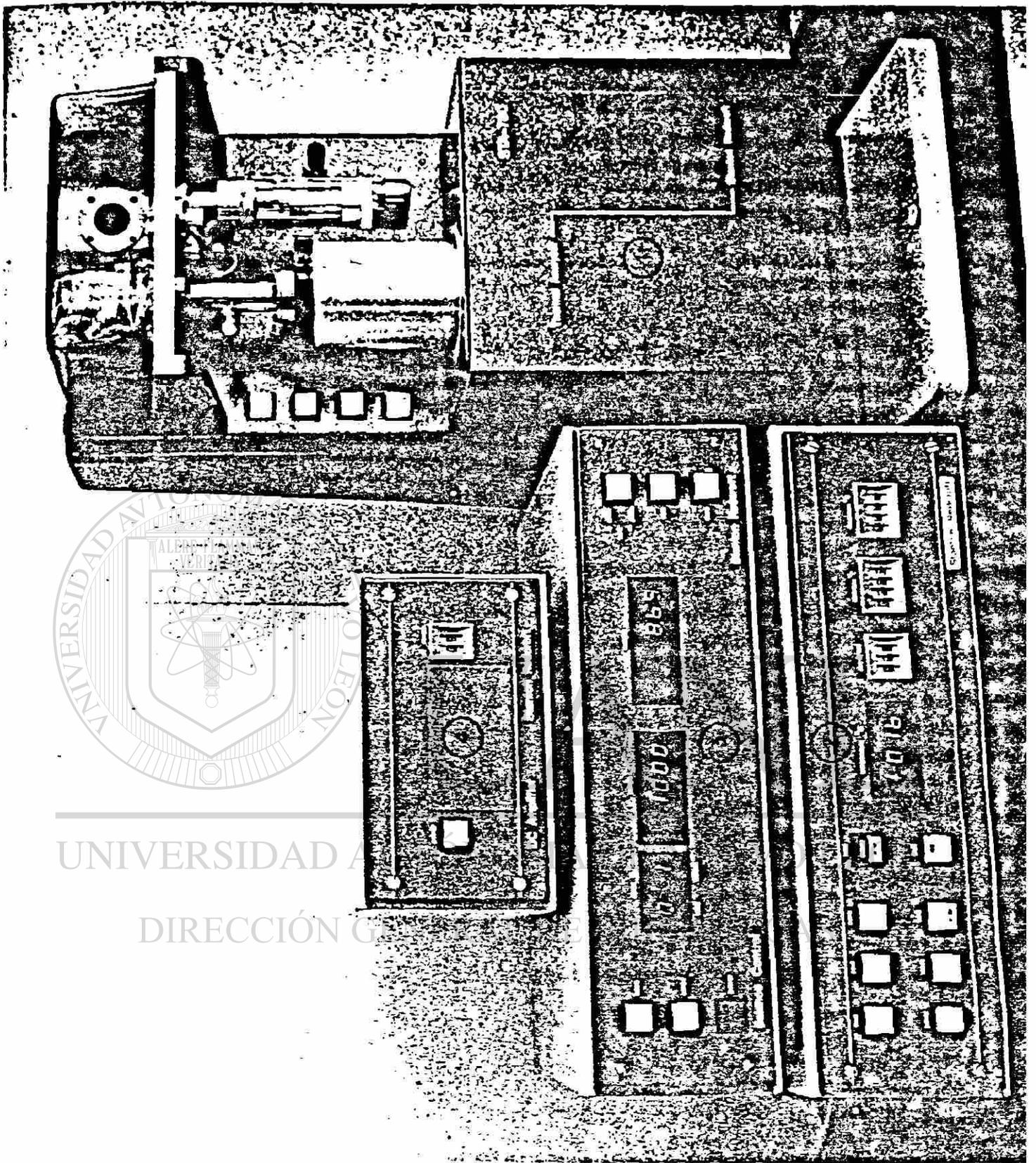


Schematic of Thermal Analysis System



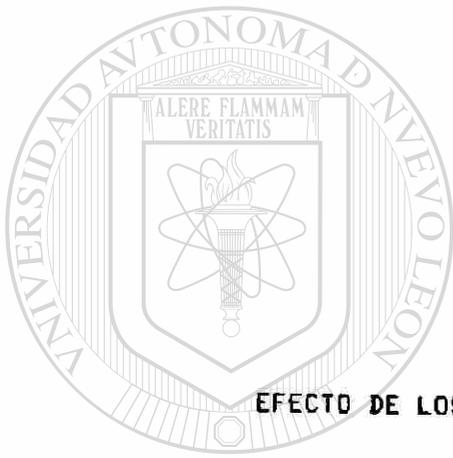
- A Electronic microbalance
- B Water cooled furnace
- C Vacuum connection
- D Side branch for blanket gas
- E Micro-environment cup
- F Furnace winding
- G Flow meter
- H Control valve

Fig. 2



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



ANEXO D

**EFFECTO DE LOS PARAMETROS DE OPERACION EN LOS
RESULTADOS DE DTA.**

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO D
EFFECTO DE LOS PARAMETROS DE OPERACION
EN LOS RESULTADOS DE DTA

Los efectos de las variaciones de los parámetros experimentales en la forma de las gráficas de DTA son numerosos sin embargo se mencionarán los efectos asociados con las variables más prácticas como son las características de la muestra en sí, la atmósfera que rodea la muestra y la velocidad de calentamiento del DTA. Otros factores que pueden alterar la gráfica resultante del DTA son atribuidos a variables del equipo como es el diseño del soporte de las muestras, el horno etc. Por lo tanto las gráficas obtenidas para la misma muestra con dos aparatos diferentes no son idénticas; sin embargo los resultados pueden ser cotejados (temperaturas de transformación, reacciones, etc.).

En la figura D1 al final del anexo se presentan los trazos de las gráficas del DTA para diferentes condiciones experimentales del análisis térmico diferencial de la descomposición del oxalato de zinc anhidro (Ref. 17) que servirán de ejemplo para observar los efectos que tienen las condiciones experimentales mencionadas anteriormente sobre las gráficas de DT.

- 1.- Variaciones en la atmósfera (peso de la muestra y velocidad de calentamiento constante, curvas c y d).

Los trazos indican que la reacción es exotérmica en una atmósfera de oxígeno y endotérmica cuando la atmósfera es nitrógeno. Esta reacción exotérmica es atribuida a la oxidación del monóxido de carbono formado durante la descomposición a dióxido de carbono en la superficie del óxido de zinc. Una comparación respecto a las áreas debajo de los picos muestra que los cambios de calor están en una

relación aproximada de 2.5 : 1 en favor del proceso de oxidación.

La atmósfera que rodea la muestra puede ser estática o sometida a un flujo continuo y puede ser inerte o reactiva. En general la atmósfera se elige para que sea compatible con el proceso bajo investigación. En otras palabras, donde se estudien procesos en los cuales la muestra sea estable en aire en todo el intervalo de temperaturas del estudio entonces es lógico usar aire como gas ambiente, de otra forma el uso de gas inerte se hace necesario para evitar las reacciones de la muestra con el gas que la rodea llegando a falsear los resultados de los procesos bajo estudio.

El uso de vacío recibe una especial atención debido a que muchos de los procesos de estudio son muy sensibles a efectos de la presión los cuales deben tomarse en cuenta cuando se use vacío como atmósfera en el DTA.

2.- Variación por velocidad de calentamiento (peso de muestra y atmósfera constantes, curvas b y c).

A una velocidad de calentamiento de 10 °C/Min. y en una atmósfera de aire, el trazo es inicialmente exotérmico y la contribución endotérmica es únicamente aparente cuando el proceso de descomposición se está llevando a cabo. Un escalón es formado cuando la velocidad de evolución de calor por la oxidación es excedida por la absorción de calor, del proceso de descomposición endotérmico.

Cuando la velocidad de calentamiento se reduce (curva e). La velocidad de desprendimiento de productos gaseosos también se reduce y la descomposición endotérmica tiene un efecto mucho menor en la curva del DTA.

De los factores que afectan la forma de las curvas de DTA la velocidad de calentamiento es el que recibe una menor atención, debido principalmente a que a menores velocidades de calentamiento se tienen tiempos más largos por experimento. En general a más bajas velocidades de calentamiento se producen picos más definidos y la resolución se incrementa.

3.- Variaciones en tamaño de la muestra (velocidad de calentamiento y atmósfera constantes, curvas a, f, g y h).

Un factor que claramente afecta las reacciones es la velocidad de difusión de oxígeno en la muestra o de los productos gaseosos de la descomposición dentro de la atmósfera. Para la reacción mencionada en el ejemplo el oxígeno y el monóxido de carbono deben reaccionar dentro del crisol que contiene a la muestra de tal forma que el calor generado pueda ser detectado por el termopar. Reduciendo la cantidad de muestra se facilita este proceso ya que el oxígeno tiene un mejor acceso a la muestra. De otra forma un aumento en la cantidad de la muestra incrementa la contribución endotérmica como se muestra en la curva h.

Este ejemplo demuestra el cuidado que es necesario tener para asegurar que las condiciones experimentales elegidas son las más adecuadas para observar el fenómeno físico - químico bajo estudio.

No solo la cantidad de la muestra tiene un papel importante sino también su naturaleza física y la forma en que es empacada dentro del crisol. Sin embargo, la gran mayoría de los experimentos se realizan con materiales en forma de polvo.

El efecto de estas variables son más notables en el caso de reacciones de descomposición. Para transiciones de fase

los efectos de las variables experimentales son mucho menos marcados y en algunos casos no hay efecto.

INTERPRETACION DE RESULTADOS DE DTA

Parte de una curva de DTA simple e idealizada se ilustra en la figura D2. Al aumentar la temperatura de el horno, se presenta una pequeña pero estable diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia. Esto es debido a las diferencias en capacidad calorífica y conductividad térmica de las sustancias. De esta forma la curva de DTA continúa aproximadamente rectilínea hasta que el material de prueba sufre algún cambio físico o químico (AB). En B la curva empieza a desviarse de la línea base debido a un proceso exotérmico que ocurre dentro de la muestra. A este punto B se le llama de arranque de la reacción o de la transformación de fase, ya que representa la temperatura a la cual el proceso empieza a ser detectado por el DTA. La temperatura C del pico exotérmico corresponde a la máxima velocidad de calor generado detectado por el arreglo de termopares del DTA, no necesariamente corresponde a la máxima velocidad de reacción ni a la terminación del proceso exotérmico. Generalmente la temperatura pico o máximo C tiende a mostrar una mayor variación con la velocidad de calentamiento y otros factores experimentales que la temperatura de arranque B, aunque la temperatura pico es más fácil de medir.

El proceso exotérmico que genera el pico BCD se llega a completar en alguna temperatura entre los puntos C y D. No hay más desprendimiento de calor más allá de D de tal forma que la curva regresa a la línea base, (DE). Las alturas de AB y DE sobre la abscisa normalmente difieren reflejando así un cambio en la capacidad calorífica de la muestra resultante del proceso exotérmico que ha ocurrido.

La temperatura de arranque de un proceso endotérmico es indicada por la deflexión de la curva hacia abajo de la línea base en E generando un pico endotérmico EFG. La terminación de este proceso y la formación de una fase nueva y térmicamente estable es confirmada por la porción horizontal de la curva, GH.

En el caso hipotético mostrado los picos están razonablemente separados y bien definidos; esto no es muy frecuente en muestras reales, pues la sobreposición y traslape los de picos ocurren frecuentemente haciendo difícil la interpretación de los resultados del DTA por ello es conveniente tener evidencia obtenida por otros métodos para facilitar la interpretación de las curvas de DTA amenos que se trate de sistemas simples.

Es importante recordar que los picos de las curvas del DTA son generadas por cambios tanto físicos como químicos. Su formación incluye procesos tales como fusión, ebullición y transiciones sólido-sólido; algunas veces el producto de una reacción en estado sólido formará una fase eutética con bajo punto de fusión de una muestra, la cual no podría fundirse por sí misma a esta temperatura.

Un procedimiento ampliamente aceptado en los modernos aparatos de DTA para la determinación de la temperatura de arranque se ilustra en la figura D3; en ella se extrapola la temperatura de arranque D, la cual es el punto de intersección de la tangente dibujada en el punto de mayor pendiente en la orilla del pico (AB) con la extrapolación de la línea base (AD). Algunos autores han obtenido una buena correlación experimental con la literatura de puntos de fusión usando este método de la temperatura de arranque extrapolada.

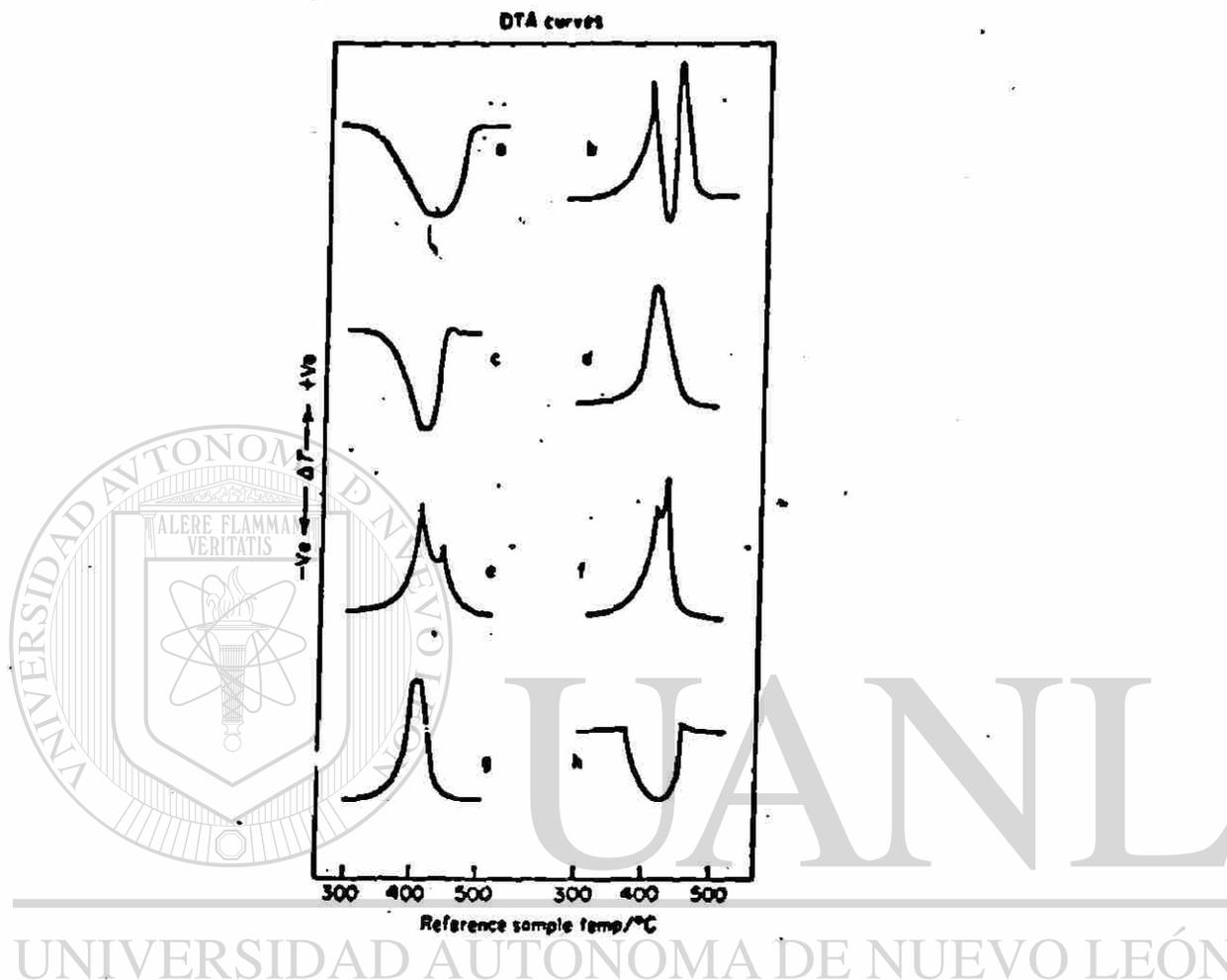


FIGURA D1.- Análisis térmico diferencial del oxalato deshidratado de Zinc bajo varias condiciones experimentales. (Ref. 17)

	<u>Peso Mg.</u>	<u>Vel. (Oc/Min)</u>	<u>A T M O S F E R A</u>
a)	1000	5	Aire Estático
b)	95	10	Aire Estático
c)	82	10	Nitrógeno (1 lto/min)
d)	82	10	Oxígeno (1 lto/min)
e)	97	5	Aire Estático
f)	80	5	Aire Estático
g)	66	5	Aire Estático
h)	206	5	Aire Estático

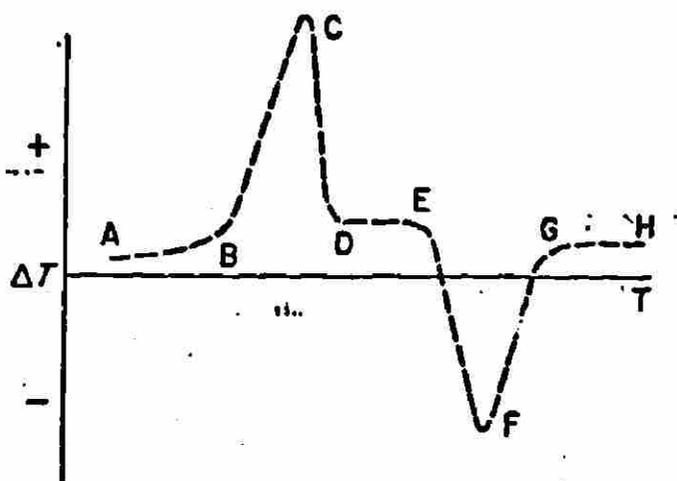


FIGURA D2.- Trazo hipotético de pico exotérmico y endotérmico. (Ref. 17)

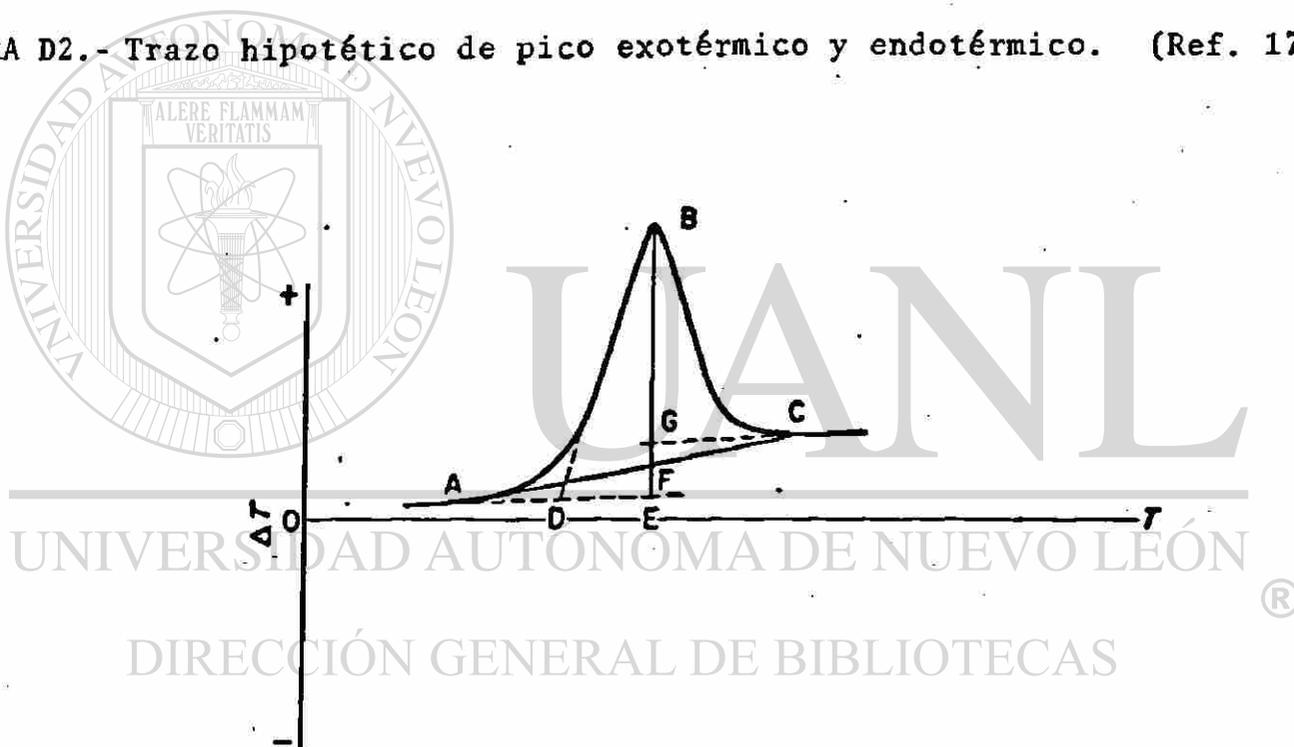
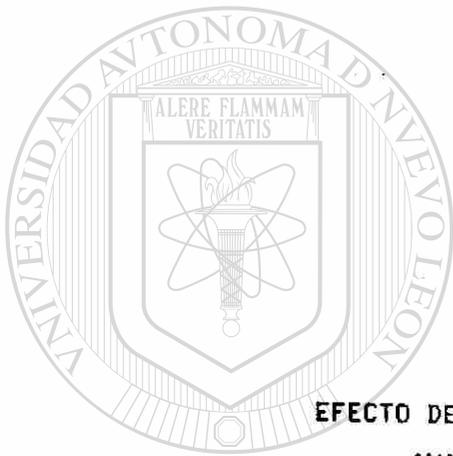


FIGURA D3.- Determinación de la temperatura de arranque de la transformación (Ref. 17).



ANEXO E

EFFECTO DE OXIDACION Y REDUCCION EN EL
ANALISIS QUIMICO DEL HRD.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

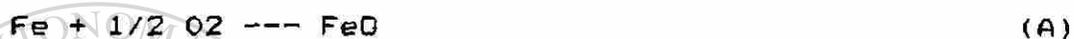
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO E
EFFECTO DE OXIDACION Y REDUCCION
EN EL ANALISIS QUIMICO DEL HRD.

1.- **OXIDACION :** MUESTRAS CON BAJO CARBON SE REGISTRA UNICAMENTE AUMENTO DE PESO.

REACCION DE OXIDACION



POR LO TANTO EL AUMENTO EN PESO REGISTRADO CORRESPONDE AL OXIGENO REACCIONADO.

DP = PESO DE OXIGENO (mg)

EL Fe OXIDADO ES :

$$\text{Fe ox.} = \text{DP} \times 55.84 / 16 = \text{DP} \times 3.49 \quad (\text{mg})$$

EL FeO FORMADO ES :

$$\text{FeO n} = \text{DP} \times 71.84 / 16 = \text{DP} \times 4.49 \quad (\text{mg})$$

EL Fe METALICO SE REDUCE A : (f=final i=inicial)

$$\text{Fe f} = \text{Fe i} - \text{DP} \times 3.49 \quad (\text{mg})$$

Y EL FeO SE INCREMENTA A :

$$\text{FeO f} = \text{FeO i} + \text{DP} \times 4.49 \quad (\text{mg})$$

EL PORCENTAJE DE FeO FINAL ES :

$$\%FeO f = FeO i \times 100 / Pf \quad (P=\text{peso de la muestra})$$

$$= (FeO i + DP \times (4.49)) \times 100 / Pf$$

$$= (FeO i \times 100 / Pi + DP \times 449 / Pi) \times Pi / Pf$$

$$\%FeO f = (\%FeO i + DP \times 449 / Pi) \times Pi / Pf \quad (1)$$

EL PORCENTAJE DE Fe METALICO FINAL ES :

$$\%Fe f = Fe f \times 100 / Pf$$

$$= (Fe i - DP \times 3.49) \times 100 / Pf.$$

$$= (Fe i \times 100 / Pi - DP \times 349 / Pi) \times Pi / Pf$$

$$\%Fe f = (\%Fe i - DP \times 349 / Pi) \times Pi / Pf \quad (2)$$

EL PORCENTAJE DE LOS DEMAS COMPONENTES DEL HRD ES (%Fet, %SiO₂, %CaO, %Al₂O₃, %MgO)

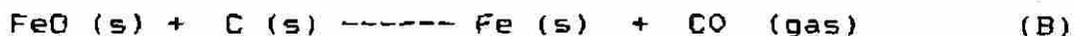
$$\% () f = () i \times 100 / Pf$$

$$= (() i \times 100 / Pi) \times Pi / Pf$$

$$= \% () i \times Pi / Pf \quad (3)$$

2.- REDUCCION : MUESTRAS CON ALTO CARBON SE REGISTRA DISMINUCION EN PESO.

REACCION DE REDUCCION



POR LO TANTO LA DISMINUCION EN PESO REGISTRADO

CORRESPONDE AL CO GENERDO.

$$DP = \text{PESO DE CO} \quad (\text{mg})$$

EL FeO REDUCIDO ES ;

$$\text{FeO} = DP \times 71.84 / 28 = DP \times 2.57 \quad (\text{mg})$$

EL Fe METALICO OBTENIDO ES ;

$$\text{Fe} = DP \times 55.84 / 28 = DP \times 1.99 \quad (\text{mg})$$

EL CARBON REACCIONADO ES ;

$$C = DP \times 12 / 28 = DP \times 0.43 \quad (\text{mg})$$

EL FeO FINAL ES ;

$$\text{FeO f} = \text{FeO i} - DP \times 2.57 \quad (\text{mg})$$

EL Fe SE INCREMENTA A ;

$$\text{Fe f} = \text{Fe i} + DP \times 1.99 \quad (\text{mg})$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

EL C SE REDUCE A ;

$$C f = C i - DP \times 0.43 \quad (\text{mg})$$

EL PORCENTAJE DE FeO es :

$$\% \text{FeO f} = \text{FeO f} \times 100 / P f$$

$$= (\text{FeO i} \times 100 / P i - DP \times 257 / P i) \times P i / P f$$

$$\% \text{FeO f} = (\% \text{FeO i} - DP \times 257 / P i) \times P i / P f \quad (4)$$

EL PORCENTAJE DE Fe METALICO FINAL ES :

$$\%Fe f = Fe f \times 100 / Pf$$

$$= (Fe i \times 100 / Pi + DP \times 199 / Pi) \times Pi / Pf$$

$$\%Fe f = (\%Fe i + DP \times 199 / Pi) \times Pi / Pf \quad (5)$$

EL PORCENTAJE DE C FINAL ES :

$$\%C f = C f \times 100 / Pf$$

$$= (C i \times 100 / Pi - DP \times 43 / Pi) \times Pi / Pf$$

$$\%C f = (\%C i - DP \times 43 / Pi) \times Pi / Pf \quad (6)$$

LOS DEMAS COMPONENTES SE CALCULAN DE LA MISMA FORMA QUE EN EL CASO 1.

3.- MUESTRAS CON CARBON EN EXCESO.- ALTO CARBON Y BAJA METALIZACION REGISTRA UNICAMENTE DISMINUCION DE PESO.

- o REDUCCION HASTA CONSUMIR TODO EL FeO DE ACUERDO A LA REACCION (B) PERDIDA DE PESO HASTA CONSUMIR EL FeO.

DE LA ECUACION 4 :

$$\%FeO f = 0$$

$$DPr = \%FeO i \times Pi / 257.$$

(DPr = Pérdida de peso al final de reducción)

(%C r = % de carbón al final de reducción)

$$C_r = (\%C_i - DPr \times 43 / P_i) \times P_i / (P_i - DPr) \quad (B)$$

- o AL FINALIZAR LA REDUCCION EL CARBON REMANENTE SE OXIDA A CO DE ACUERDO A LA REACCION ;



POR LO TANTO CONTINUA LA DISMINUCION DE PESO PERO AHORA POR LA REACCION C:

A PARTIR DE ESTE MOMENTO LA PERDIDA EN PESO CORRESPONDE UNICAMENTE AL CARBON REACCIONADO.

LA PERDIDA EN PESO TOTAL ES:

$$DPt = DPr + DPc$$

(DPt=Pérdida de peso total, DPc= P. peso por C)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Y EL PORCENTAJE DE CARBON FINAL

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$\%C_f = C_f \times 100 / P_f$$

$$= (C_i / P_i - (DPr \times 43 - DPc) / P_i) \times 100 \times P_i / P_f$$

$$\%C_f = (\%C_i - (DPr \times (43) - DPc \times 100) / P_i) \times P_i / P_f$$

EL %FeO f = 0.

Y LOS DEMAS COMPONENTES DE ACUERDO A LA ECUACION (3) CON

DP = DPt

4.- MUESTRAS CON FeO EN EXCESO.- ALTO CARBON Y ALTA

METALIZACION REGISTRO INICIAL DE DISMINUCION DE PESO Y AUMENTO DE PESO AL FINAL.

- o REDUCCION HASTA CONSUMIR TODO EL CARBON DE ACUERDO A LA REACCION B.

PERDIDA EN PESO HASTA CONSUMIR EL CARBON DE LA ECUACION 6.

$$\%C f = 0$$

$$DPr = \%C i \times Pi / 43. \quad (9)$$

PORCENTAJE DE FeO AL FINAL DE LA REDUCCION :

$$\%FeO r = (\%FeO i - DPr \times 257 / Pi) \times Pi / (Pi - DPr) \quad (10)$$

- o AL FINALIZAR LA REDUCCION EL Fe SE OXIDA DE ACUERDO A LA REACCION A .

POR LO TANTO SE FORMA FeO A PARTIR DE ESTE MOMENTO REGISTRANDOSE UN INCREMENTO EN PESO DONDE,

$$DPo = \text{Peso del } O_2 \text{ que forma nuevo FeO}$$

Y SE CALCULAN LOS NUEVOS PORCENTAJES A PARTIR DE AQUI DE ACUERDO AL CASO DE OXIDACION.

POR LO TANTO AL FINAL LOS PORCENTAJES QUEDAN COMO SIGUE.

$$\%C f = 0.$$

$$\%FeO f = FeO f \times 100 / Pf$$

$$= (FeO i \times 100 / Pi - (DPr \times 257 + DPo \times 449)) \times Pi / Pf.$$

$$\%FeO f = (\%FeO i - DPr \times 257 + DPo \times 449) \times Pi / Pf.$$

LOS DEMAS COMPONENTES CON LA ECUACION 3.

5.- CASO REDUCCION (FeO - C), OXIDACION DE C Y OXIDACION DE Fe.

EN EL CASO 3 PUEDE OCURRIR QUE EL CARBON SE OXIDE POR COMPLETO ANTES DE TERMINAR LA CORRIDA CONTINUANDOSE UNA OXIDACION DE FeO FORMANDOSE FeO.

1.- REDUCCION DE ACUERDO A "B"

2.- OXIDACION DE ACUERDO A "C"

3.- OXIDACION DE ACUERDO A "A"

POR LO TANTO :

$$DPr = DPr + DPr - DPo$$

$$DPr = \%FeO i \times Pi / 257$$

$$DPr = (\%C i - DPr \times 43 / Pi) \times Pi / 100$$

$$DPo = DPr + DPr - DPr$$

Y EL DPo DE ACUERDO A LA REACCION A ES :

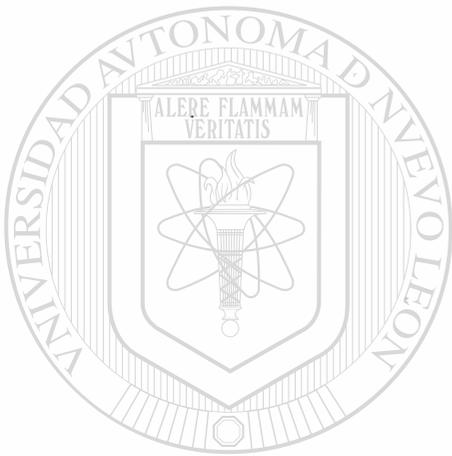
$$DPo = PESO DE OXIGENO QUE REACCIONA CON Fe.$$

POR LO TANTO LOS PORCENTAJES FINALES SON :

$$\%Cf = 0$$

$$\%FeO = DPo \times 449 / Pf$$

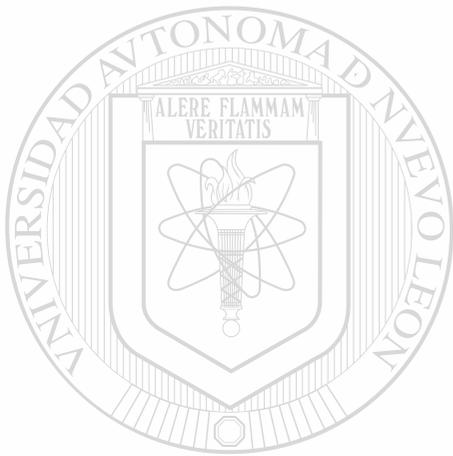
LOS DEMAS COMPONENTES DE ACUERDO A 3.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



~~VIII. - BIBLIOGRAFIA.~~

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Softening and melting properties of the blast furnace burden, Pierluigi Barnaba, Centro Sperimentale Metallurgico Via di Castel Romano- 00129 Roma.
- 2.- Production and use of fluxed pellets, Borje Bjorkvall and P.A. Ilmoni, Journées Internationales de Sidérurgie, Paris, 2-3 octobre 1975.
- 3.- Influence of chemical characteristics on softening and melting-down properties of iron ore sinter, Pierluigi Barnaba, Ironmaking and Steelmaking, 1985, Vol. 12 No. 2
- 4.- Development of fluxed pellets at LKB, L. Bentell, L. Norrman, and L. Carlsson, 3rd. International Symposium on Agglomeration, 1981.
- 5.- Melting rates of directly reduced iron pellets into iron melt, Akira Sato, Ryuichi Nakagawa, Shiro Yoshimatsu, Akira Fukuzawa, Tsuyoshi Osaki, Kazuo Kasahara, Yasumitsu Fukuzawa and Tatsuro Mitsui, Tetsu-to-Hagane, 64, pp. 385-393, 1978.
- 6.- Simulated blast-furnace reduction of acid pellets in temperature range 950-1350 C, G. Clixby, Ironmaking and Steelmaking, No 2, 1980.
- 7.- Melting of sponge iron (in different atmospheres), W. Wenzel, H.W. Gudenau and K.P. Mey, Institute of Ferrous Metallurgy, Klepzig Fachberichte, Vol. 82, 1974)
- 8.- Rate of melting of partially reduced iron pellets into iron melt, Akira Sato, Ryuichi Nakagawa, Shiro Yoshimatsu, Akira Fukuzawa, Tsuyoshi Osaki, Kazuo Kasahara, Yasumitsu Fukuzawa and Tatsuro Mitsui, Tetsu-to-Hagane, 65, 1979.

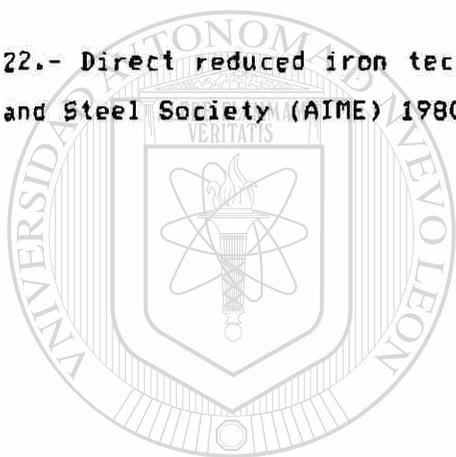
- 9.- The rate of dissolution of pre-reduced iron in molten steel, Carlos E. Seaton, Antonio A. Rodriguez, Manuel González and Milton Manrique, 1st. Venezuela-Japan Symposium on Iron and Steelmaking, May 1980, in Caracas.
- 10.- Continuous melting of metallised ore pellets, K. Sadrnezhaad, Iron and Steel International, December 1981.
- 11.- Influence of FeO content on thermophysical properties of slag, S.A. Gavrilko, Yu. M. Potebnya, R.G. Rikhter, V.V. Voropaev and S.I. Kudievskaya, Izvestiya VUZ Chernaya Metallurgiya, 1978.
- 12.- High temperature behaviour of sinters and pellets, P. Barnaba and M. Planchetti, 5th. Technical Meeting Italsider / Nippon Steel, Taranto, 1976.
- 13.- La qualité de l'aggloméré pour les hauts fourneaux modernes, P. Barnaba, Revue de Métallurgie, Vol. 79, 1982.
- 14.- Production and use of LKAB olivine pellets. L. Bentell and L. Norrman, Proc. AIME Ironmaking Conf. Vol. 41, 1982.
-
- 15.- Microstructure of metallized iron ore pellets reduced by coal char in a rotary kiln simulator, A.L. Morrison, J.K. Wright and K.McG. Bowling, [®] Ironmaking and Steelmaking, No 1, 1978.
- 16.- Instruction manual for the Stanton Redcroft Simultaneous Thermal Analyser, Stanton Redcroft ltd. 1981.
- 17.- Differential thermal analysis a guide to the technique and its applications. M.I. Pope and M.D. Judd, Heyden & Son Ltd. 1977.
- 18.- Thermodynamics properties of 65 elements their oxides, halides, carbides and nitrides, C.E. Wicks and F.E. Block, Bulletin 605 Bureau of Mines, United States Department of the Interior, 1963.

19.- Heats of transformation of eutectic alloys, Farkas Diana, Tesis doctoral de la Universidad de Delaware 1980.

20.- Phase diagrams for ceramists. Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie, Compiled at the National Bureau of Standards, The American Ceramic Society, inc. 1964.

21.- Diagrammes de phases, Ph. Poupeau, Ecole Centrale des Arts & Manufactures Sciences des Materiaux 1980.

22.- Direct reduced iron technology and economics of reduction and use, Iron and Steel Society (AIME) 1980.

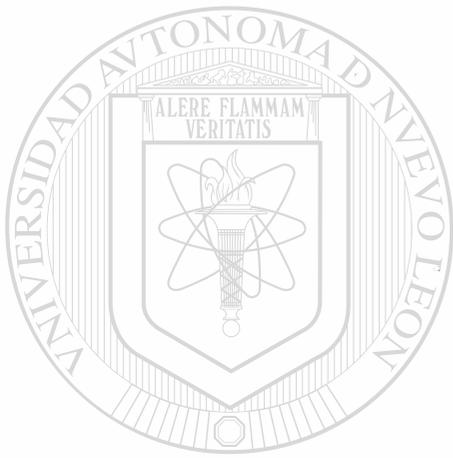


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





IX.- TABLAS.
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Material	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
Sinter S1	58.5	6.8	6.45	7.75	1.80	0.15	1.20
Sinter S2	57.9	6.7	6.20	8.65	1.83	0.15	1.40
Sinter S3	57.2	6.7	6.13	9.75	1.80	0.14	1.59
Sinter S4	56.0	6.7	6.10	12.05	1.87	0.16	1.98
Sinter S5	55.4	8.2	6.22	11.16	1.79	0.49	1.80
Sinter S6	56.8	6.8	6.24	9.67	1.81	0.50	1.55
Sinter S7	56.0	8.2	6.25	10.31	1.79	0.48	1.65
Sinter S8	57.0	5.2	6.1	9.45	1.92	1.04	1.55
Sinter S9	56.6	5.2	6.5	9.45	1.82	1.04	1.45
Sinter S10	55.2	6.6	6.6	11.15	1.88	1.01	1.69
Sinter S11	55.7	6.5	6.9	11.00	1.95	1.04	1.60
Sinter S12	55.7	7.9	7.2	11.05	1.94	1.04	1.55
Pellet P1	64.0	0.3	7.98	0.05	0.10	0.08	0.01
Pellet P2	63.7	0.4	5.22	0.63	2.30	0.25	0.12
Pellet P3	66.7	0.2	1.81	1.74	0.60	0.20	0.96

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA 1.- ANALISIS QUIMICOS DE SINTER DE MINERAL UTILIZADOS POR P. BARNABA EN SU ESTUDIO DE FUSION (REF. 1).

FASES	DTA	HRD			MINERAL	
		E.G.	DTA	E.G.	DTA	E.G.
C --> C	720	727	729	727	723	727
GAMA	960	957	---	943	777	787
GAMA->DELTA	---	1494	1449	1457	1403	1398
AMA->liq.+DELTA	---	1500	1488	1500	---	---
DELTA->liq.	---	1526	1516	1510	1524	1535

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 2.- TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION DE HRD DETERMINADAS POR EL METODO DE DE GASES Y DTA (REF. 10). EVOLUCION

% METALIZACIÓN

% CARBÓN

95

0.5

95

2.5

80

0.5

80

2.5

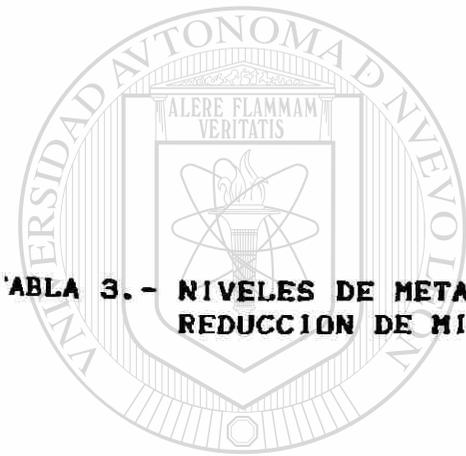


Tabla 3. - NIVELES DE METALIZACIÓN Y CARBÓN PROPUESTO PARA LA REDUCCIÓN DE MINERALES.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CONDICIONES DE REDUCCIÓN.

1) BAJO CARBÓN

PESO INICIAL 500 GR,
FLUJO DE GAS 55 Lts/MIN.
COMPOSICIÓN DEL GAS H₂
TEMPERATURA 950 °C

2) ALTO CARBÓN

REDUCCIÓN A LAS CONDICIONES ANTERIORES

ENFRIAMIENTO EN N₂ HASTA 600 °C.

CARBURIZACIÓN CON CO

MONITOREO POR AUMENTO DE PESO.

TABLA 4.- CONDICIONES DE REDUCCION SELECCIONADAS.

CORRIDA No. 9

MUESTRA: FIERRO ESPONJA EN POLVO.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	40	C/MIN.
AVANCE DE GRÁFICA	500	MM/HR.
ATMÓSFERA	ARGÓN	
FLUJO	80%	
REFERENCIA	ALUMINA	
PESO DE REFERENCIA	22.79	MG.
PESO DE CRISOL	119.84	MG.
CRISOL	ALUMINA	
PESO INICIAL DE LA MUESTRA	38.69	MG.
AMPLIFICACIÓN DE ΔT	80	$\mu V.$
ESCALA DE GRAFICADOR PARA $\Delta T.$	20	MV.
SELECTOR DE PESO	XI	
RANGO	10	MG.
SPAN TOTAL	1	

ACTUAL

3

ESCALA DE GRAFICADOR PARA PESO	10	MV.
SELECTOR DE DTG	X10	

RANGO	3	
-------	---	--

ESCALA DE GRAFICADOR PARA DTG	10	MV.
ESCALA DE GRAFICADOR PARA T.	25	MV.
TEMPERATURA FINAL	1500	C

TABLA 5.- PARAMETROS SELECCIONADOS EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LAS MUESTRAS DE HRD.

MUESTRA No.	CORRIDA No.	%Fe M.	%Fe T.	%MET.	%C	%FeO	%SiO2	%Al2O3	%MgO	%CaO	B2
1	41	84.1	92.8	90.6	0.01	11.2	1.71	0.70	0.46	0.32	0.19
2	42	82.8	91.9	90.1	3.01	11.7	1.49	0.69	0.40	0.54	0.36
3	52	70.0	90.2	77.6	0.03	26.0	1.58	0.64	0.68	0.40	0.25
4	43	72.6	89.0	81.6	2.25	21.1	1.92	0.58	0.42	0.38	0.20
5	20	81.5	90.5	90.1	0.01	11.6	3.06	0.39	0.72	2.80	0.92
6	29	76.5	86.7	88.2	2.08	13.1	3.54	0.38	0.84	3.28	0.93
7	11	67.5	87.5	77.1	0.01	25.7	3.01	0.40	0.64	2.78	0.92
8	30	67.4	83.8	80.4	3.26	21.1	3.62	0.31	0.76	3.24	0.90
9	37	89.6	94.3	95.0	0.01	6.0	2.44	0.52	0.72	0.98	0.40
10	38	84.0	90.7	92.6	2.53	8.6	2.51	0.56	0.68	0.94	0.37
11	39	73.2	90.1	81.2	0.01	21.7	2.25	0.43	0.72	0.84	0.37
12	40	73.9	88.6	83.4	2.60	18.9	2.31	0.48	0.66	0.76	0.33
13	44	92.0	95.1	96.7	0.02	4.0	1.11	0.61	0.11	0.18	0.16
14	45	88.5	93.3	94.9	1.93	6.2	1.46	0.84	0.14	0.24	0.16
15	53	70.0	90.7	77.2	0.07	26.6	1.14	0.89	0.10	0.54	0.47
16	55	65.1	88.2	73.8	2.24	29.7	1.69	0.61	0.16	0.36	0.21
17	34	89.4	94.4	94.7	0.03	6.4	2.18	0.86	1.14	1.74	0.80
18	36	83.1	88.4	94.0	3.44	6.8	2.08	0.93	1.38	2.08	1.00
19	35	68.8	89.3	77.0	0.02	26.4	2.18	0.90	1.18	1.88	0.86
20	51	71.1	86.3	82.4	3.00	19.6	1.60	0.84	1.16	1.84	1.15
21	26	83.0	90.8	91.4	0.03	10.0	2.45	0.95	1.18	3.00	1.22
22	31	79.8	88.4	90.3	3.29	11.1	2.40	0.93	1.00	3.24	1.35
23	27	67.5	87.1	77.5	0.02	25.2	2.50	0.98	1.18	2.80	1.12
24	49	65.0	83.5	77.8	2.35	23.8	2.58	0.79	0.80	2.88	1.12

TABLA 6.- ANALISIS QUIMICOS DE LAS MUESTRAS DE HRD UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE DTA.

COMPUESTO	NIVEL BAJO (%)	NIVEL ALTO (%)
FeO	3.99 -- 16.85	16.85 -- 29.72
SiO ₂	1.11 -- 2.36	2.36 -- 3.62
CaO	0.18 -- 1.78	1.78 -- 3.38
Al ₂ O ₃	0.31 -- 0.64	0.64 -- 0.92
MgO	0.10 -- 0.74	0.74 -- 1.38

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 7.- RANGOS UTILIZADOS EN LA DEFINICION DE NIVELES ALTOS Y BAJOS DE LOS COMPUESTOS DE LA GANGA DEL HRD.

ANÁLISIS QUÍMICO AL FINAL DE LA CORRIDA EN EL DTA.

DATOS AL FINAL DE REDUCCION

DATOS DE DTA.

MUESTRA	PESO I	PESO F	DP.	DP.	DR. RED	XC	XFeO	XFe N.	XFe F.	XBT.	XC	XFeO	XSiO2	XAl2O3	XMgO	XCaO	B2
3	37.68	37.87	0.19	-0.03	0.00	25.83	67.8	89.7	75.5	0.00	28.24	1.57	0.64	0.68	0.40	0.25	
7	33.18	33.68	0.50	-0.01	0.00	25.68	61.3	86.2	71.1	0.00	32.06	2.97	0.39	0.63	2.74	0.92	
11	33.97	34.26	0.31	-0.01	0.00	21.69	69.3	89.3	77.7	0.00	25.65	2.23	0.43	0.71	0.83	0.37	
15	31.72	32.02	0.30	-0.05	0.00	26.25	65.8	89.9	73.3	0.00	30.90	1.13	0.88	0.10	0.53	0.47	
19	38.50	38.89	0.39	-0.02	0.00	26.27	64.5	86.4	73.0	0.00	30.70	2.16	0.89	1.17	1.86	0.86	
23	38.53	38.87	0.34	-0.02	0.00	25.11	63.6	86.3	73.9	0.00	29.01	2.46	0.97	1.17	2.78	1.12	
1	29.78	30.14	0.36	-0.01	0.00	11.14	78.9	91.7	85.0	0.00	16.47	1.69	0.69	0.45	0.32	0.19	
5	40.60	41.80	1.20	-0.01	0.00	11.52	69.1	87.9	78.6	0.00	24.18	2.97	0.38	0.70	2.72	0.92	
9	48.63	49.06	0.43	-0.01	0.00	5.98	85.7	93.5	91.7	0.00	9.97	2.42	0.52	0.71	0.97	0.40	
13	42.91	43.38	0.47	-0.02	0.00	3.87	87.2	94.1	92.6	0.00	8.90	1.10	0.60	0.11	0.18	0.16	
17	37.18	37.55	0.37	-0.03	0.00	6.26	85.0	93.5	90.9	0.00	10.93	2.16	0.85	1.13	1.72	0.80	
21	36.02	36.29	0.27	-0.03	0.00	9.86	79.7	90.1	88.4	0.00	13.43	2.43	0.94	1.17	2.88	1.22	
4	24.52	23.24	-1.28	-1.28	0.00	8.03	87.6	93.9	93.2	0.00	8.17	2.03	0.61	0.44	0.40	0.20	
8	26.68	25.03	-1.65	-2.03	0.00	1.68	82.7	89.3	92.6	0.00	6.46	3.86	0.33	0.81	3.45	0.90	
12	28.37	26.89	-1.48	-1.72	0.00	3.54	87.6	93.5	93.7	0.00	7.53	2.44	0.51	0.70	0.80	0.33	
16	29.26	27.78	-1.48	-1.53	0.00	17.19	78.9	92.9	85.0	0.00	17.95	1.78	0.64	0.17	0.38	0.21	
20	38.36	35.91	-2.45	-2.69	0.00	1.68	88.6	92.2	86.1	0.00	4.61	1.71	0.90	1.24	1.97	1.15	
24	41.07	38.98	-2.09	-2.25	0.00	10.27	78.6	88.0	89.3	0.00	12.09	2.72	0.83	0.84	3.03	1.12	
2	43.35	40.84	-2.41	-1.97	1.11	0.00	97.3	97.3	100.0	0.06	0.00	1.58	0.73	0.42	0.57	0.36	
6	25.23	24.01	-1.22	-1.22	0.01	0.73	90.5	91.1	89.4	0.01	0.73	3.72	0.40	0.88	3.45	0.93	
10	30.29	28.94	-1.35	-1.02	1.13	0.00	94.9	94.9	100.0	0.00	0.05	2.63	0.59	0.71	0.80	0.37	
14	53.32	51.67	-1.65	-1.28	0.32	0.00	86.3	86.3	100.0	0.22	0.00	1.51	0.87	0.14	0.25	0.16	
18	35.72	33.85	-1.77	-0.95	2.37	0.00	93.0	93.0	100.0	0.00	0.00	2.19	0.98	1.45	2.19	1.00	
22	32.87	30.88	-1.89	-1.42	1.51	0.00	93.8	93.8	100.0	0.00	0.00	2.55	0.99	1.06	3.44	1.35	

Tabla 6.- ANÁLISIS QUÍMICO FINAL DEL ERD DESPUÉS DEL DTA. (CALCULADO ANEXO F)

MUESTRA

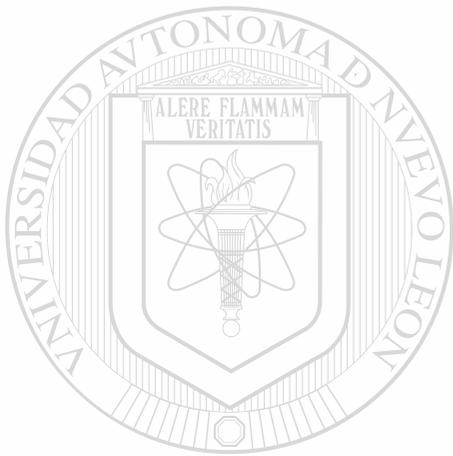
TRANSFORMACIONES (C)

#	1	2	3	4	5	6
1	755	925	1302	1395		
2	739	913	1144	1442		
3	745	920	1291	1388		
4	743	919	1144	1397		
5	753	923	1174	1282	1392	1522
6	746	900	1148	1398		
7	755	928	1184	1296	1396	1529
8	733	1176	1301	1398		
9	757	923	1393	1522		
10	741	919	1148	1391	1472	1513
11	755	927	1309	1391	1518	
12	746	900	1393	1520		
13	757	923	1383			
14	739	919	1148	1389		
15	753	923	1291	1376		
16	743	908	1298	1388		
17	762	929	1395	1525		
18	741	913	1135	1293	1395	1529
19	762	933	1139	1302	1398	1525
20	751	1395				
21	747	927	1395			
22	743	913	1140	1496		
23	757	927	1224	1257	1291	1396
24	745	1108	1282	1388		

TABLA No. 9 .- TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION ENDOTERMICA REGISTRADA EN EL DTA CON LAS MUESTRAS DE HRD.

GRUPO	MUEST. TRANS.	%FeO	%FeO	%C	%C	%SiO2	%Al2O3	%MgO	%CaO	
No.	CONDN	inicial	final	inicial	final	final	final	final	final	
1	9	1393	6.0 (-)	10.0 (-)	0.01 (-)	0.00 (-)	2.42 (+)	0.52 (-)	0.71 (-)	0.97 (-)
1	12	1393	18.8 (+)	7.5 (-)	2.60 (+)	0.00 (-)	2.44 (+)	0.51 (-)	0.70 (-)	0.80 (-)
1	13	1383	4.0 (-)	8.9 (-)	0.02 (-)	0.00 (-)	1.10 (-)	0.60 (-)	0.11 (-)	0.18 (-)
1	17	1395	6.4 (-)	10.9 (-)	0.03 (-)	0.00 (-)	2.16 (-)	0.85 (+)	1.13 (+)	1.72 (-)
1	20	1395	19.6 (+)	4.6 (-)	3.00 (+)	0.00 (-)	1.71 (-)	0.90 (+)	1.24 (+)	1.97 (+)
1	21	1395	10.0 (-)	13.4 (-)	0.03 (-)	0.00 (-)	2.43 (+)	0.94 (+)	1.17 (+)	2.98 (+)
			(-)	(-)	(-)	(-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)	(-)
2	2	1144	11.7 (-)	0.0 (-)	3.01 (+)	0.06 (-)	1.58 (-)	0.73 (+)	0.42 (-)	0.57 (-)
2	4	1144	21.1 (+)	8.2 (-)	2.25 (+)	0.00 (-)	2.03 (-)	0.61 (-)	0.44 (-)	0.40 (-)
2	6	1148	13.1 (-)	0.7 (-)	2.08 (+)	0.01 (-)	3.72 (+)	0.40 (-)	0.88 (+)	3.45 (+)
2	10	1148	8.6 (-)	0.0 (-)	2.53 (+)	0.00 (-)	2.63 (+)	0.59 (-)	0.71 (-)	0.88 (-)
2	14	1148	6.2 (-)	0.0 (-)	1.93 (+)	0.22 (-)	1.51 (-)	0.87 (+)	0.14 (-)	0.25 (-)
2	18	1135	6.8 (-)	0.0 (-)	3.44 (+)	0.00 (-)	2.19 (-)	0.98 (+)	1.45 (+)	2.19 (+)
2	22	1140	11.1 (-)	0.0 (-)	3.29 (+)	0.00 (-)	2.55 (+)	0.99 (+)	1.06 (+)	3.44 (+)
			(-)	(-)	(+)	(-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)	(+/-)
3	1	1302	11.2 (-)	16.5 (-)	0.01 (-)	0.00 (-)	1.69 (-)	0.69 (+)	0.45 (-)	0.32 (-)
3	3	1291	26.0 (+)	28.2 (+)	0.03 (-)	0.00 (-)	1.57 (-)	0.64 (-)	0.68 (-)	0.40 (-)
3	11	1309	21.7 (+)	25.7 (+)	0.01 (-)	0.00 (-)	2.23 (-)	0.43 (-)	0.71 (-)	0.63 (-)
3	15	1291	26.6 (+)	30.9 (+)	0.07 (-)	0.00 (-)	1.13 (-)	0.88 (+)	0.10 (-)	0.53 (-)
3	16	1298	29.7 (+)	18.0 (+)	2.24 (+)	0.00 (-)	1.78 (-)	0.64 (+)	0.17 (-)	0.38 (-)
			(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(+/-)	(-)	(-)
4	5	1174	11.6 (-)	24.2 (+)	0.01 (-)	0.00 (-)	2.97 (+)	0.38 (-)	0.70 (-)	2.72 (+)
4	7	1184	25.7 (+)	32.1 (+)	0.01 (-)	0.00 (-)	2.97 (+)	0.39 (-)	0.63 (-)	2.74 (+)
4	8	1170	21.1 (+)	8.5 (-)	3.26 (+)	0.00 (-)	3.86 (+)	0.33 (-)	0.81 (+)	3.45 (+)
4	19	1139	26.4 (+)	30.7 (+)	0.02 (-)	0.00 (-)	2.16 (-)	0.89 (+)	1.17 (+)	1.86 (+)
4	23	1224	25.2 (+)	29.0 (+)	0.02 (-)	0.00 (-)	2.48 (+)	0.97 (+)	1.17 (+)	2.78 (+)
4	24	1108	23.8 (+)	12.1 (-)	2.35 (+)	0.00 (-)	2.72 (+)	0.83 (+)	0.84 (+)	3.03 (+)
			(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(+/-)	(+)	(+)

TABLA 10.- GRUPOS COMUNES DE LAS MUESTRAS DE HRD DE ACUERDO A SUS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION.



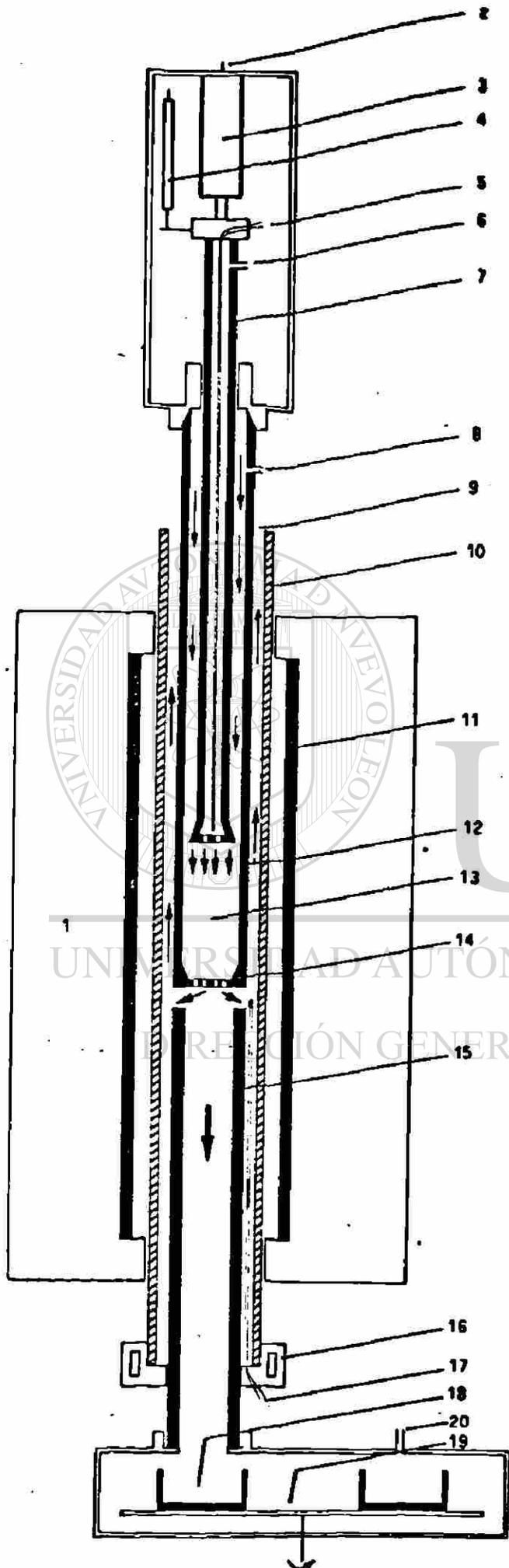
X. - FIGURAS.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



1 Tamman furnace 100 kW; 2 to balance, 3 pressure cylinder; 4 shrinkage detector, 5 thermocouple, 6 pressure tap; 7 graphite rod; 8 gas inlet, 9 gas outlet, 10 refractory tube 105 mm i.d. x 1700 mm; 11 carbon heating tube 800 mm; 12 graphite tube 70 mm i.d. x 1000 mm, 13 sample, 14 perforated graphite plate, 15 graphite tube; 16 cooled flange, 17 thermocouple, 18 collector of dripping melt, 19 rotary disc, 20 gas inlet

1 Experimental apparatus for softening and melting-down tests on ferrous materials

FIGURA 1. - APARATO EXPERIMENTAL USADO EN ESTUDIOS DE FUSION (REF. 1).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
REGIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

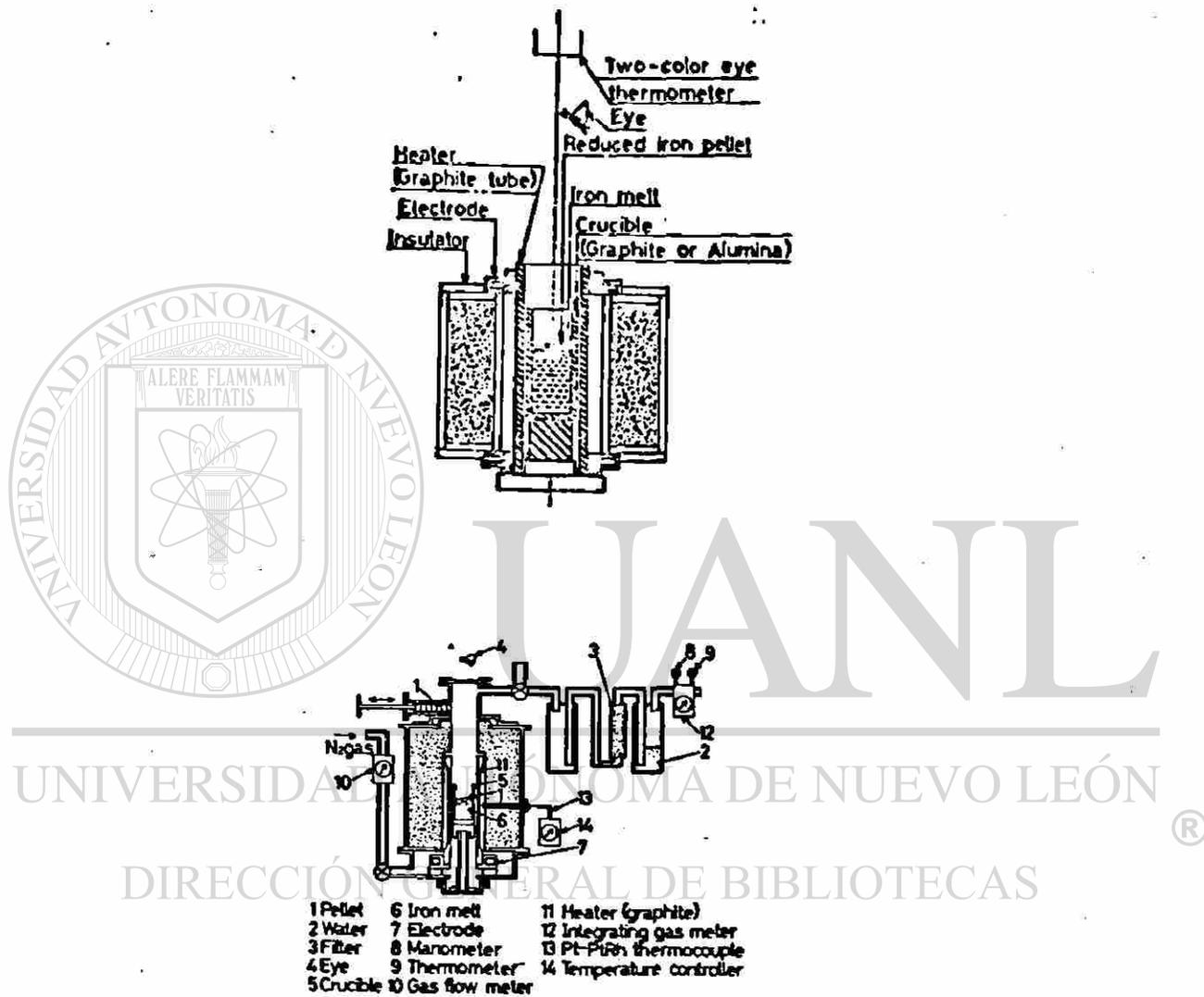


FIGURA 2.- ARREGLO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE FUSION DE HRD (REF. 5).

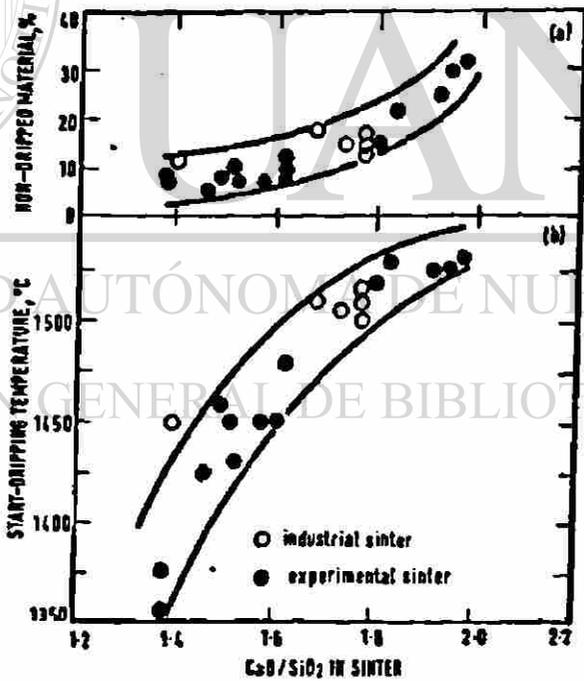
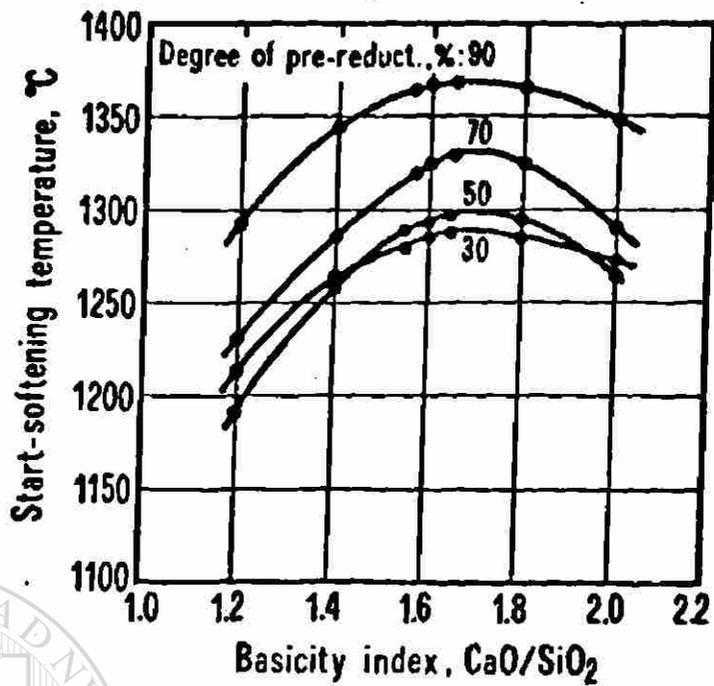
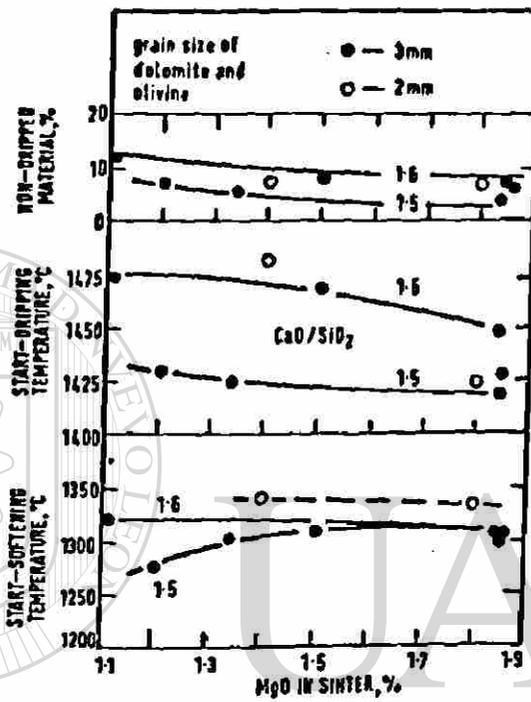


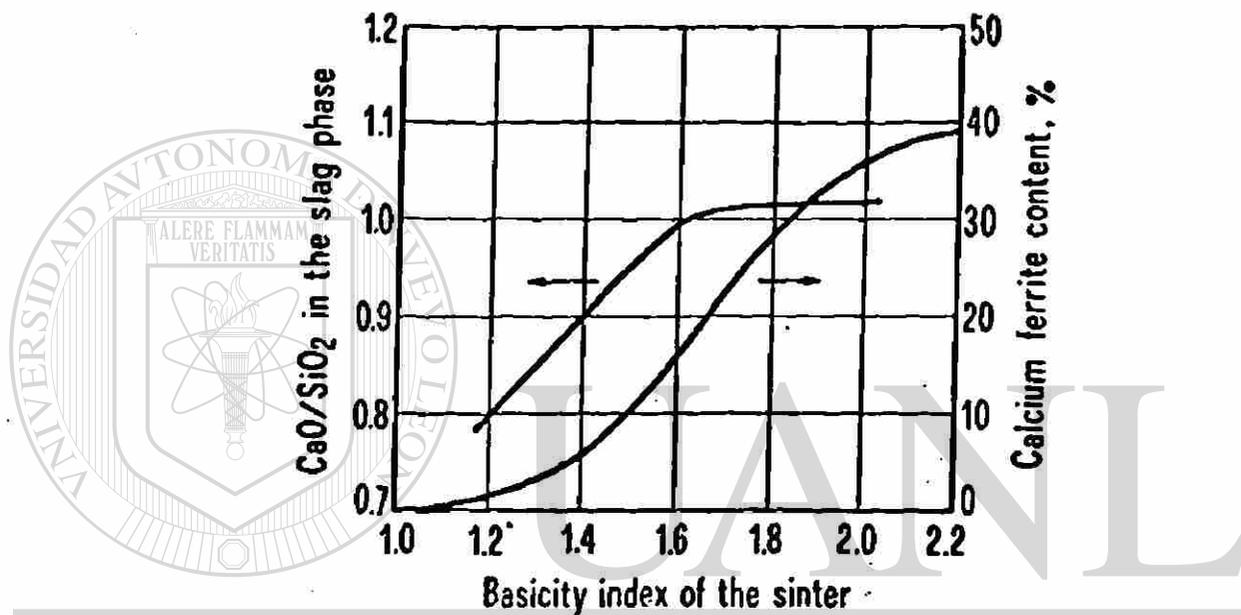
FIGURA 3.- EFECTO DE BASICIDAD CON LAS PROPIEDADES DE FUSION DEL MINERAL DE HIERRO (REF. 1).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURA 4.- EFECTO DEL MgO Y BASICIDAD EN LAS PROPIEDADES DE ABLANDAMIENTO DEL SINTER (REF. 3).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURA 5.- RELACION DE LA BASICIDAD DEL SINTER DE MINERAL Y DE LA FASE ESCORIA FORMADA AL INICIO DE LA FUSION (REF. 12).

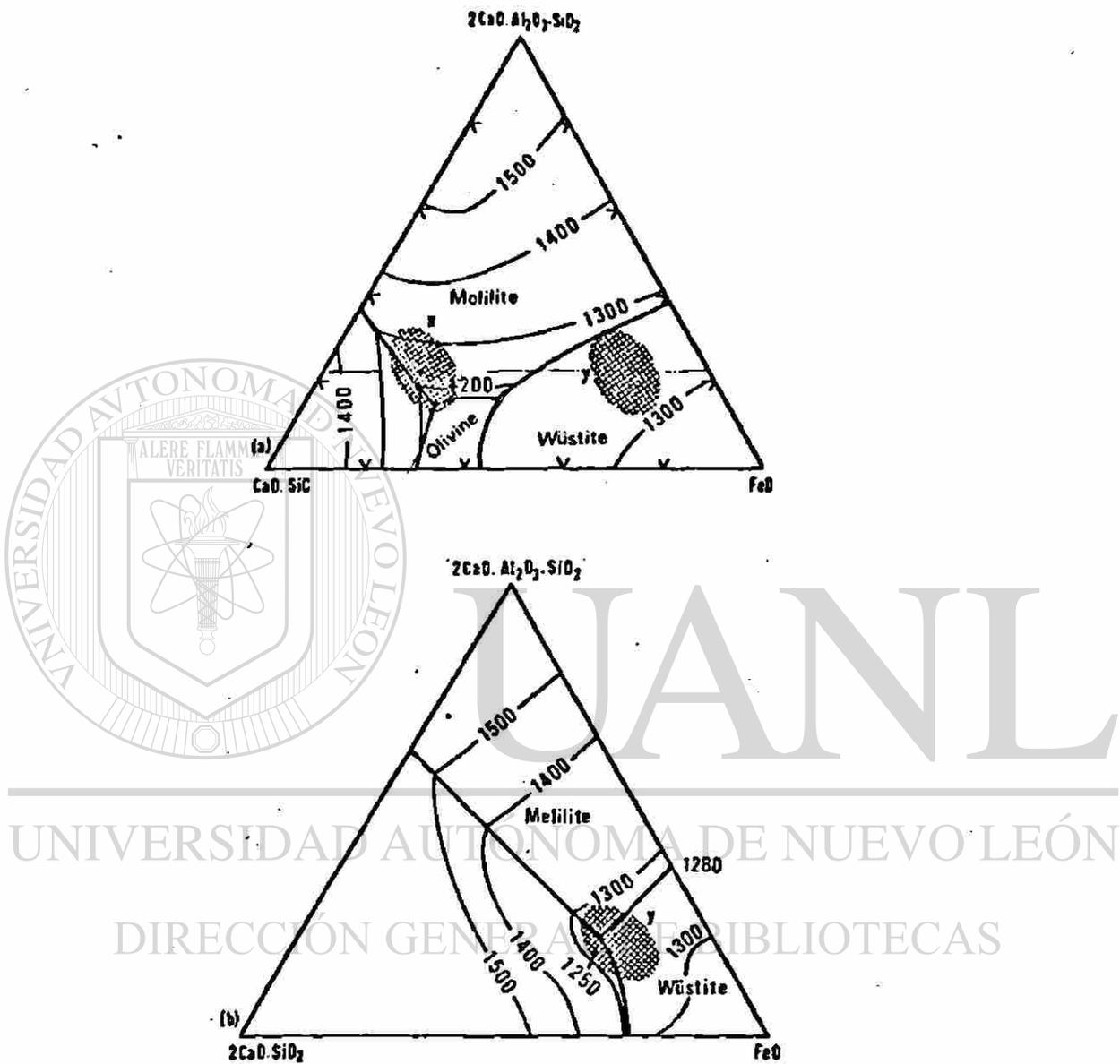
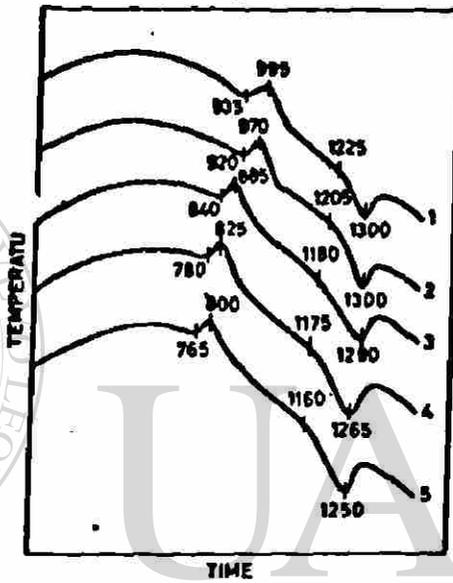
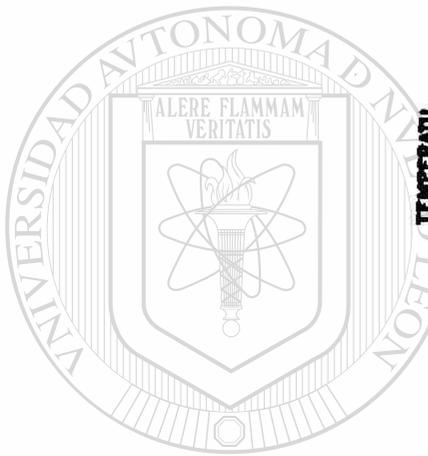


FIGURA 6.- DIAGRAMAS DE FASE DE a) $CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - FeO$ Y b) $2CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - FeO$; LAS AREAS SOMBRADAS CORRESPONDEN A LA ESCORIA VITREA DEL SINTER REDUCIDO (REF. 3).



FeO contents (%): 1, 1.90; 2, 5.00; 3, 10.00; 4, 14.25; 5, 19.85

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURA 7.- TERMOGRAMAS DE CALENTAMIENTO DE ESCORIAS CON DIFERENTES CONTENIDOS DE FeO (REF. 11).

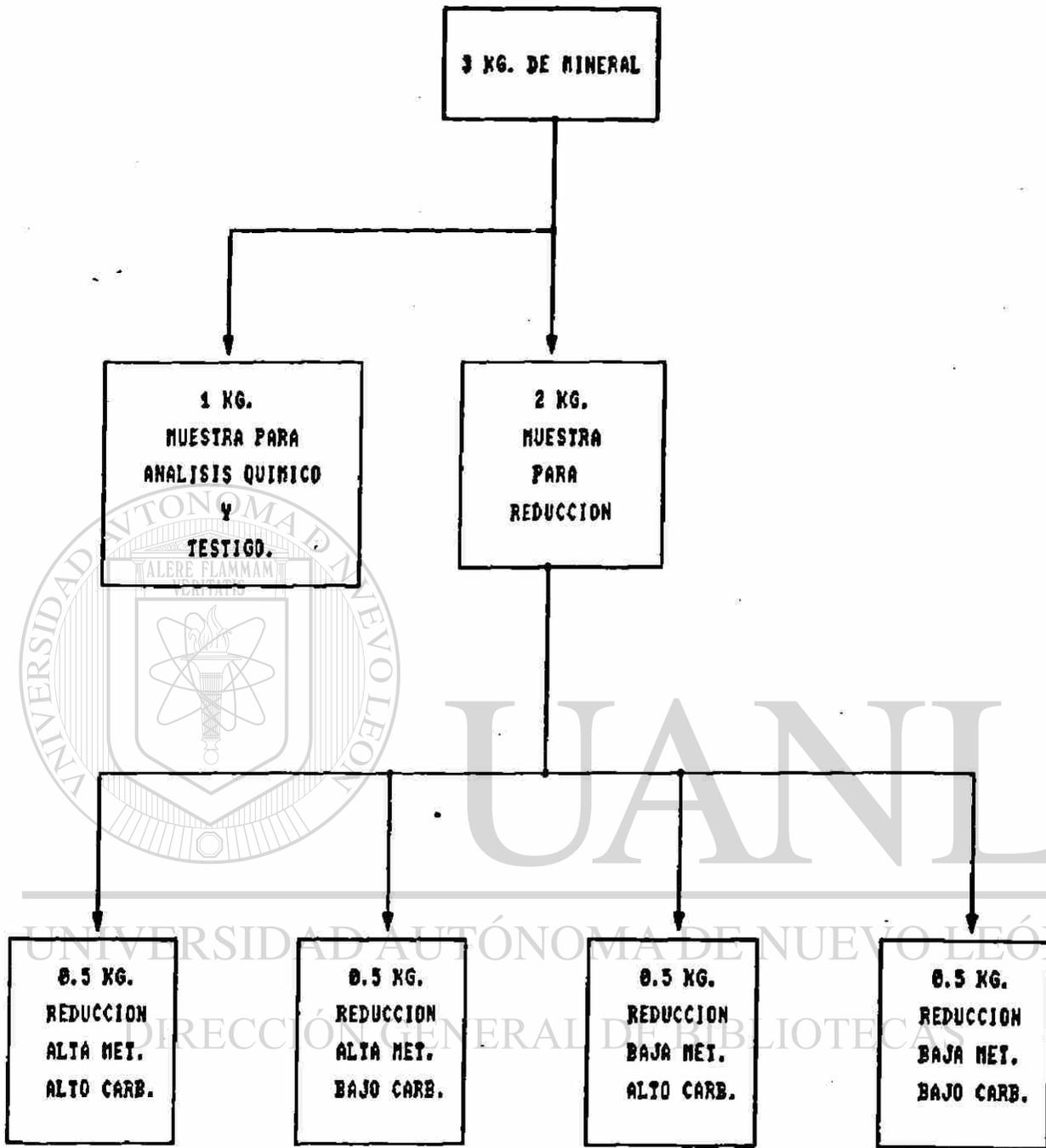


FIGURA 8.- DISTRIBUCION DE LA MUESTRA DE MINERAL PARA EL ESTUDIO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

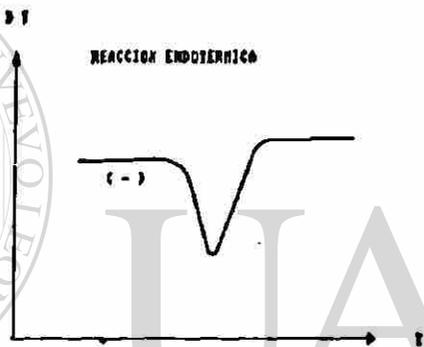
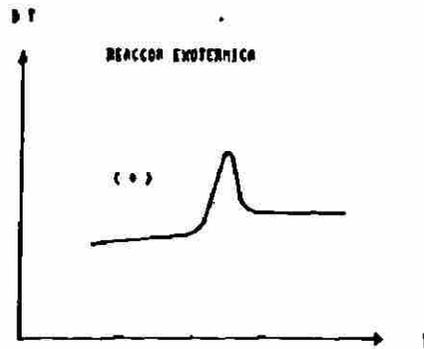


FIGURA 9.- GRAFICAS TIPICAS DE LA LINEA DE DT REPORTADAS EN EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

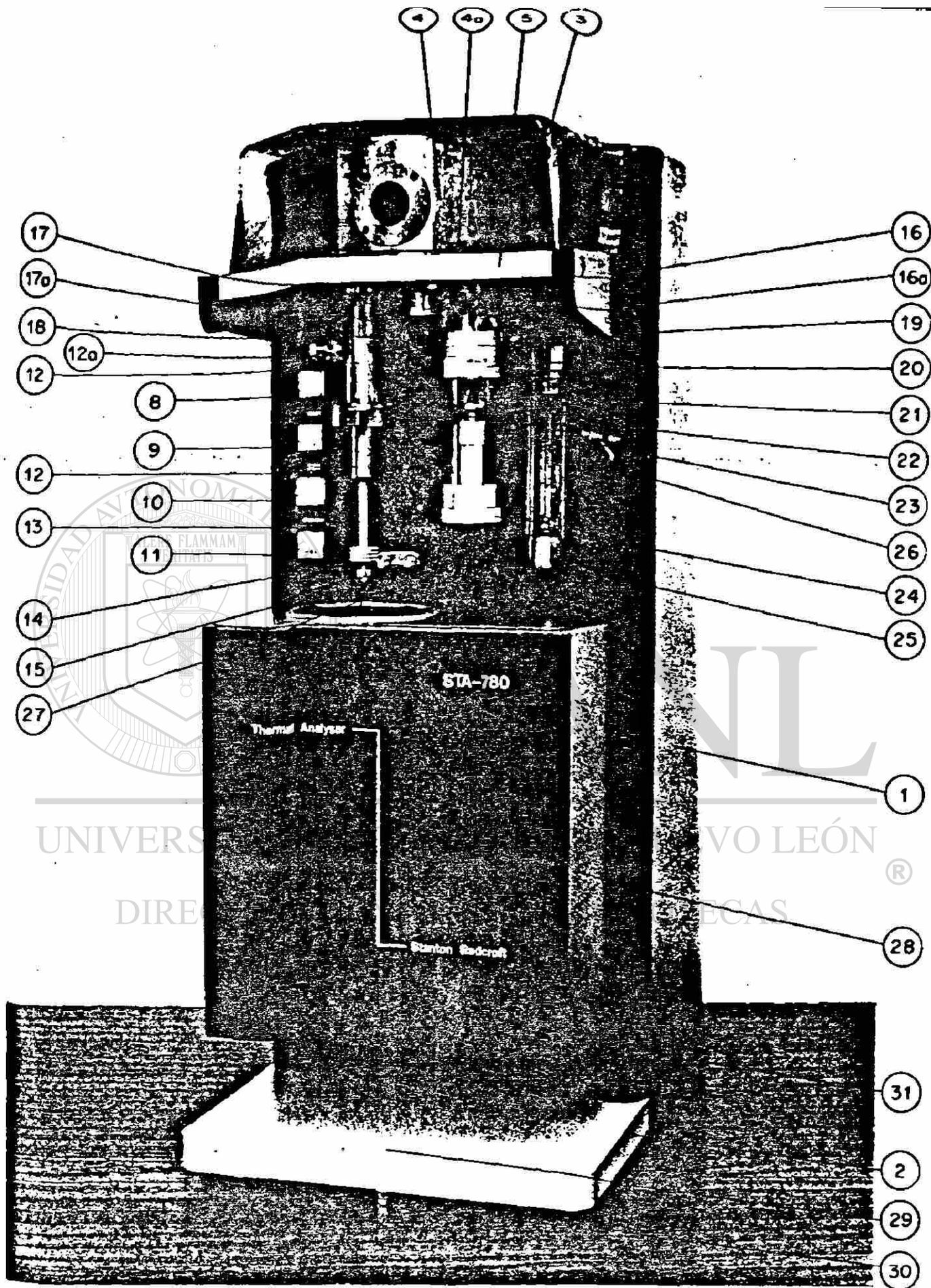


FIGURA 10.- MODULO TERMOBALANZA DEL EQUIPO UTILIZADO EN EL ANALISIS TERMICO DEL HRD (REF. 16).

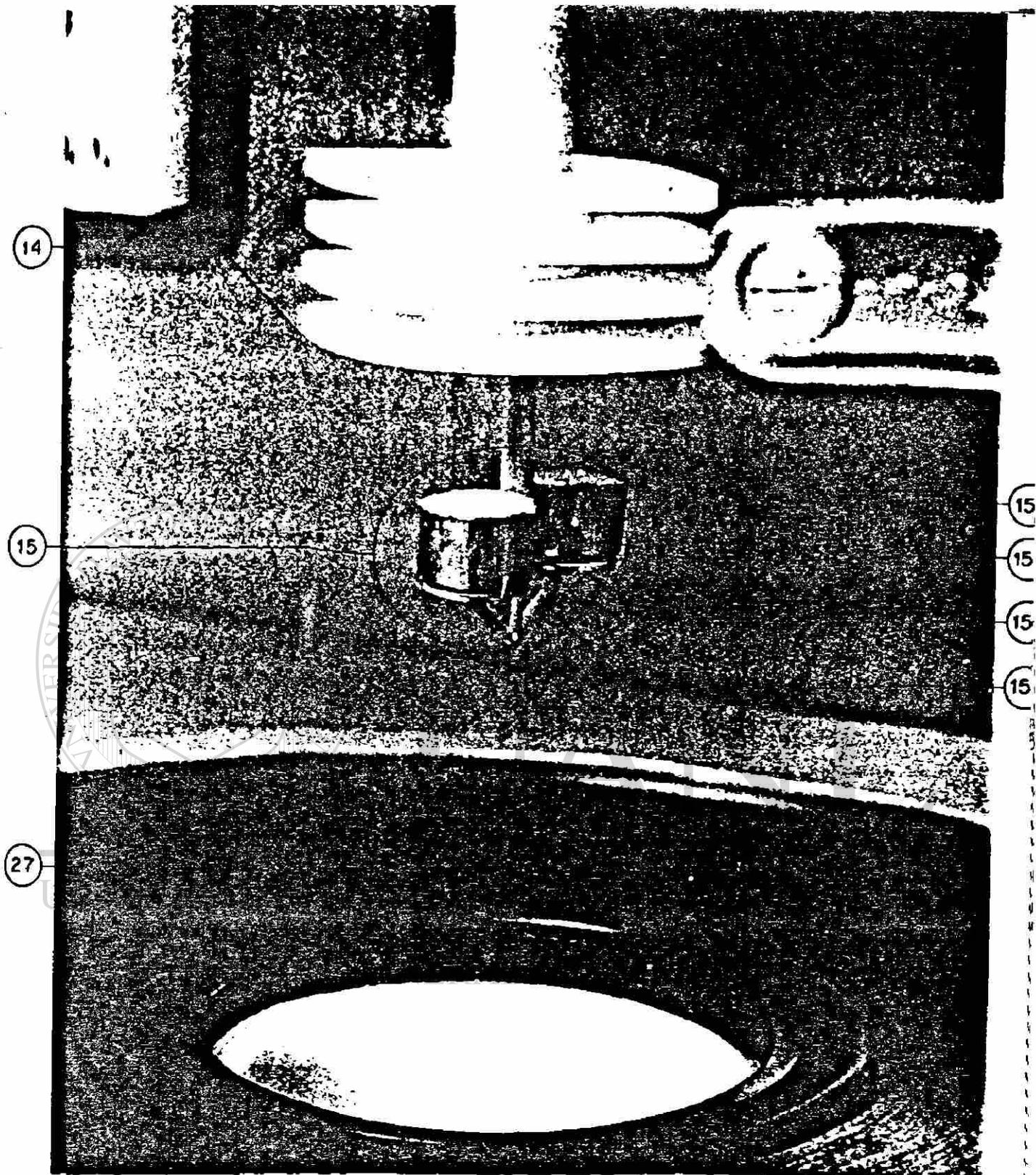


FIGURA 11.- ARREGLO DE TERMOPARES Y CRISOLES DEL ANALISADOR TERMICO UTILIZADO (REF. 16).

FIGURA 12.- GRAFICA DE DTA PARA Fe PURO

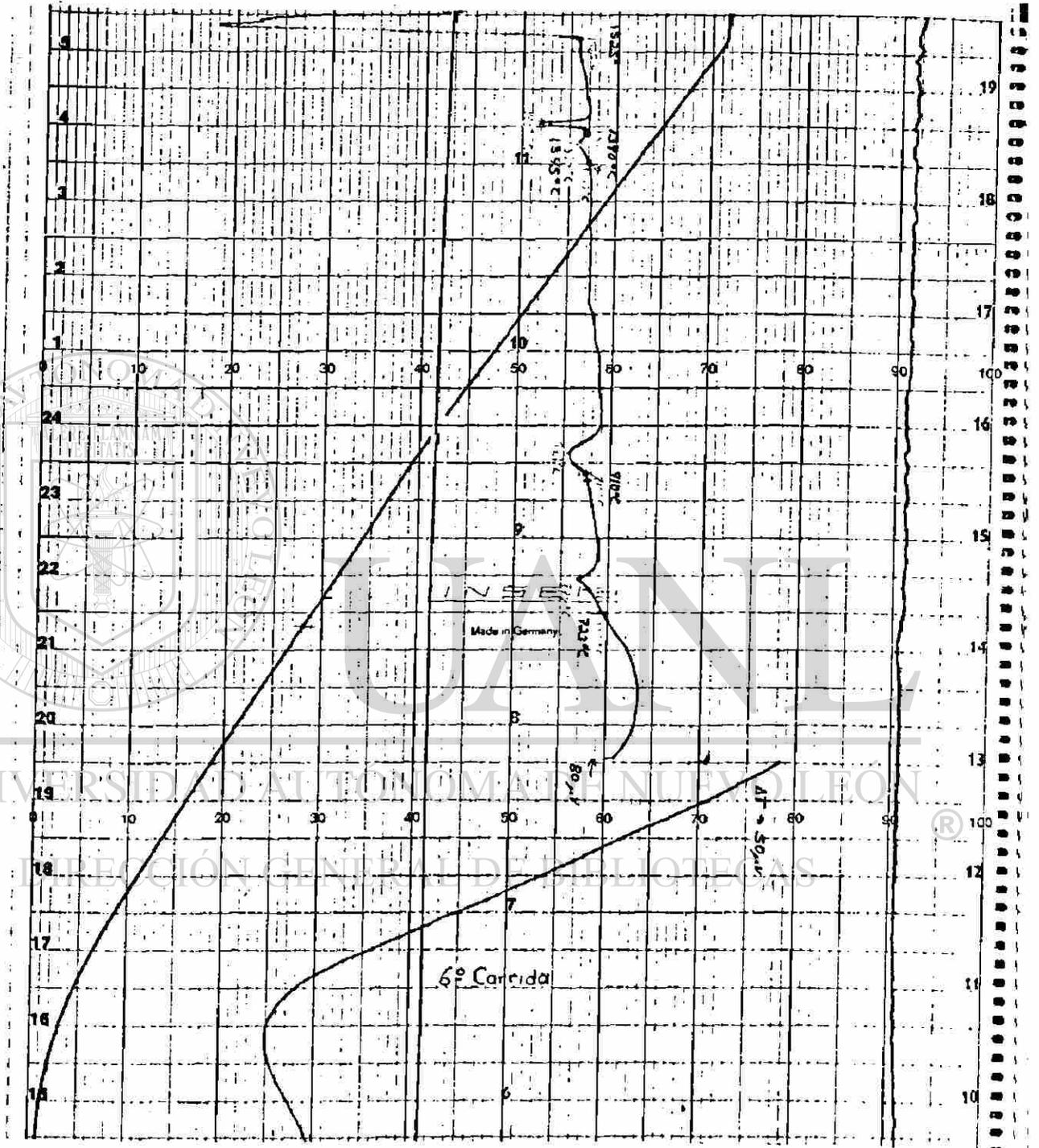


FIGURA 14. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO 2.

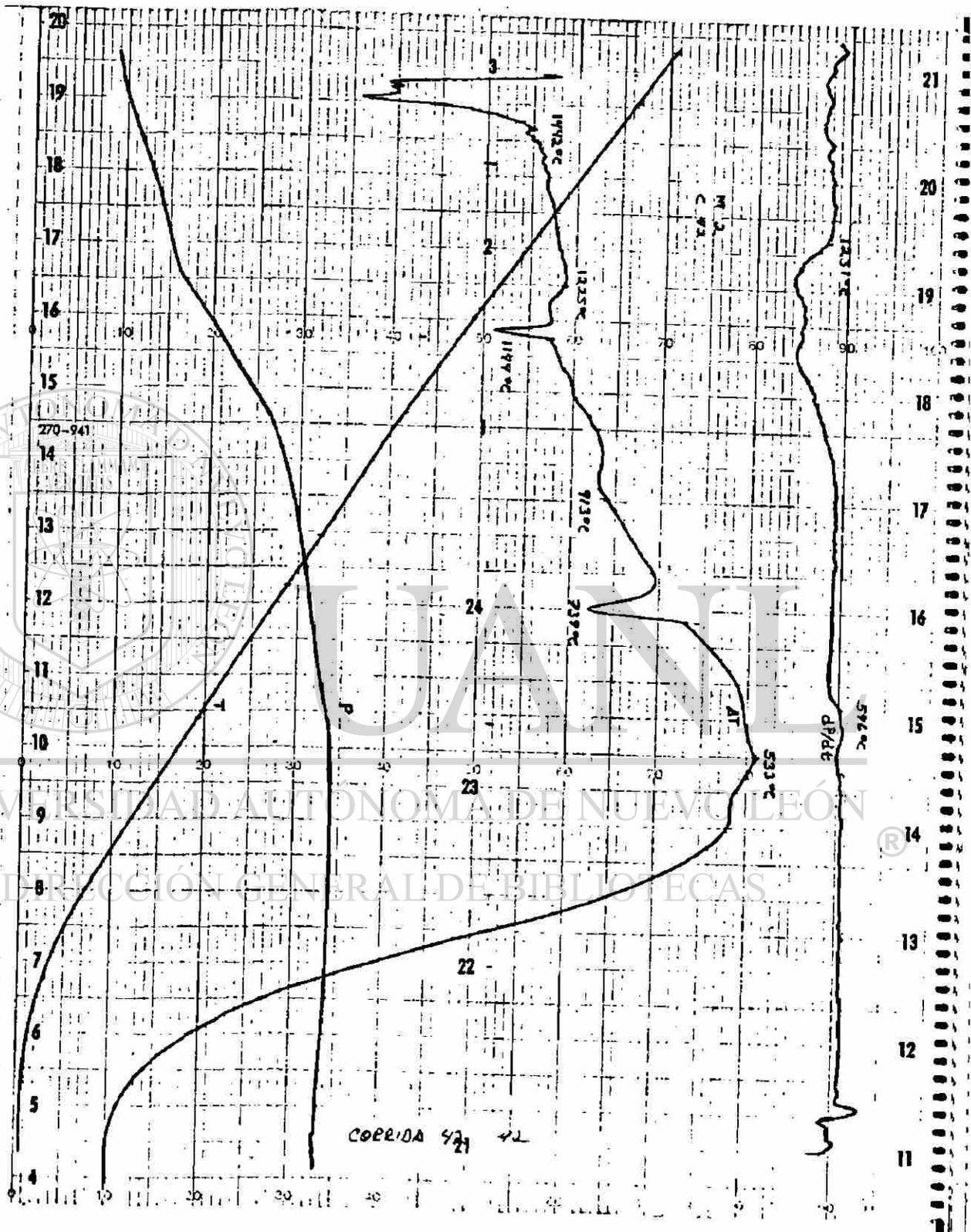


FIGURA 15. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No. 3

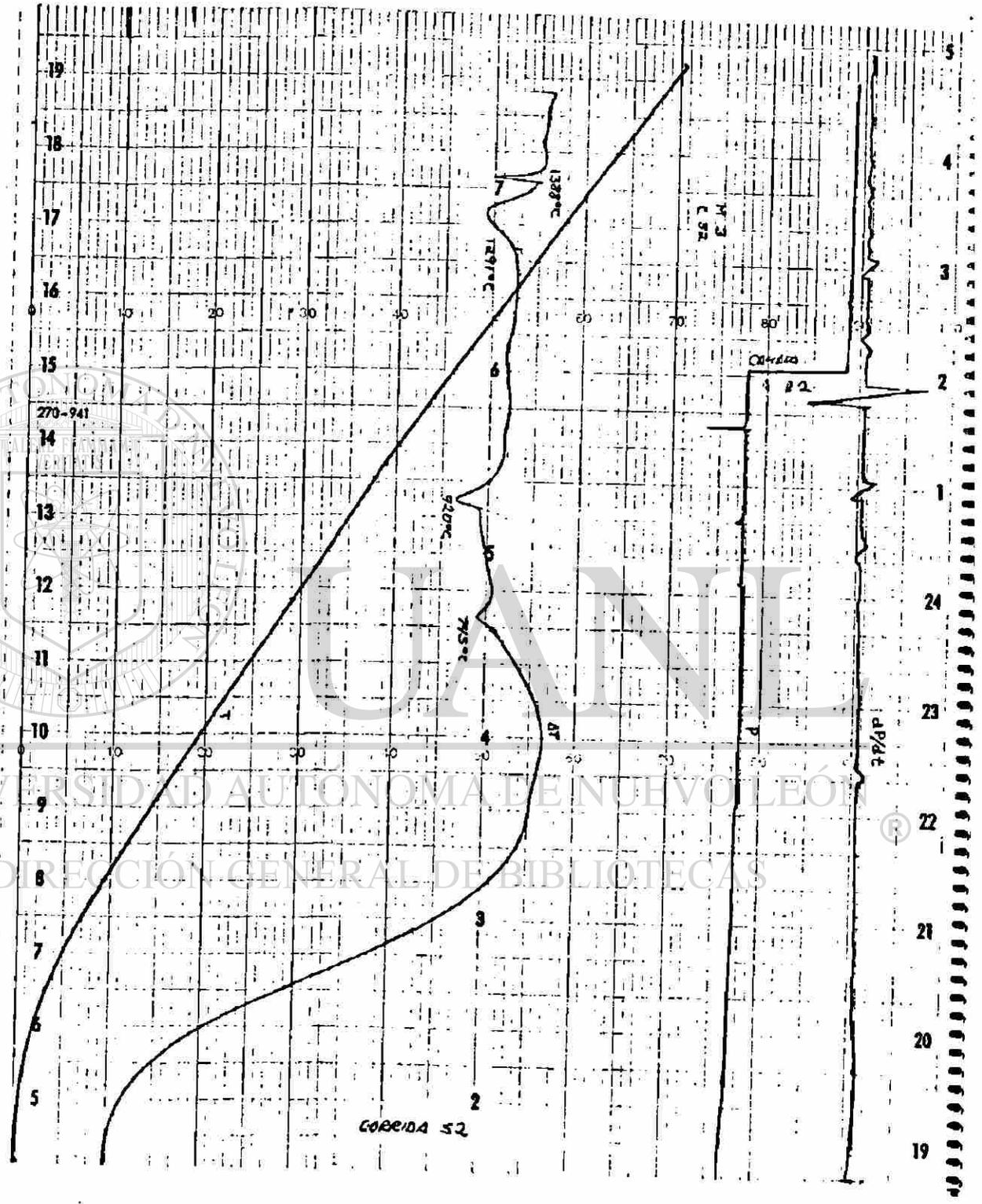


FIGURA 16.- GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO. 4

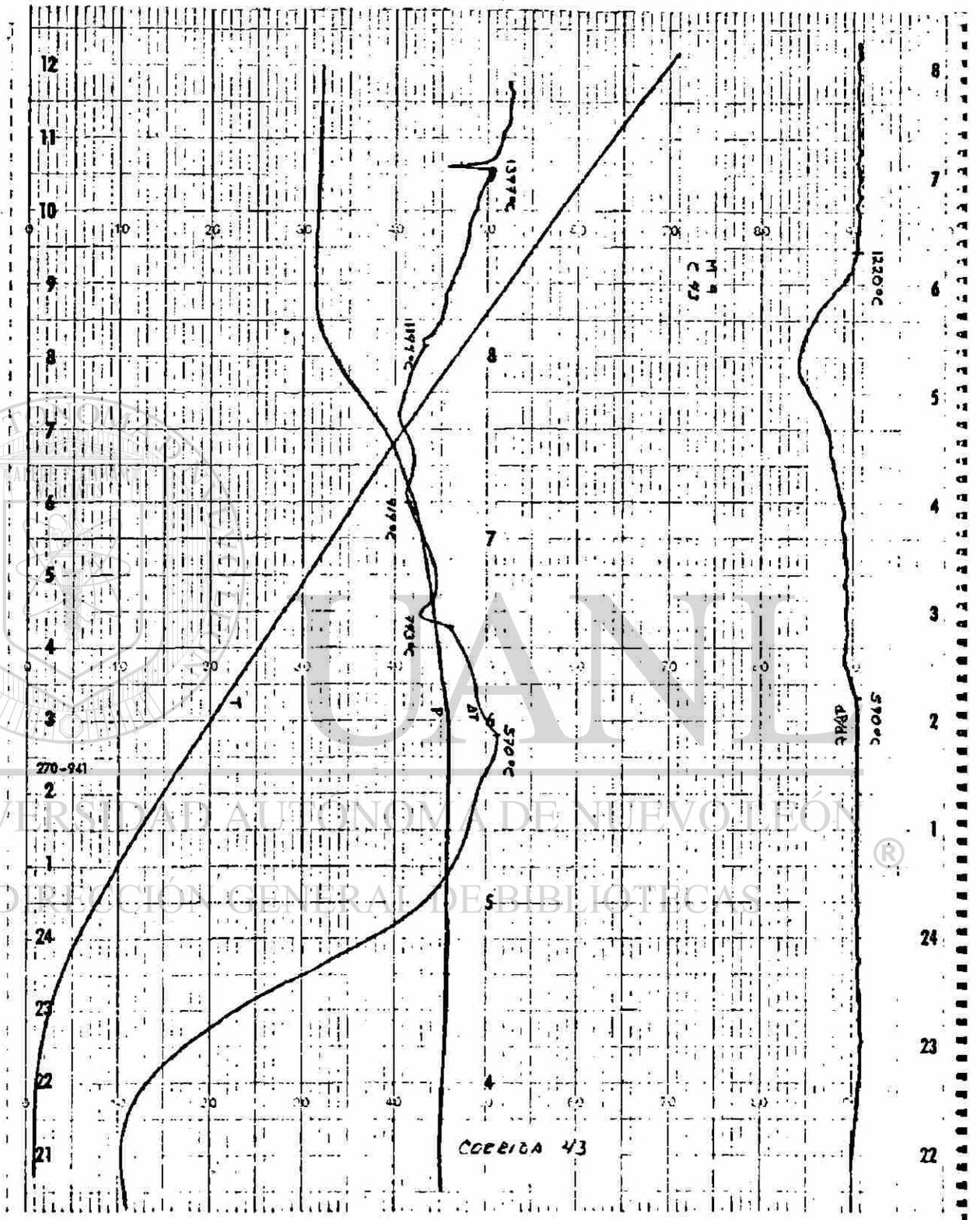


FIGURA 17. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO. 5

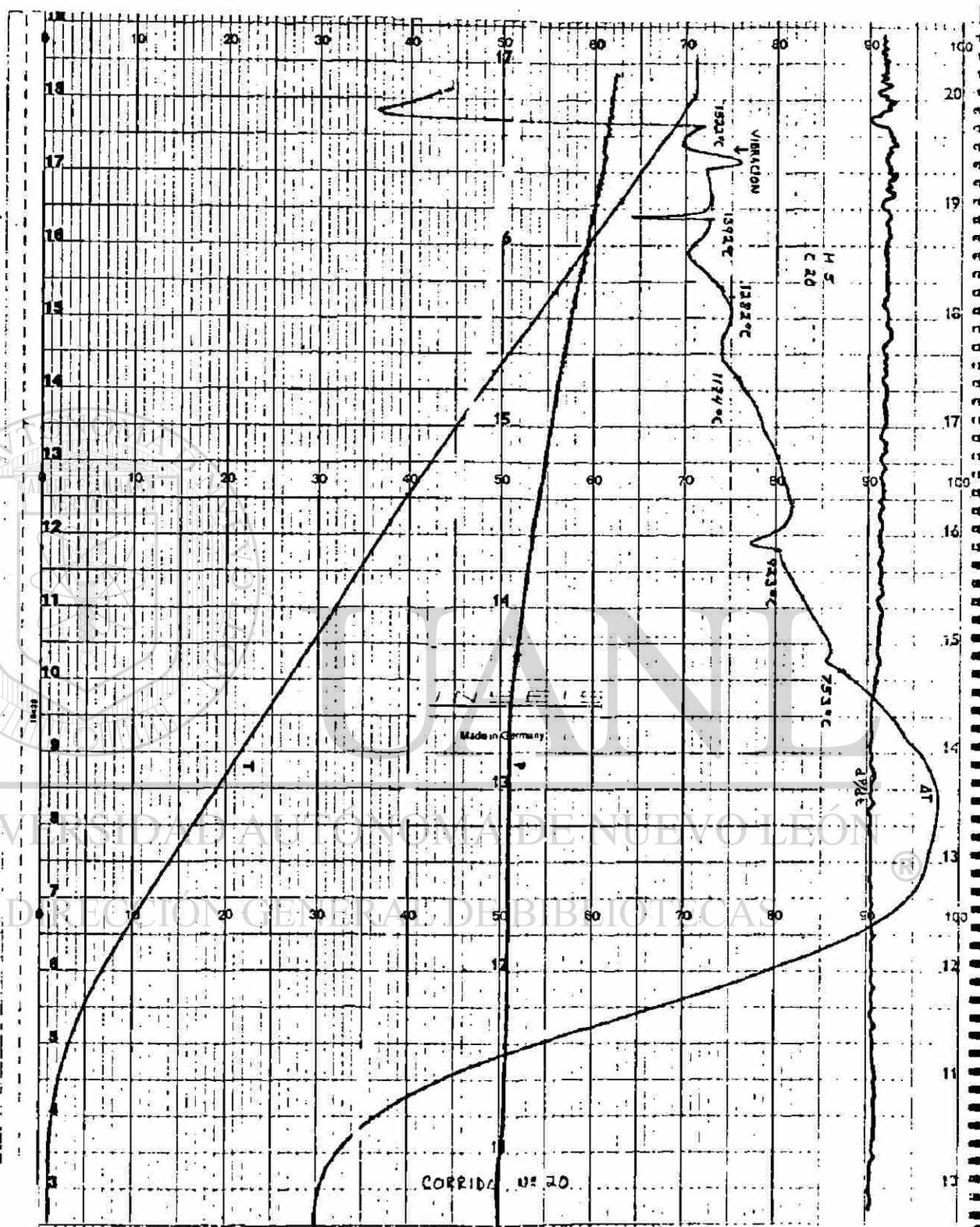


FIGURA 19. - GRÁFICA DE DTM DE LA MUESTRA DE HRD No. 7

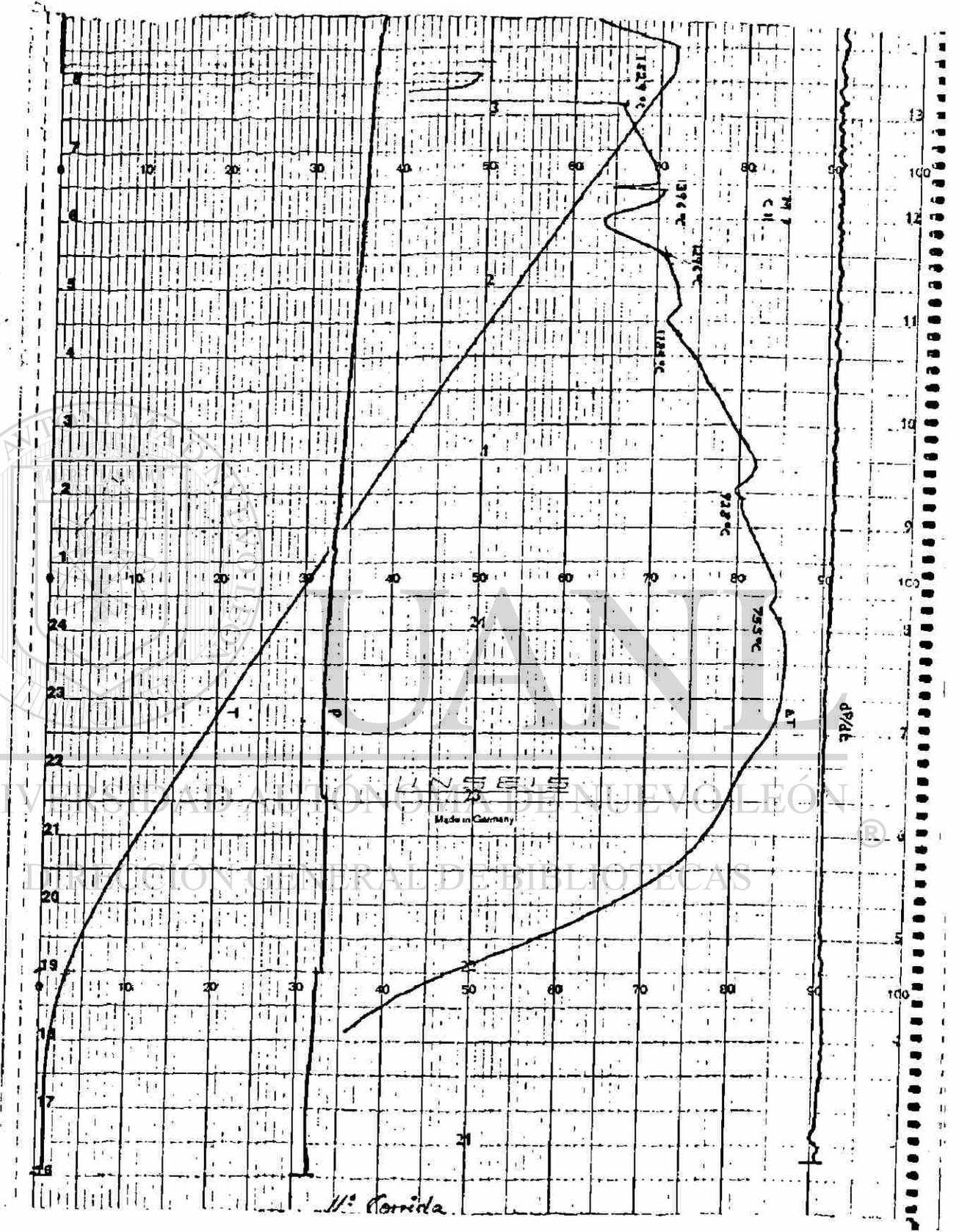


FIGURA 21. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO. 9

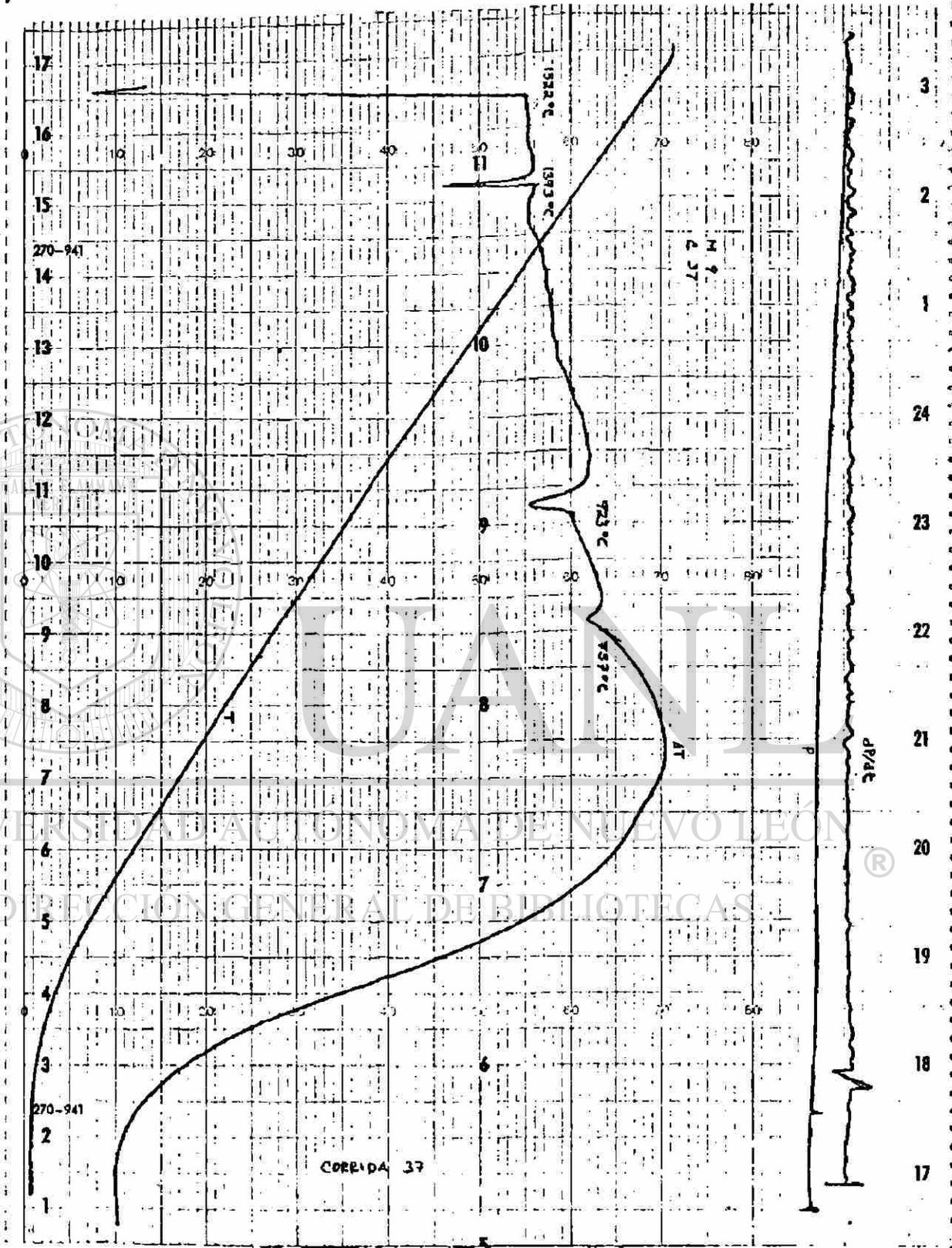


FIGURA 22. - GRAFICA DE DIA DE LA MUESTRA DE HRD No. 10

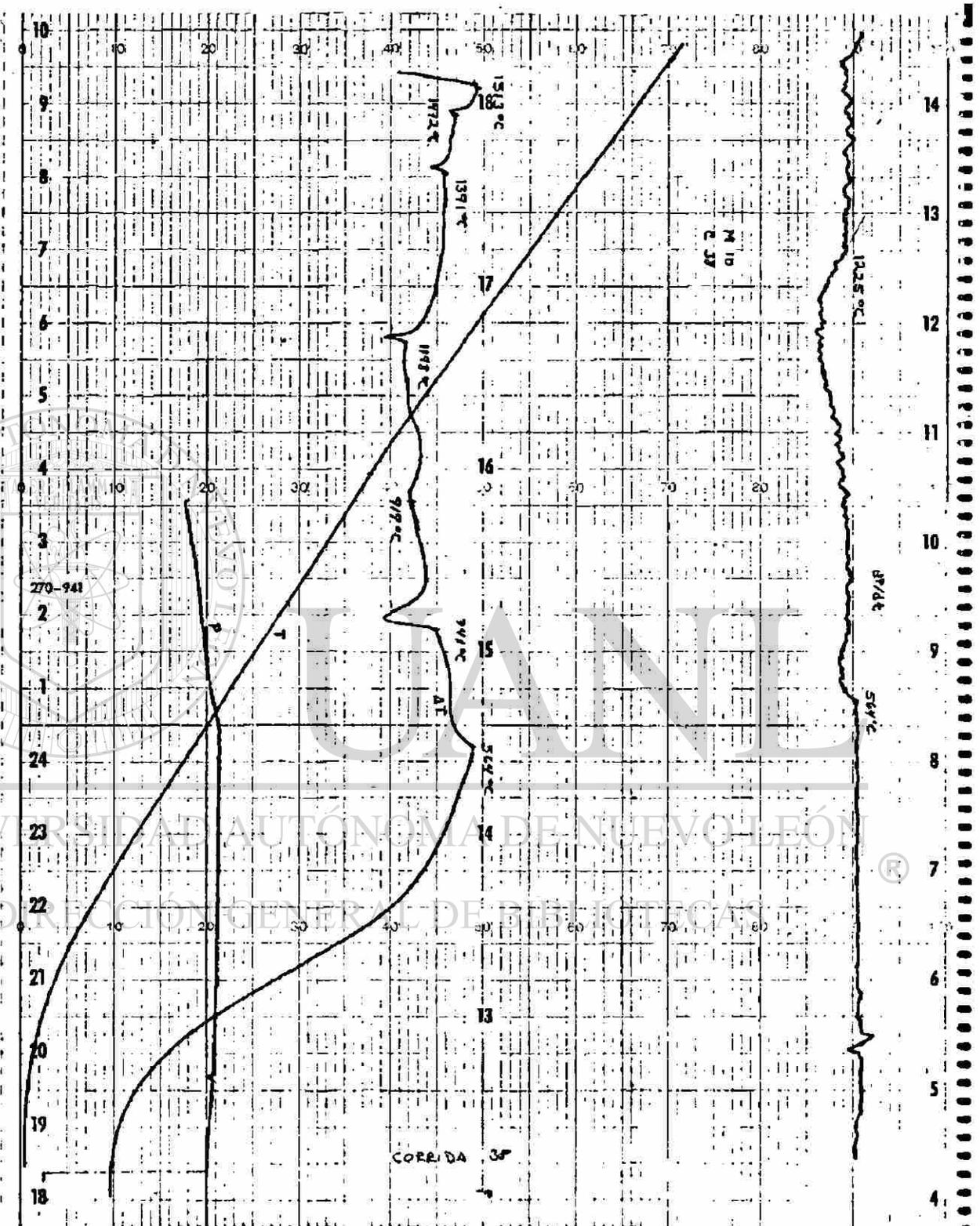


FIGURA 24. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No. 12

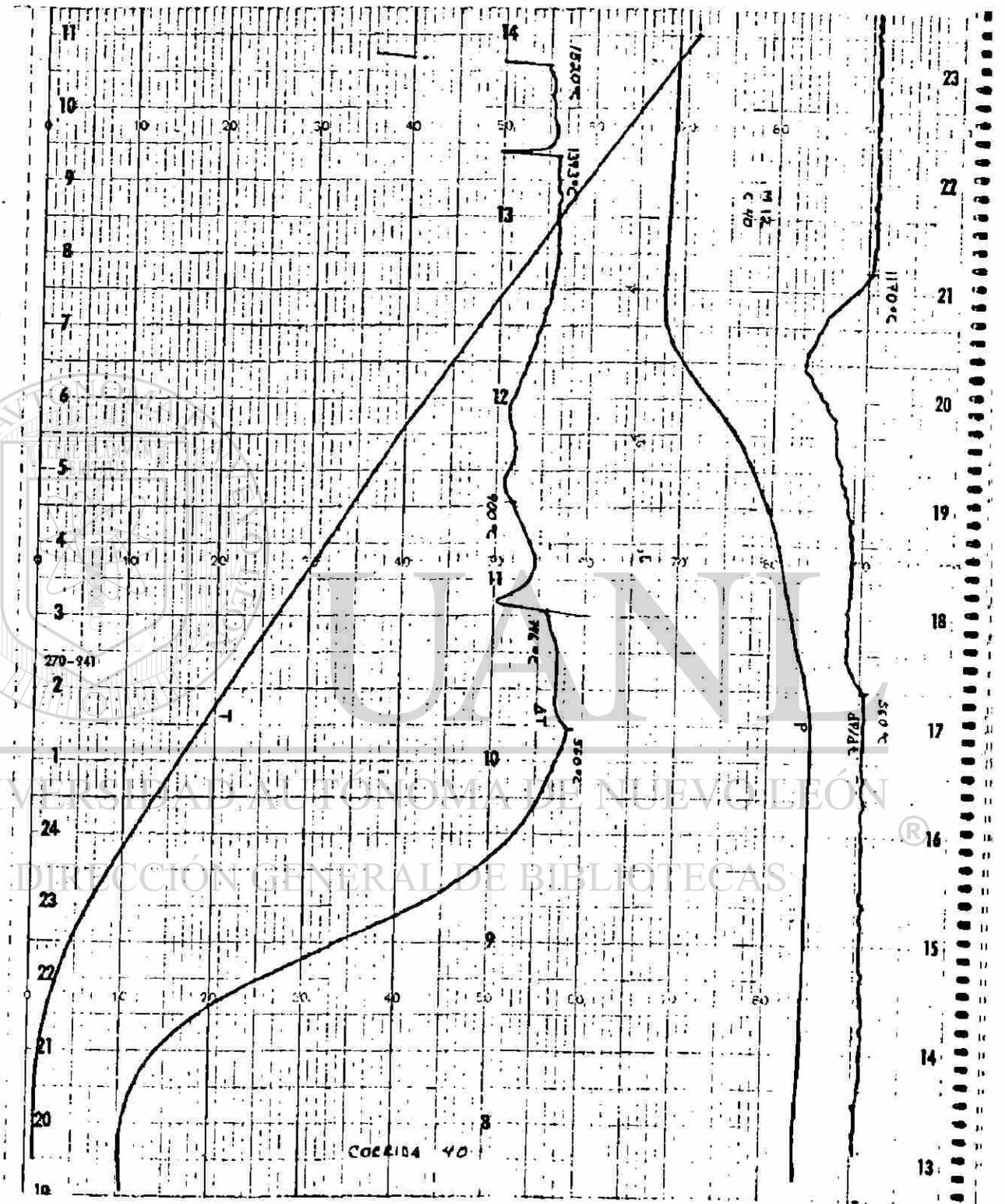


FIGURA 25. - GRAFICA DE DIA DE LA MUESTRA DE HRD No. 13

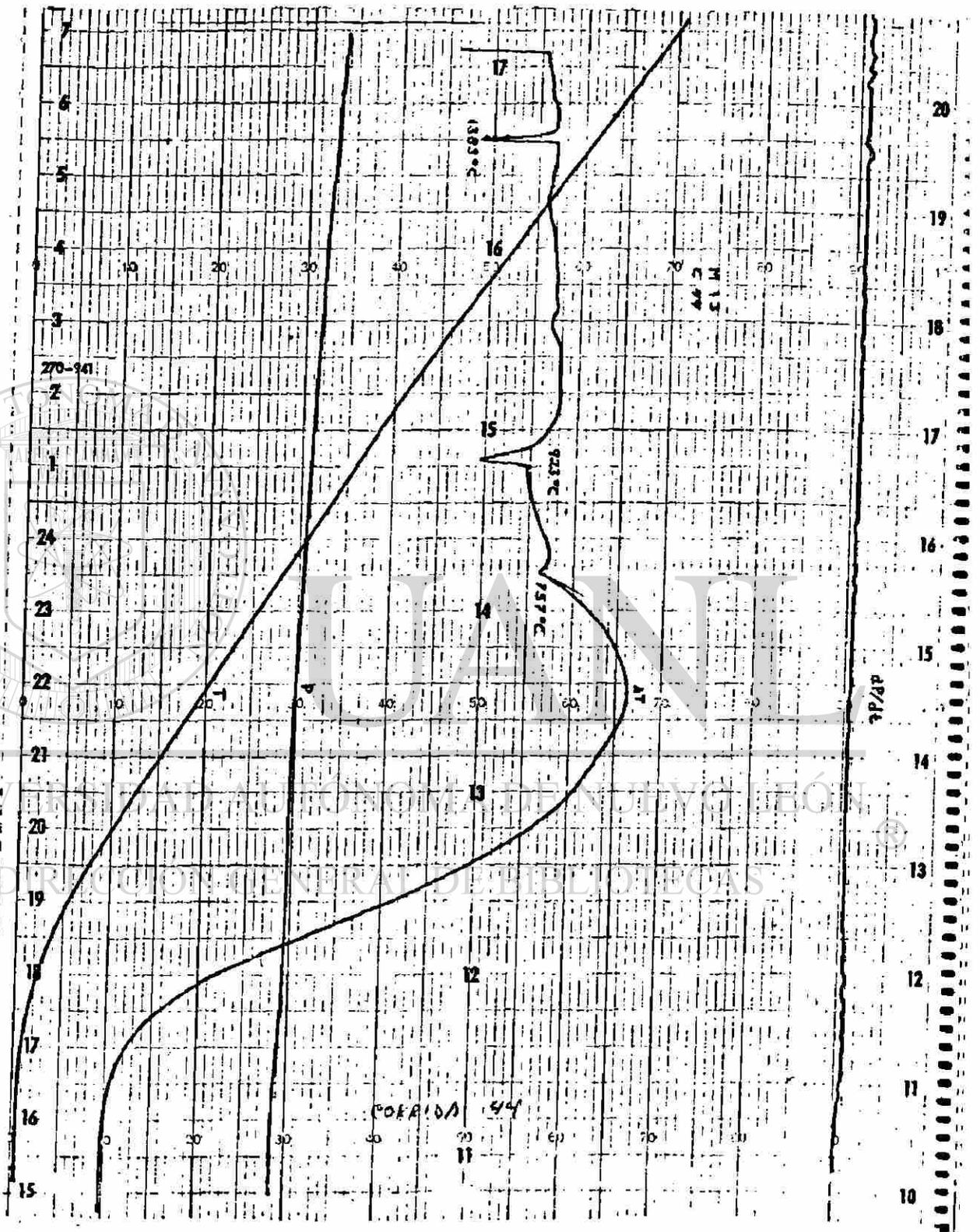


FIGURA 26. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No. 14

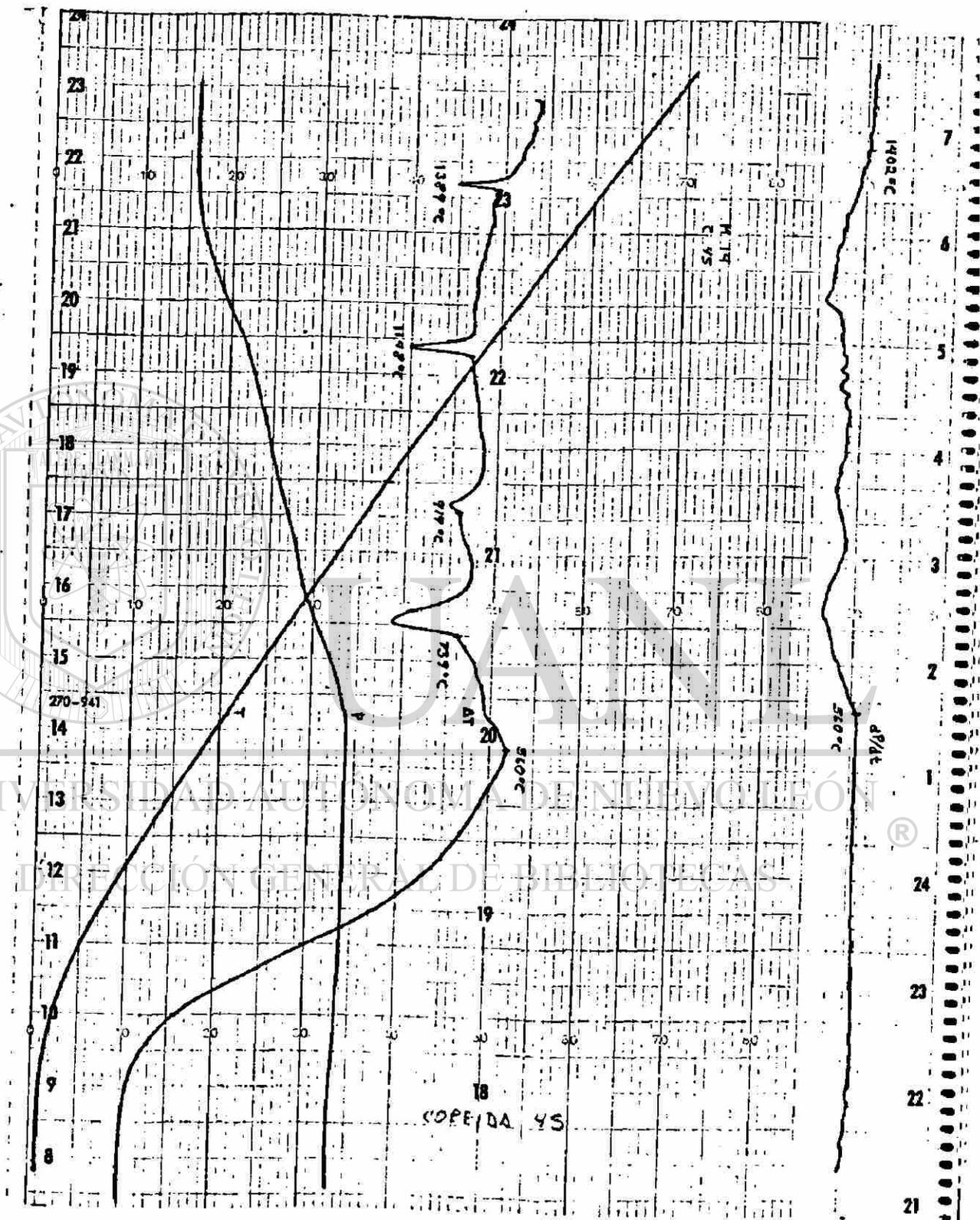


FIGURA 27. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 15.

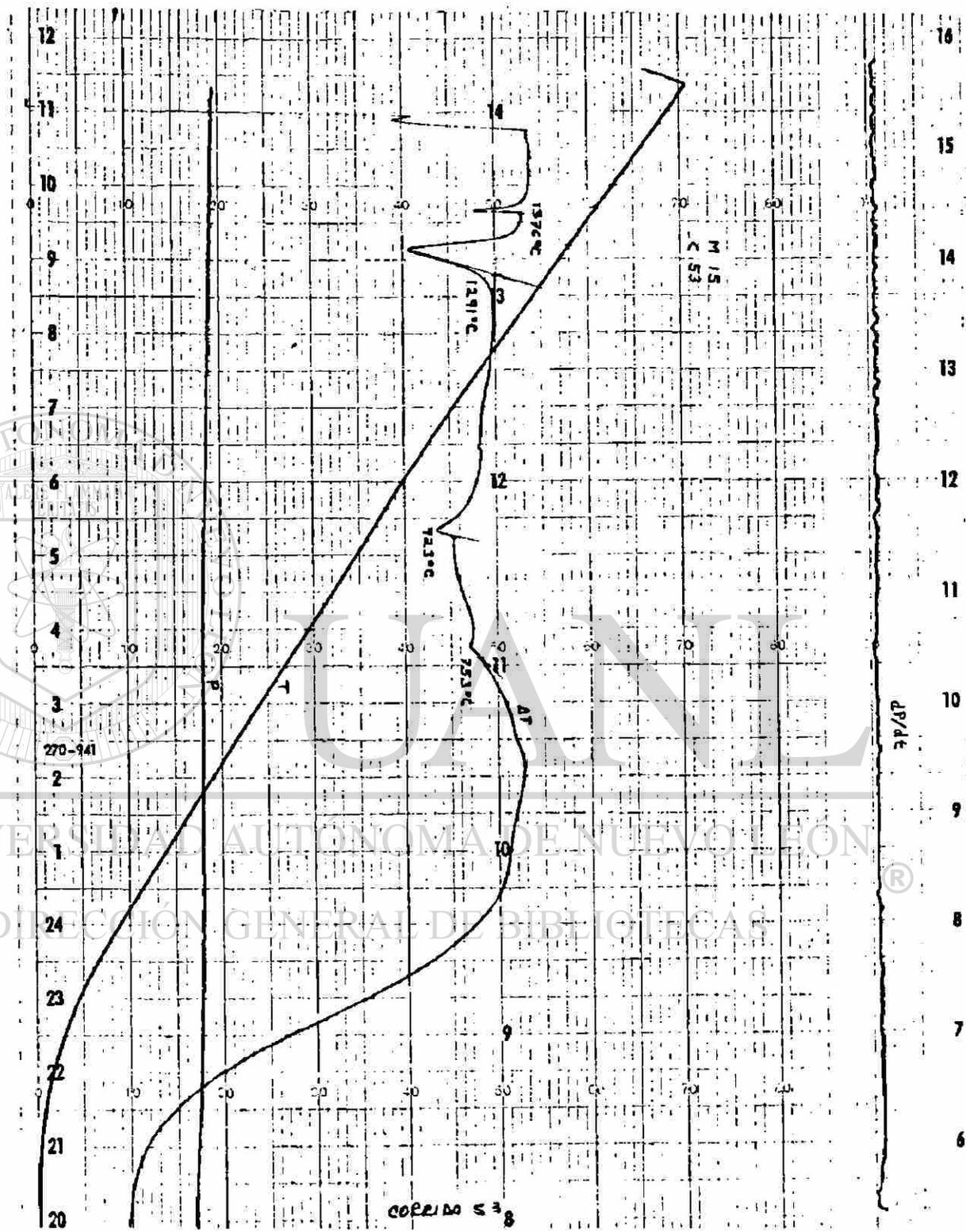


FIGURA 28. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 16.

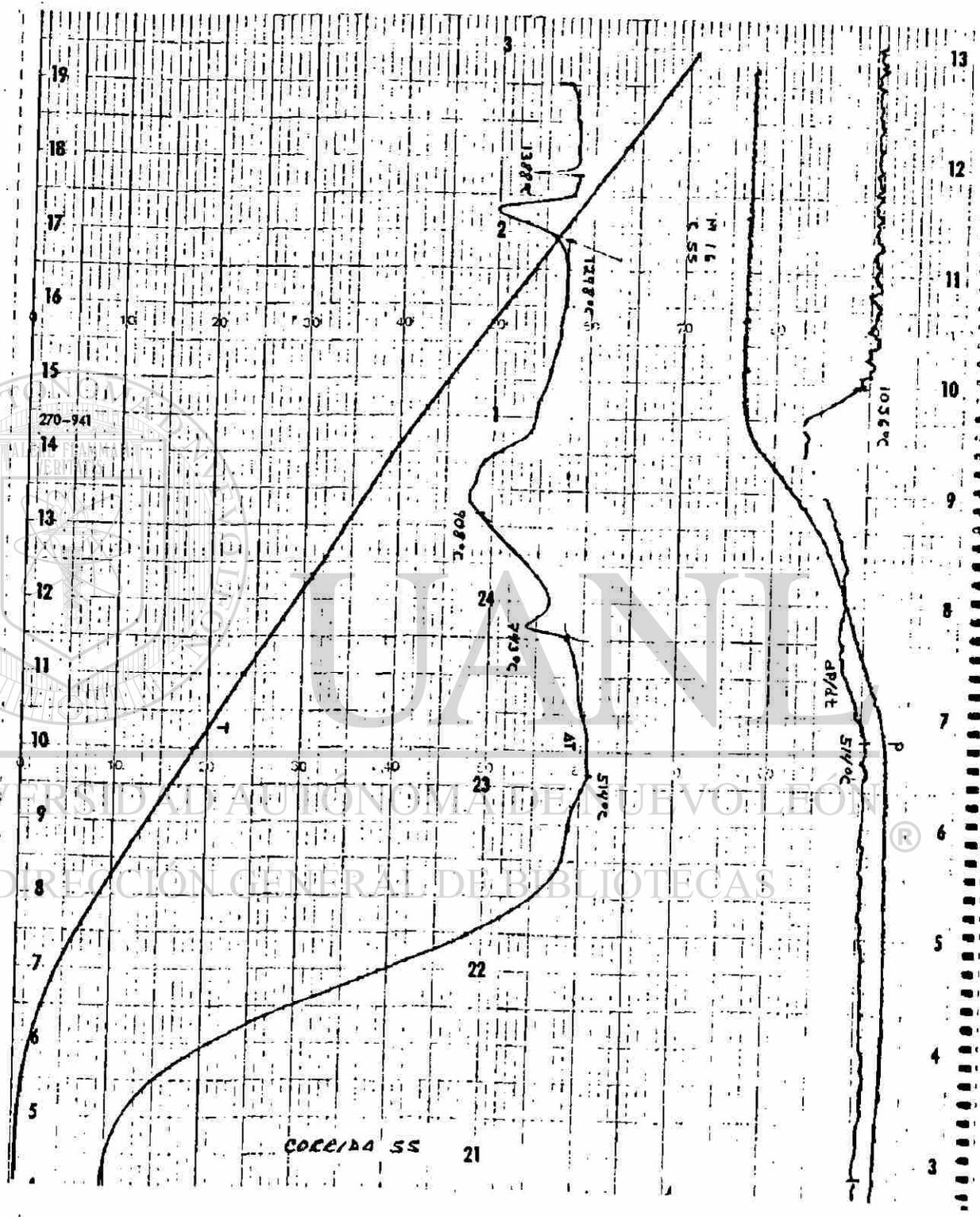


FIGURA 29. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 17.

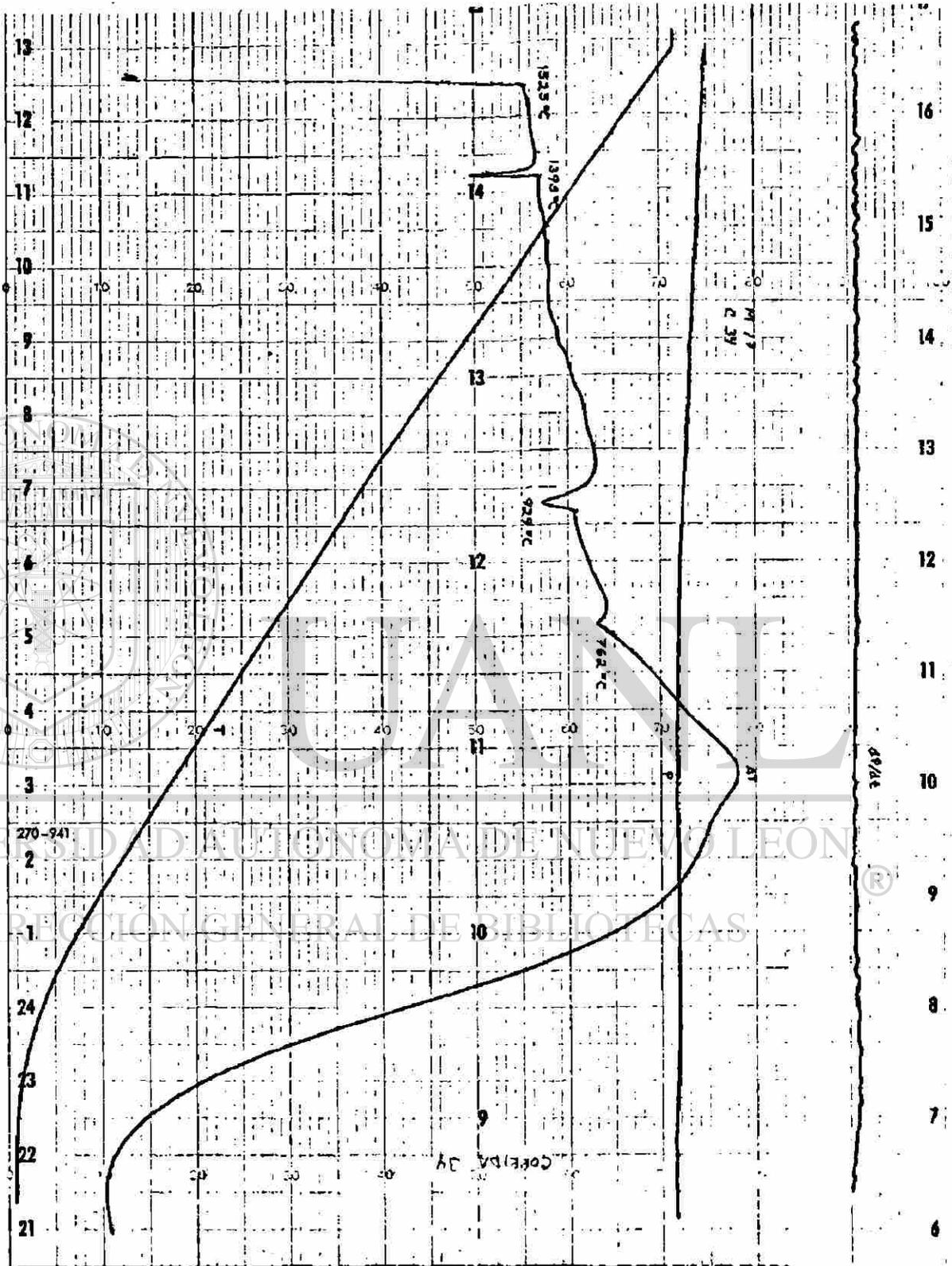


FIGURA 30. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO 18.

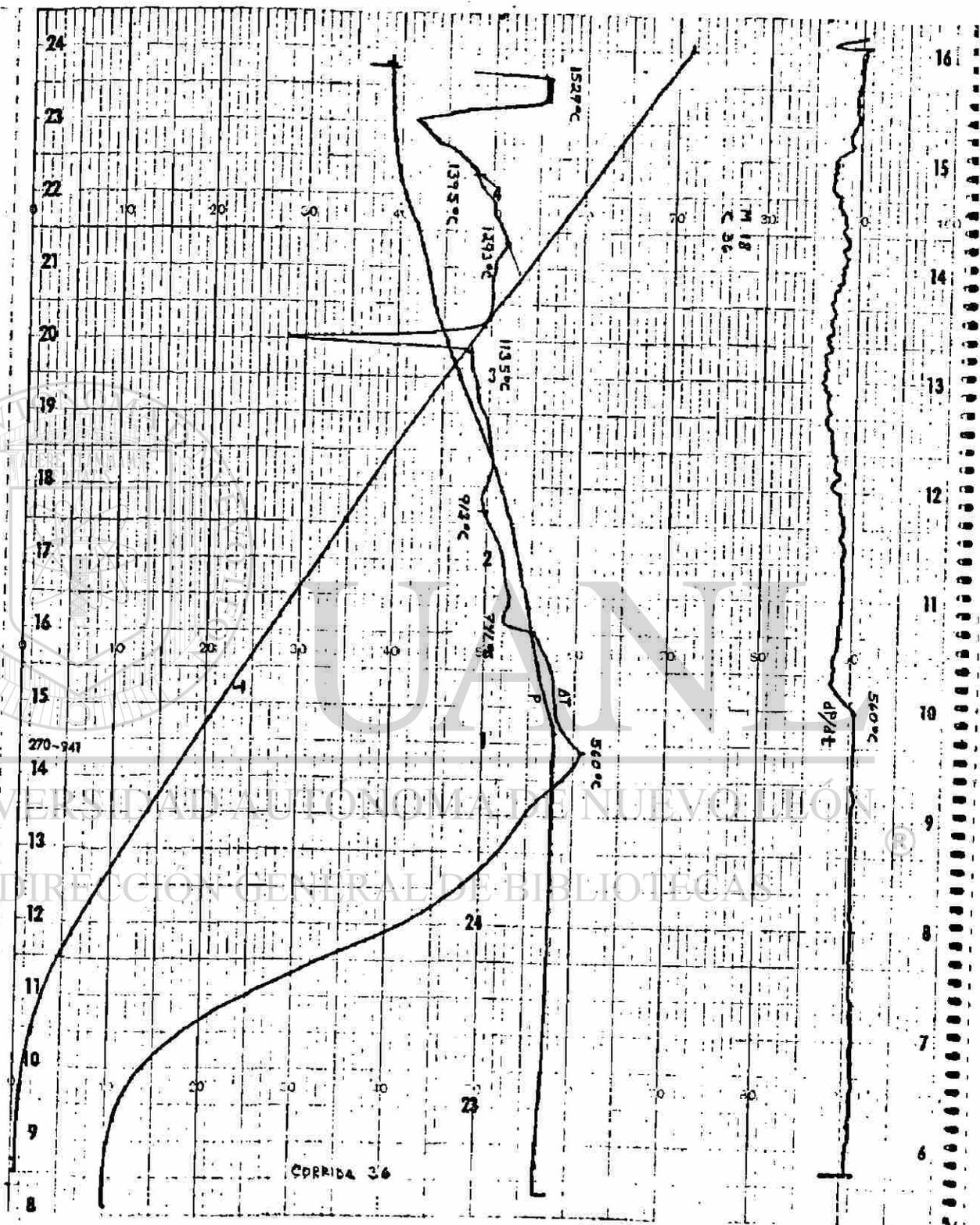


FIGURA 31. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 19.

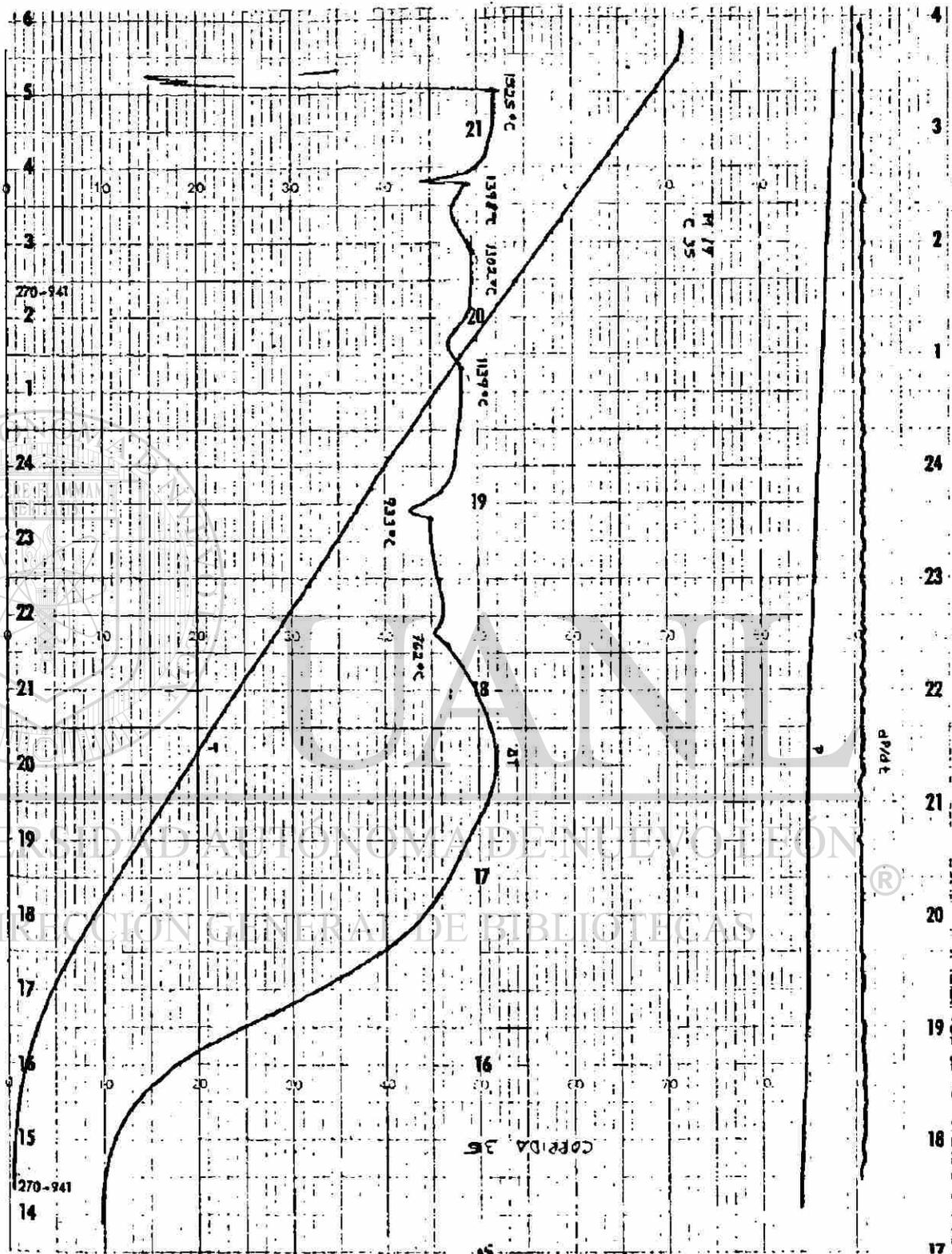


FIGURA 32. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 20.

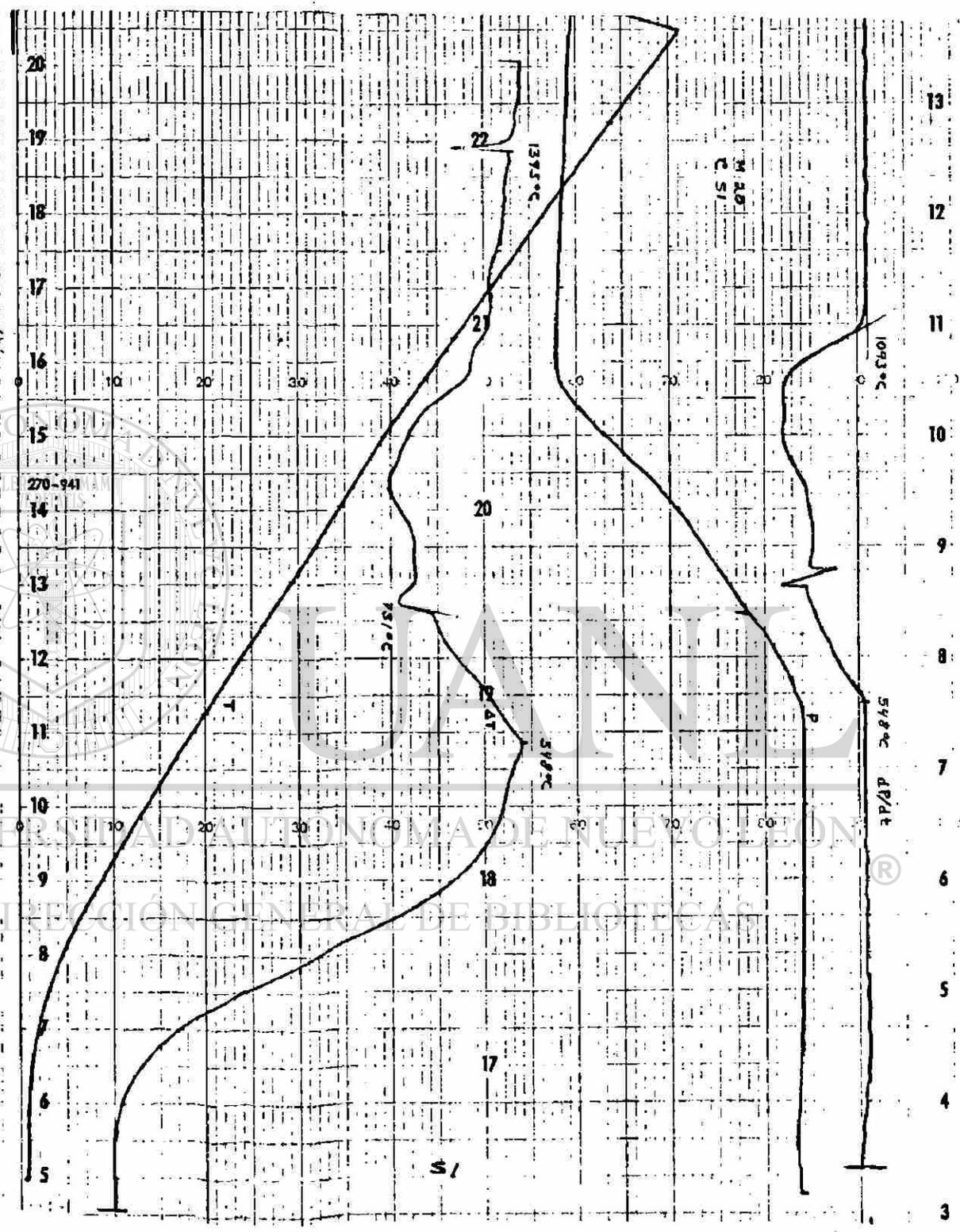


FIGURA 33. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 21.

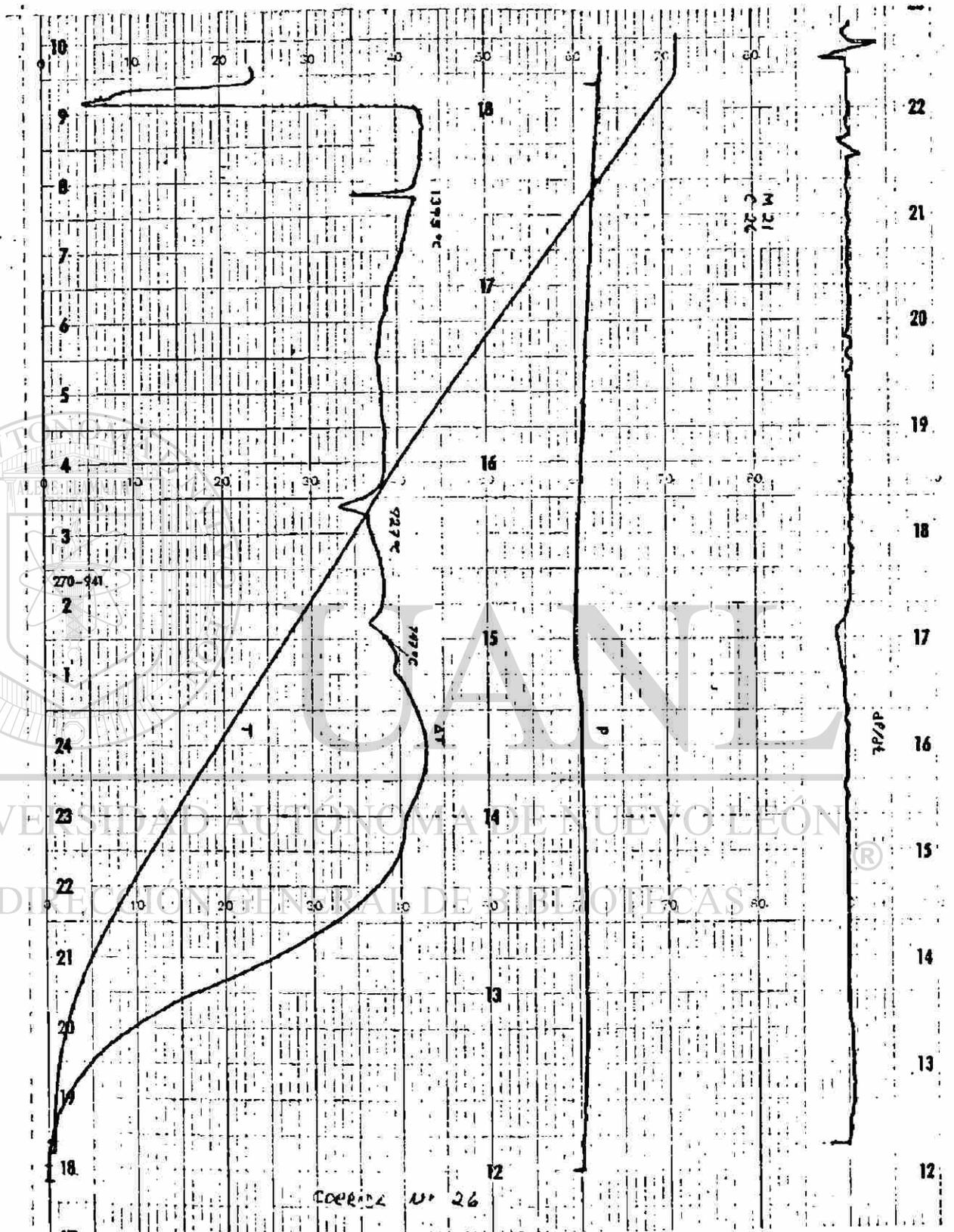


FIGURA 34. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO 22.

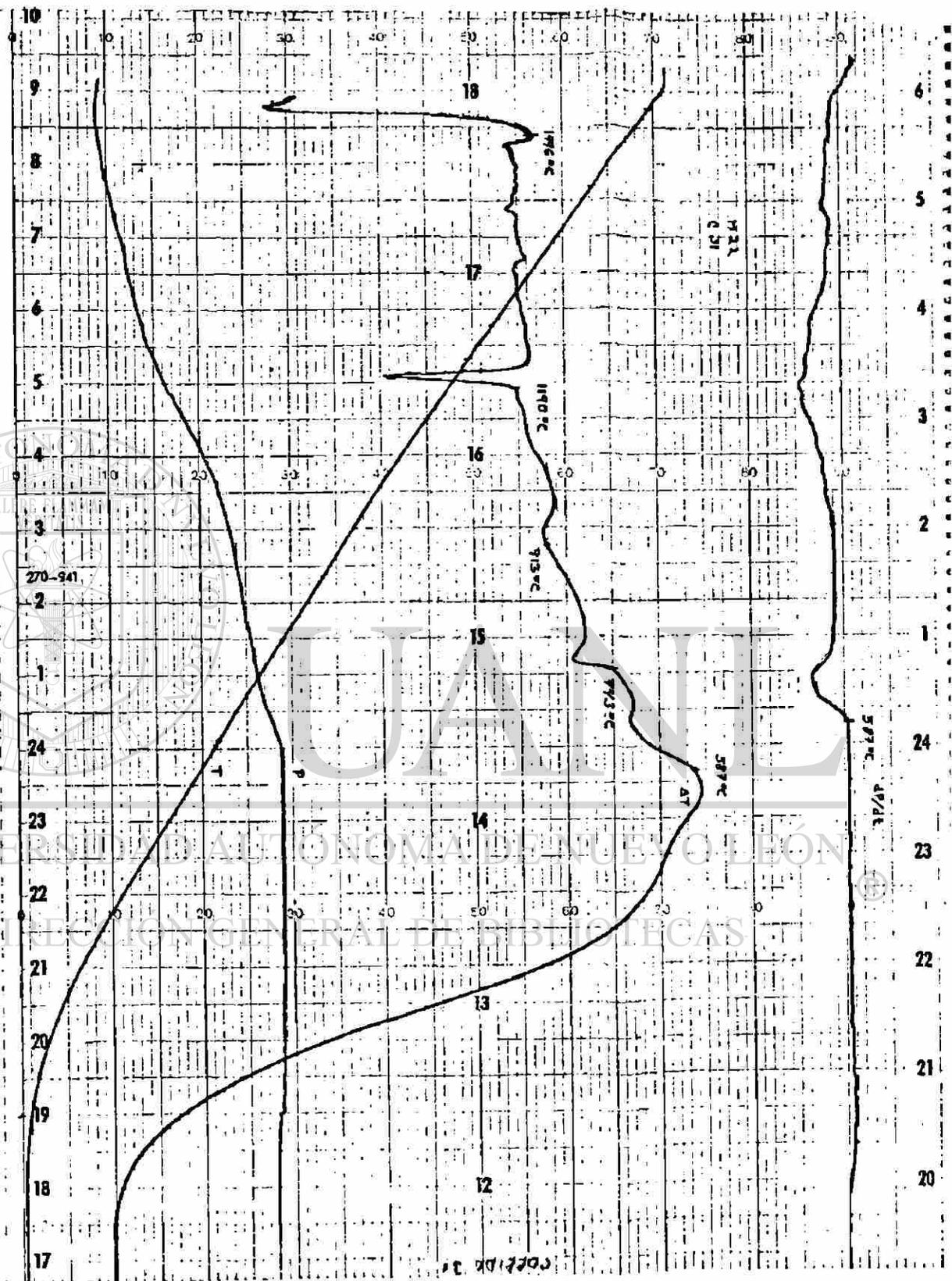


FIGURA 35. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD No 23.

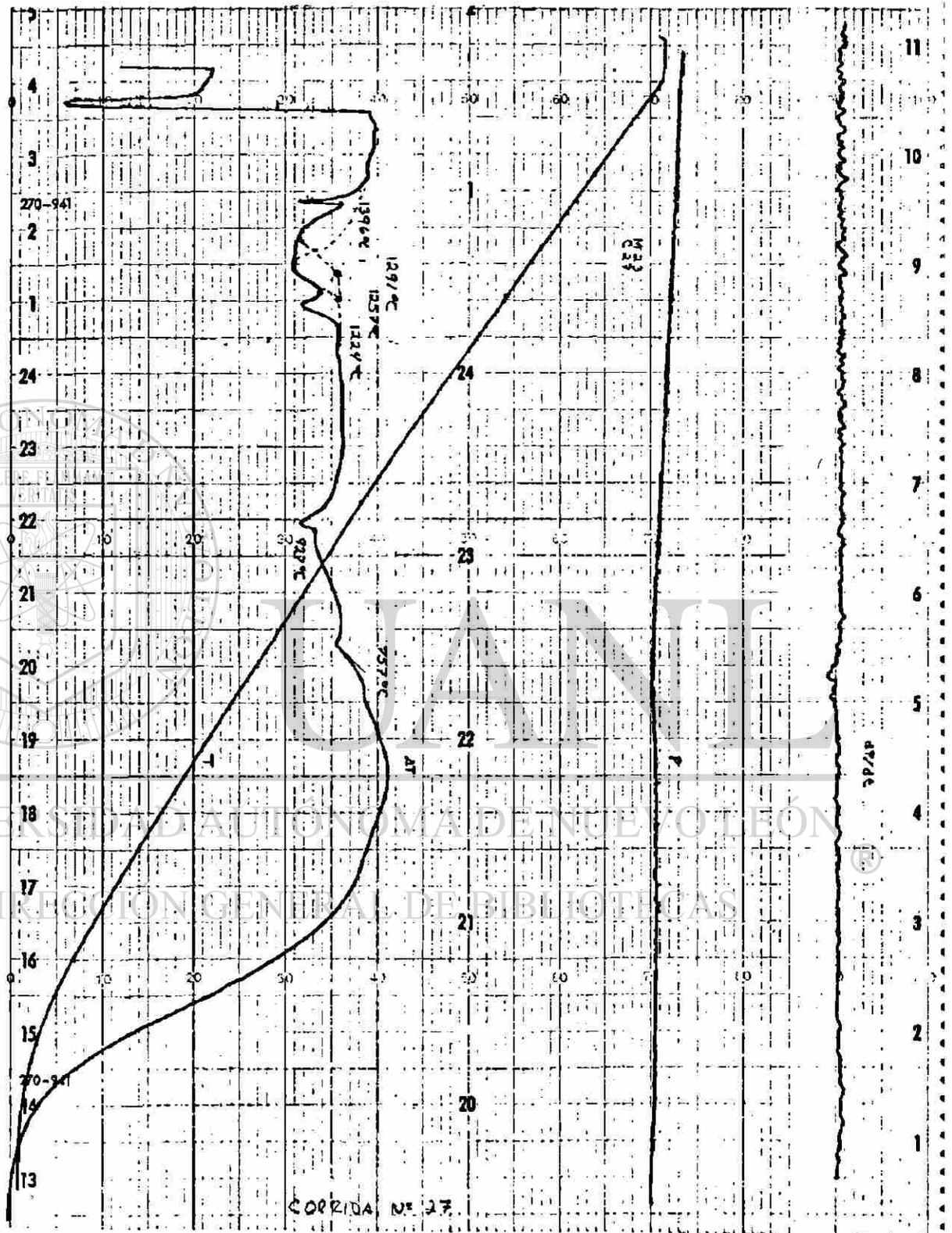
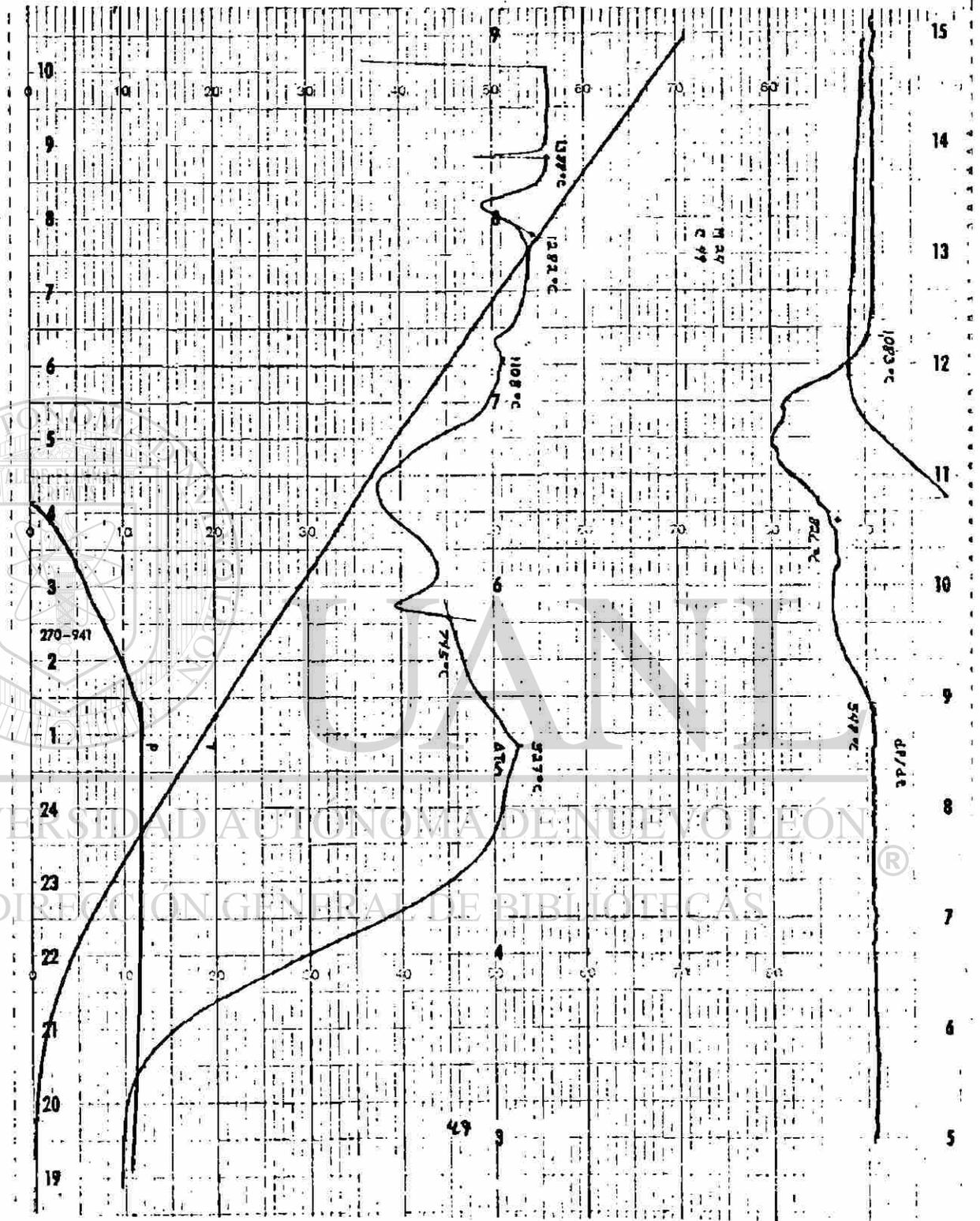


FIGURA 36. - GRAFICA DE DTA DE LA MUESTRA DE HRD NO 24.



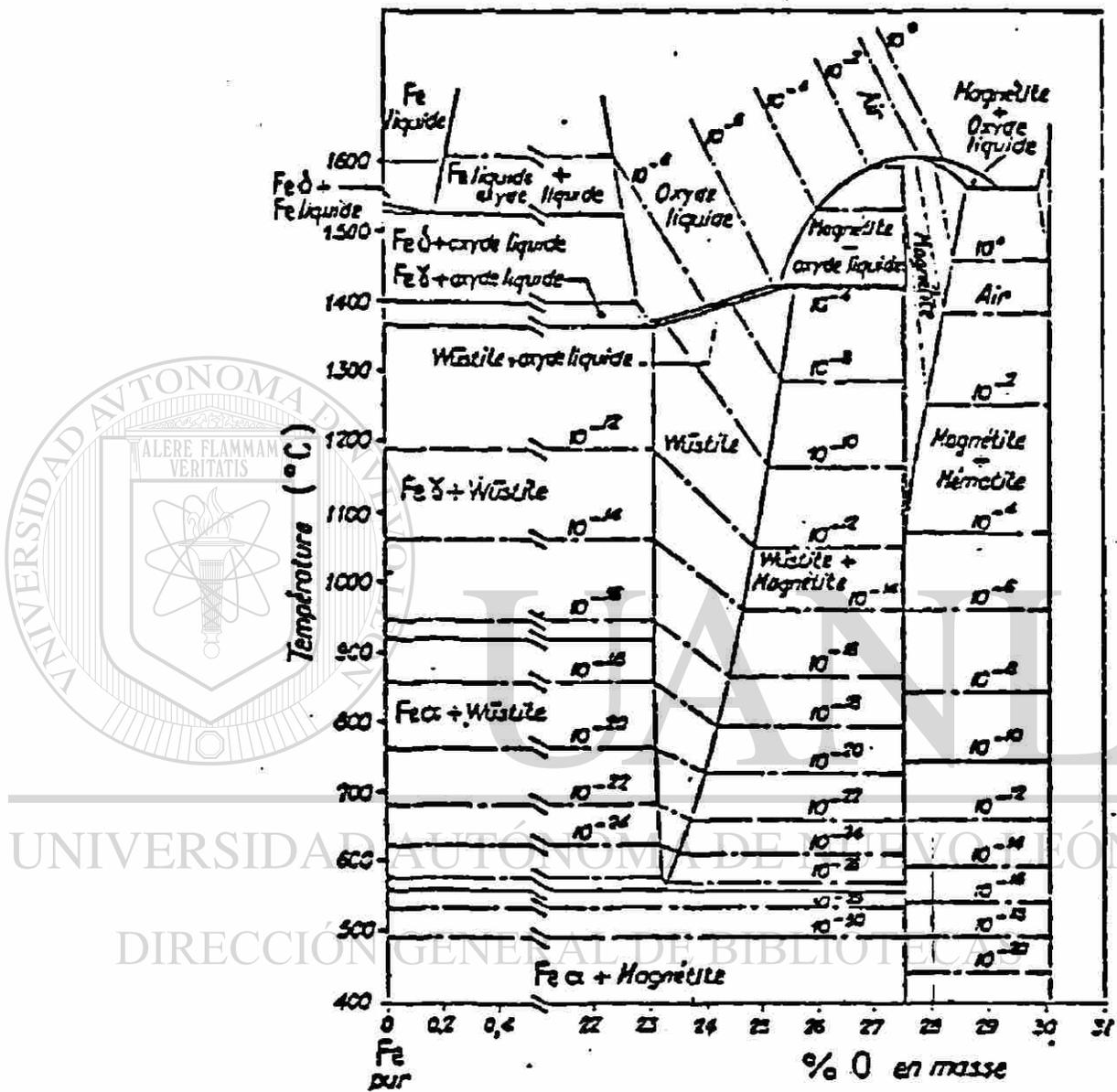


FIGURA 37.- DIAGRAMA DE FASE Fe - O (REF. 21).

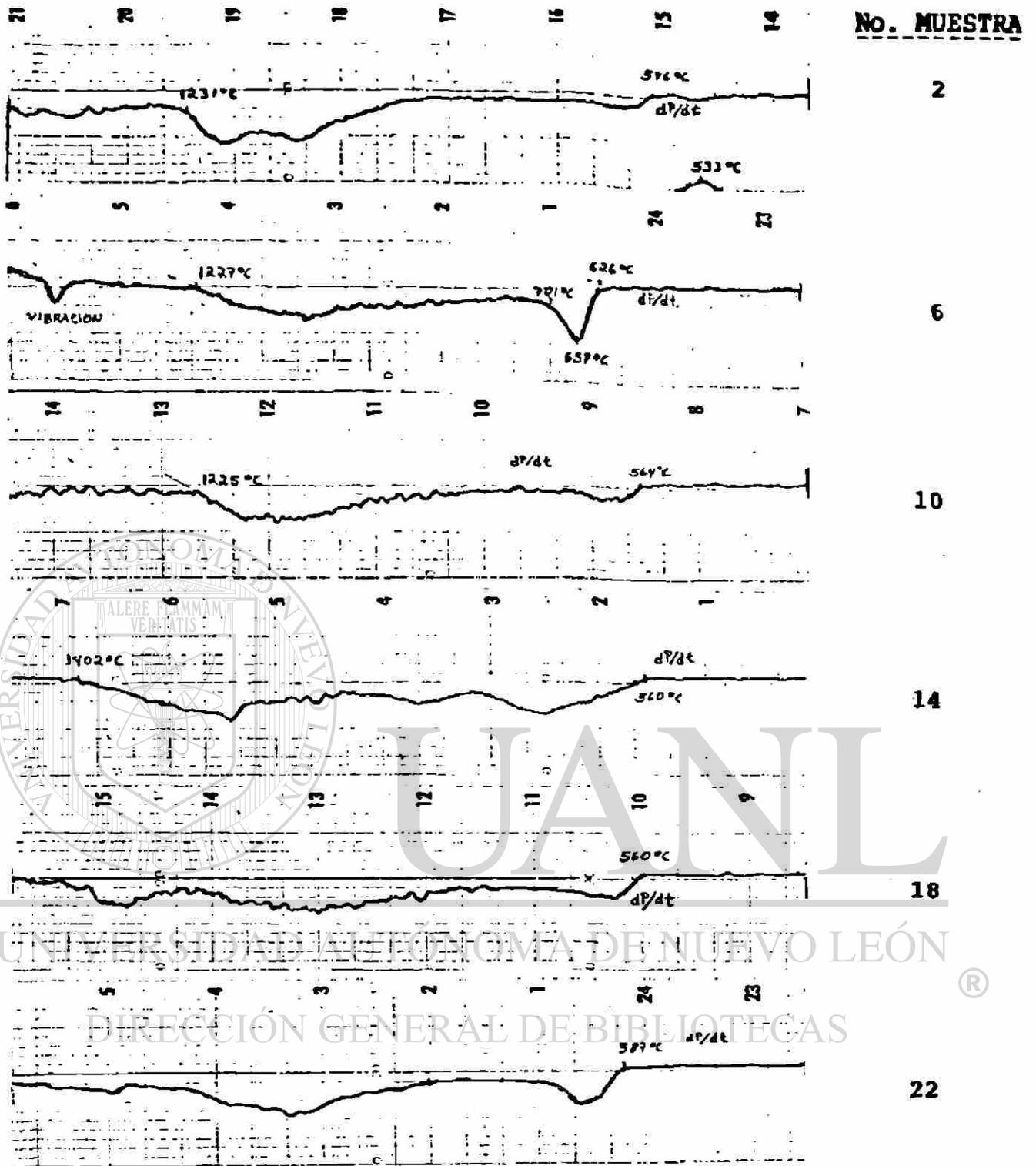


FIGURA 38.- Perfiles de Velocidad de Cambio de peso de Muestras con alta Metalización y alto Carbón

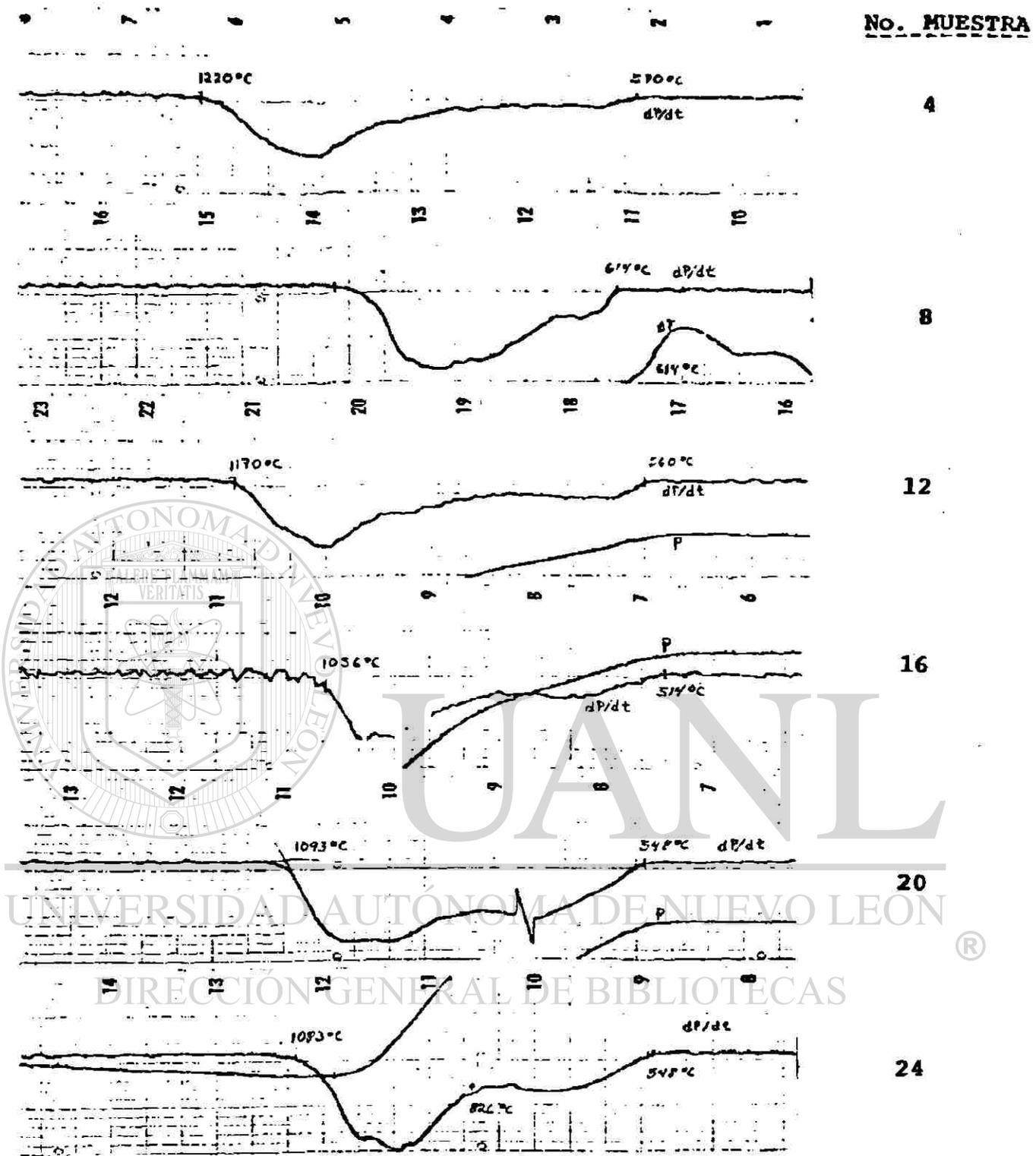
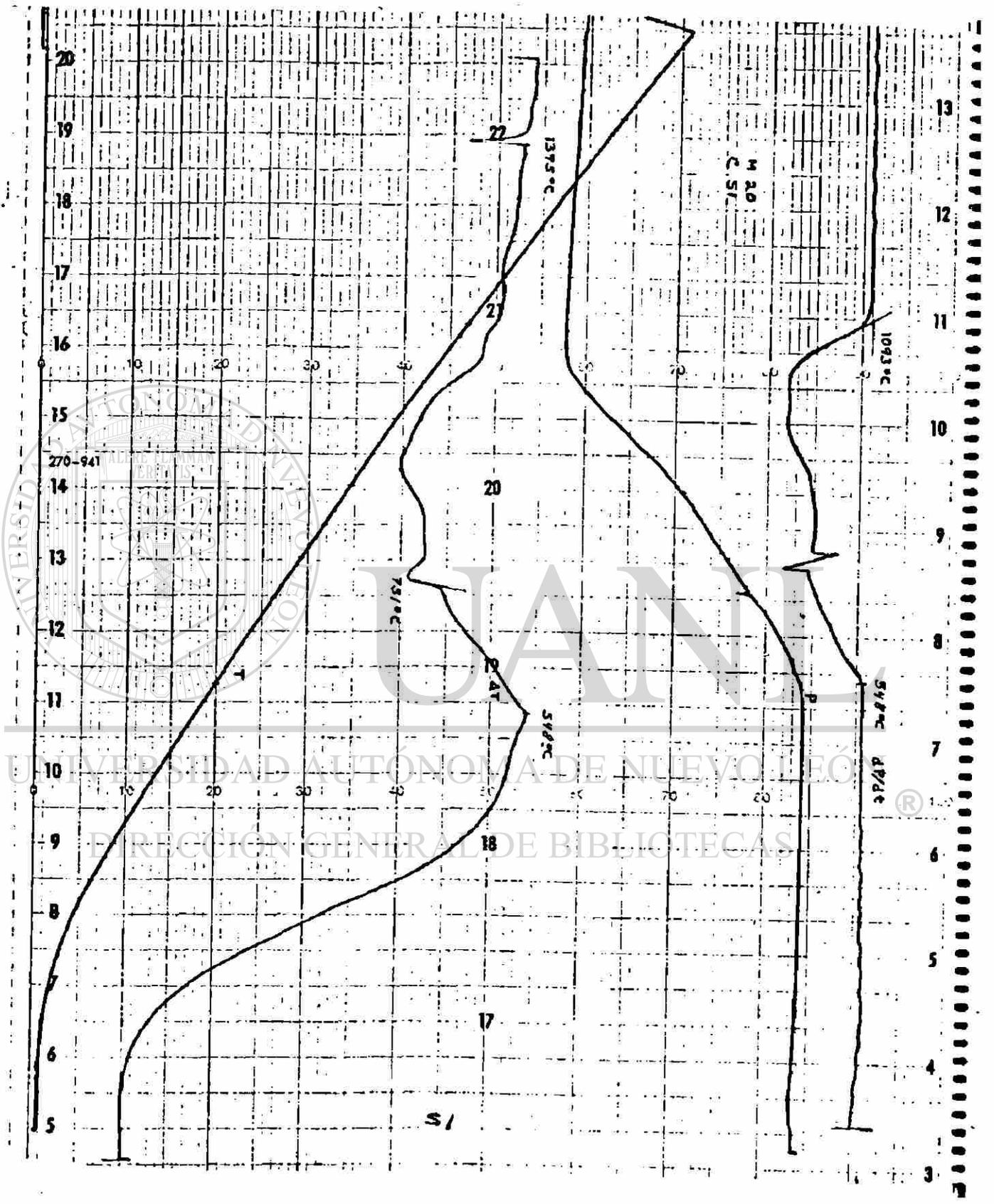


FIGURA 39.- Perfiles de Velocidad de Cambio de peso de Muestras con baja Metalización y alto Carbón.

FIGURA 40 .- Comparación de las líneas de DT y dp/dt de la muestra 20.



C-Fe (Carbone-Fer).

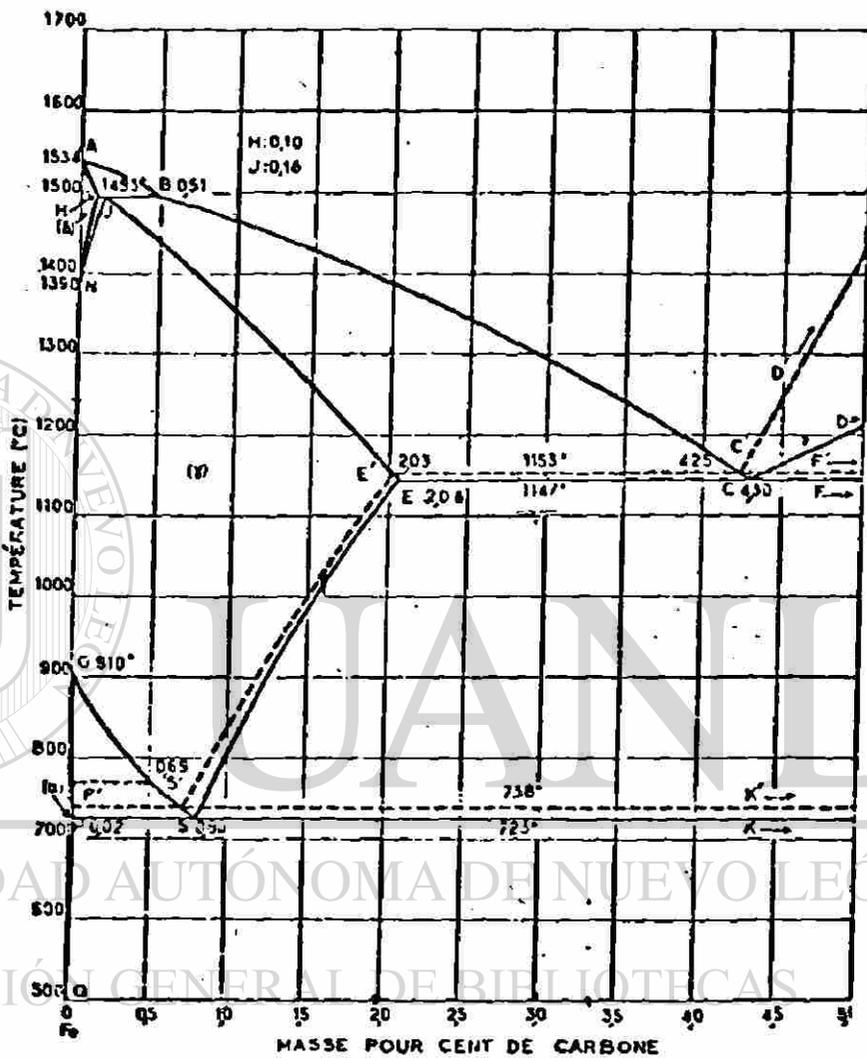


FIGURA 41.- DIARAMA DE FASES Fe - Fe₃C (REF. 21).

CaO-FeO-SiO₂

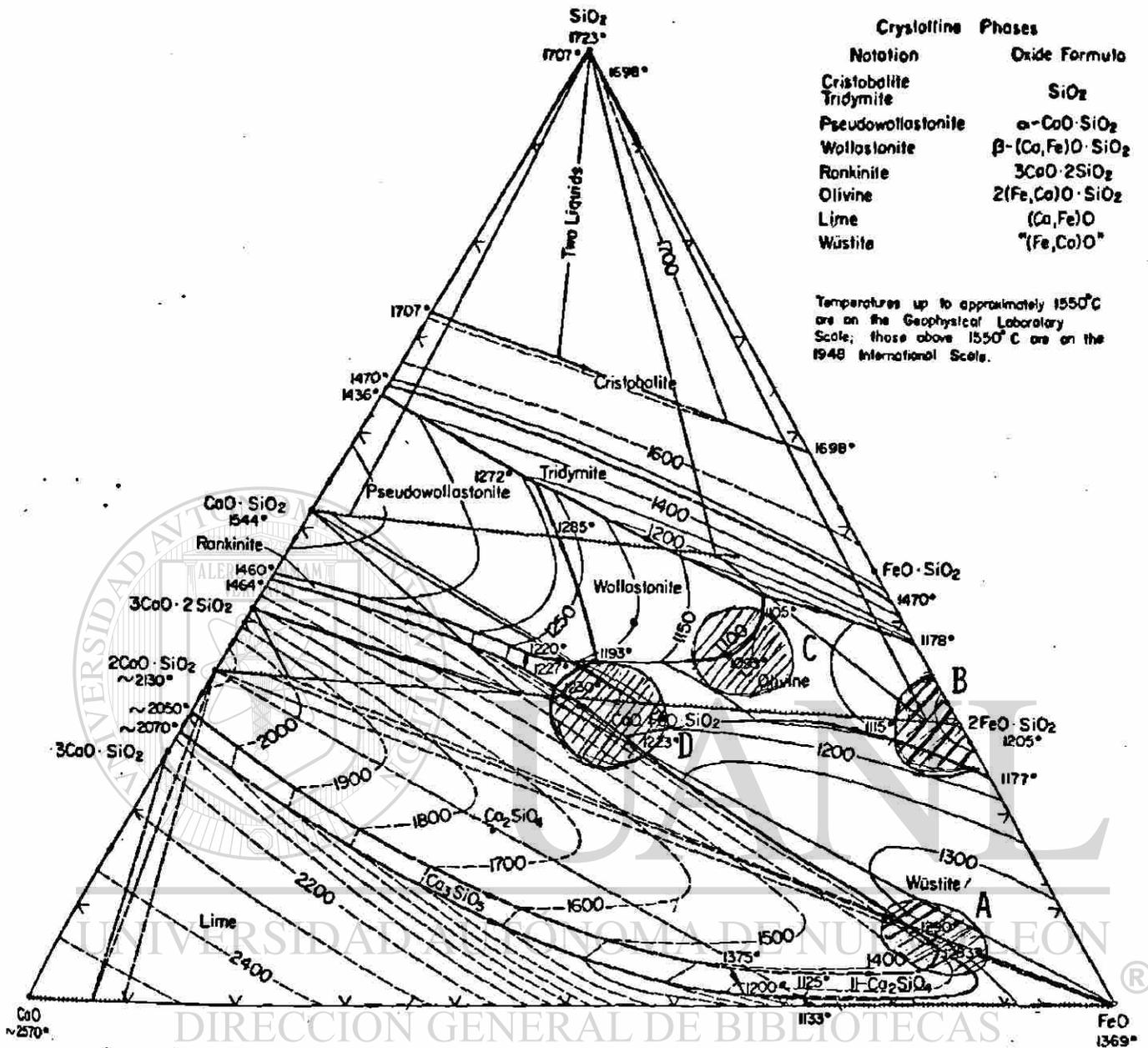
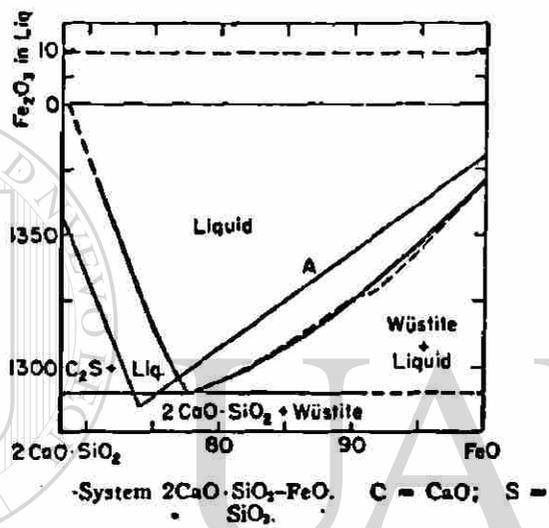
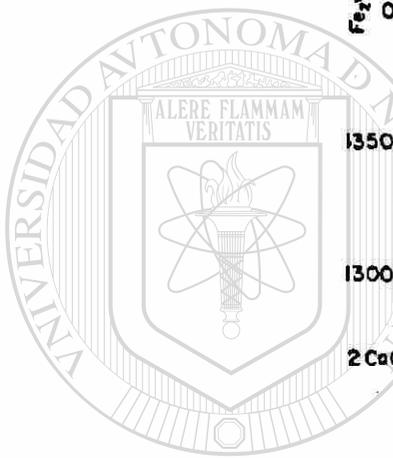


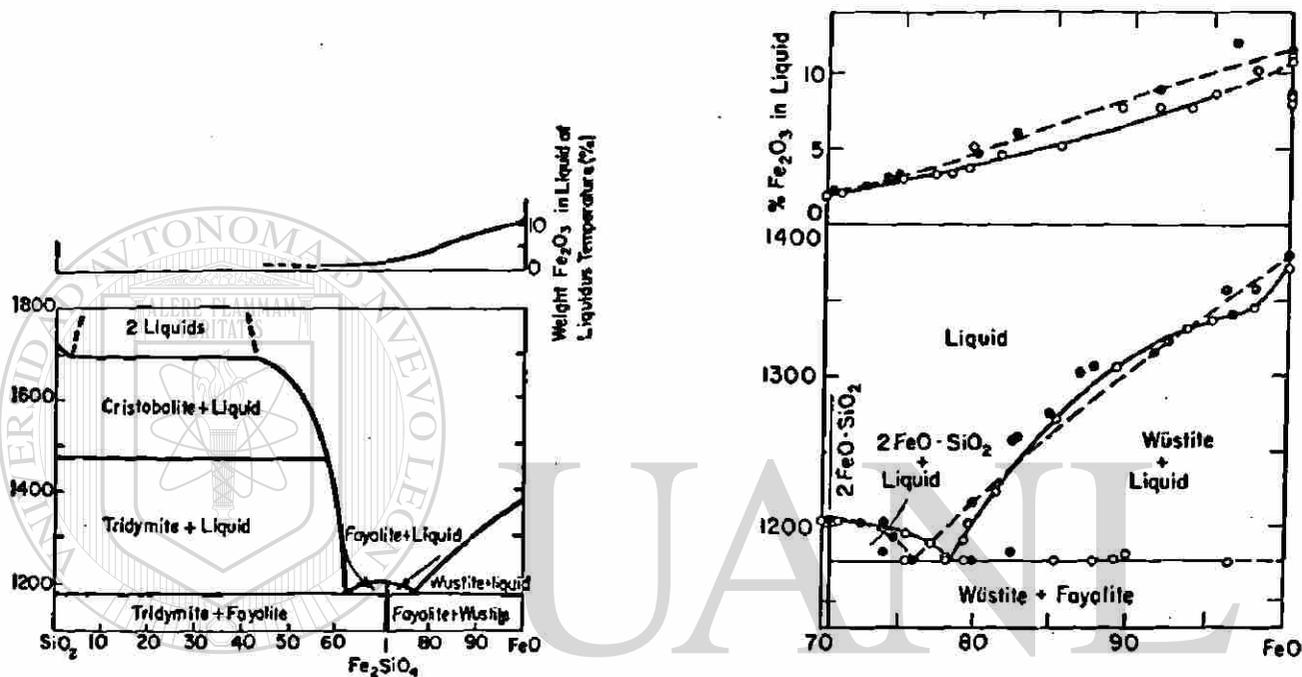
FIGURA 42.- DIAGRAMA DE FASES FeO - CaO - SiO₂. LAS ZONAS SOMBRADAS CORRESPONDEN A LAS SIGUIENTES FASES (REF. 20) :

- A) FeO + 2CaO.SiO₂
- B) 2FeO.SiO₂ + (Fe,Ca)O
- C) 2(Fe,Ca)O.SiO₂
- D) CaO, FeO.SiO₂



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

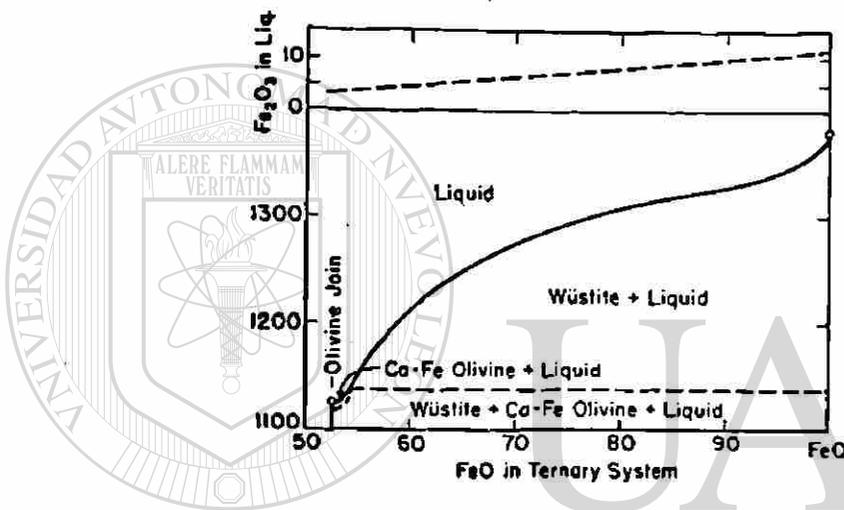
FIGURA 43.- DIAGRAMA BINARIO FeO - 2CaO.SiO₂ (REF. 20).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURA 44.- DIAGRAMA BINARIO FeO - SiO₂ (REF. 20).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURA 45.- SECCION DEL DIAGRAMA CaO - FeO - SiO₂ DE 16% CaO, 53% FeO, 31% SiO₂ A FeO (REF. 20).

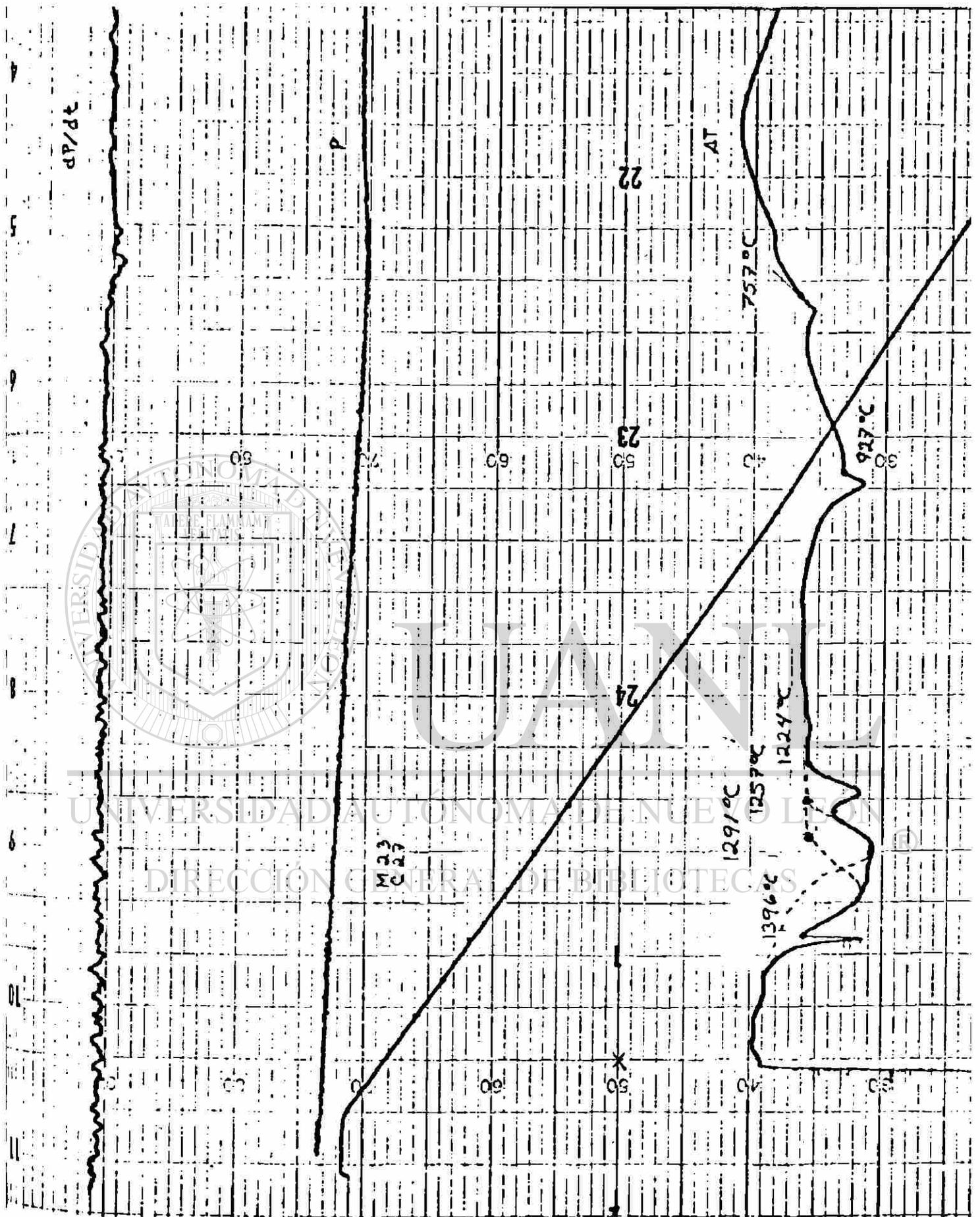


FIGURA 46.- Gráfica de DT de la muestra 23 marcándose las posibles Transformaciones Simultaneas.

FeO-MgO-SiO₂

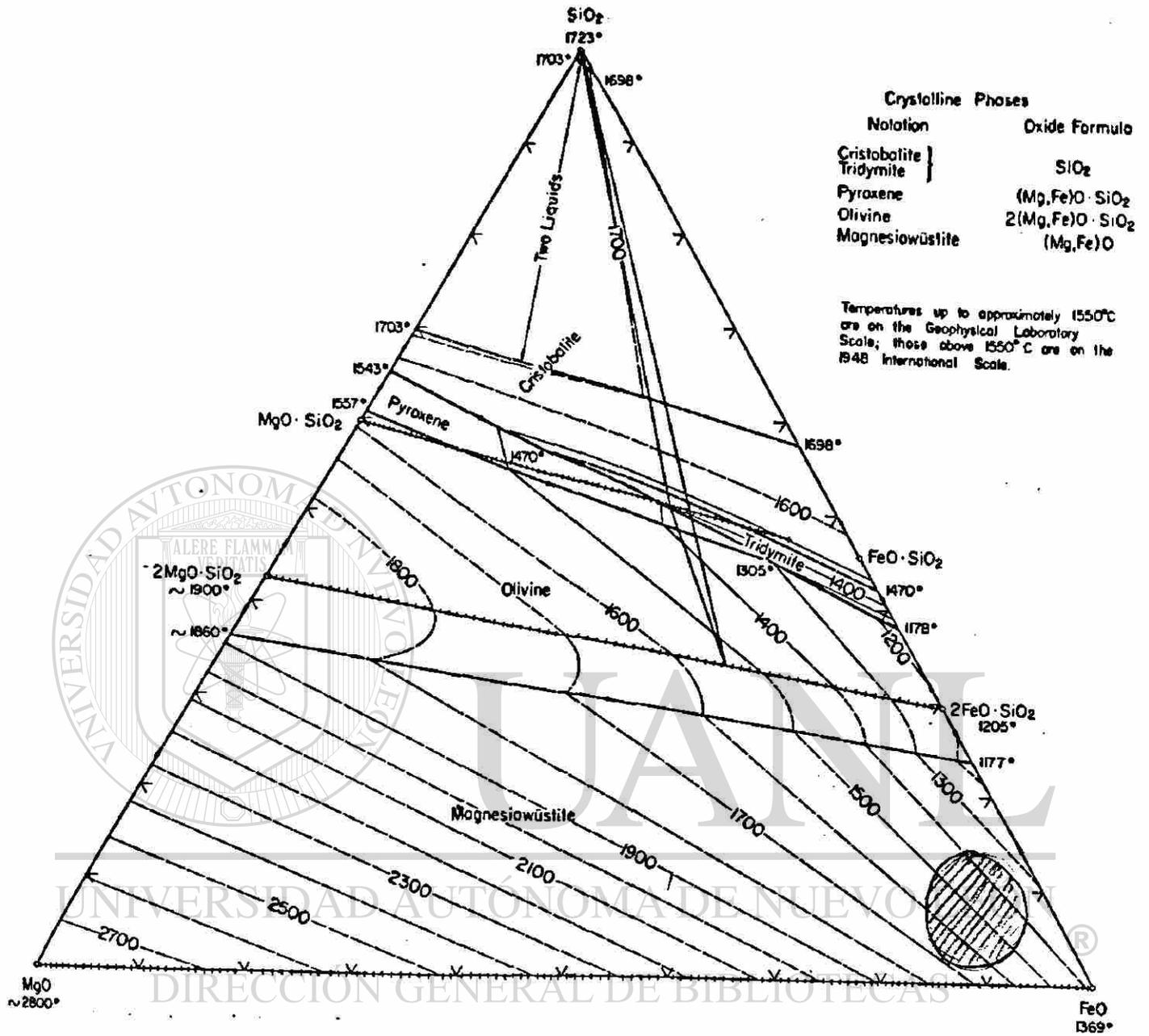


FIGURA 47.- DIAGRAMA DE FASES FeO - SiO₂ - MgO (REF. 20).

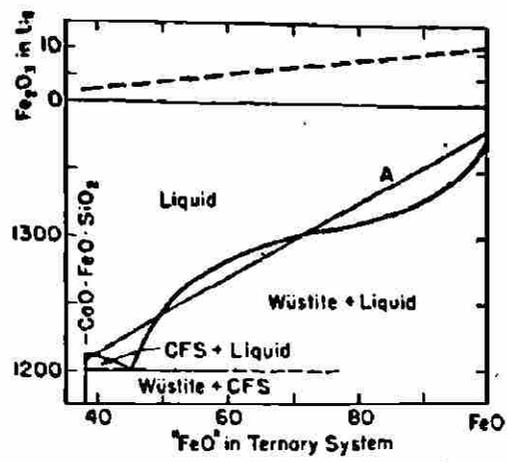


FIGURA 48.- DIAGRAMA BINARIO $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ (REF. 20).

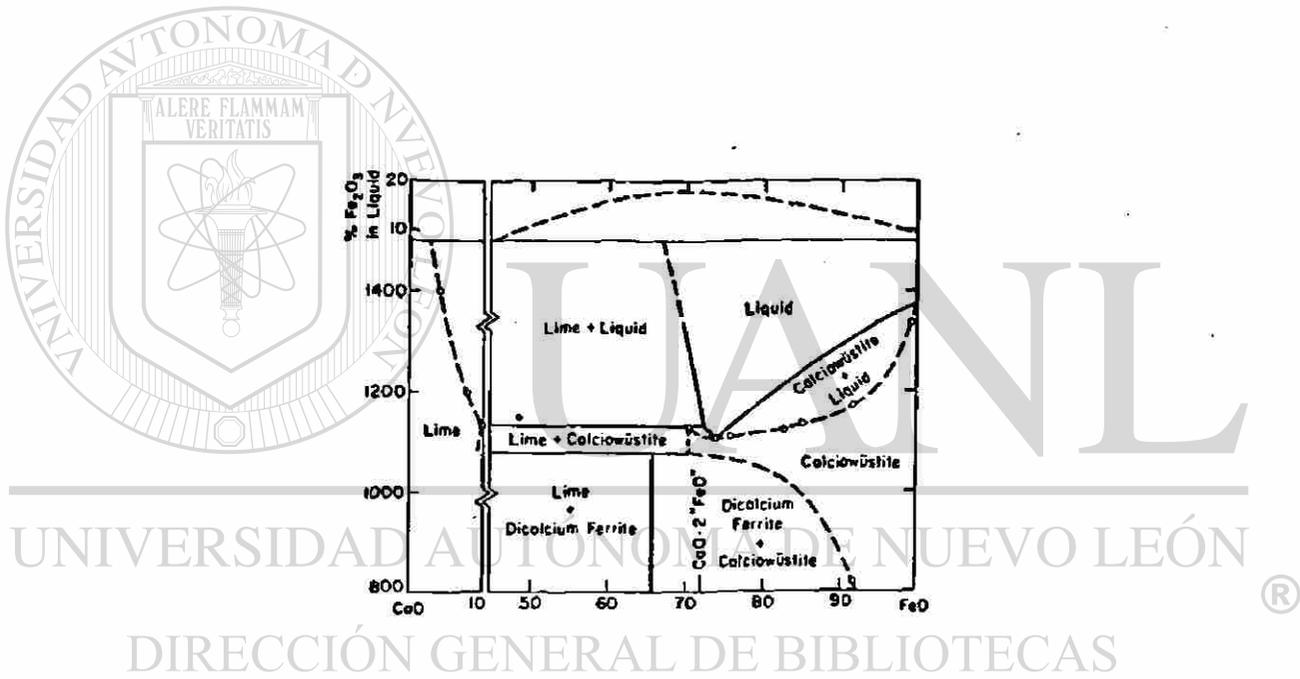


FIGURA 49.- DIAGRAMA BINARIO $\text{CaO} - \text{FeO}$ (REF. 20).

