

Tesis de Posgrado

Estudio analítico del método gasométrico destinado a la determinación de carbono en aleaciones ferrosas

Dubox, Eduardo Jorge

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Dubox, Eduardo Jorge. (1953). Estudio analítico del método gasométrico destinado a la determinación de carbono en aleaciones ferrosas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0782_Dubox.pdf

Cita tipo Chicago:

Dubox, Eduardo Jorge. "Estudio analítico del método gasométrico destinado a la determinación de carbono en aleaciones ferrosas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0782_Dubox.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

U.N.B.A.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Universidad Nacional de Buenos Aires
(Doctorado en Química)

RESUMEN

DE

TESIS

(Eduardo J. Dubox)

Padrino de Tesis: Dr. José M. Bach

Res. Tesis: 78

Buenos Aires

1953

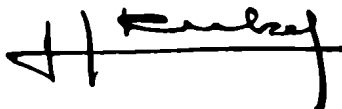
RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES MAS IMPORTANTES DERIVADAS DEL ESTUDIO ANALITICO DEL METODO GASOMETRICO PARA LA DETERMINACION DE CARBONO EN ALEACIONES FERROSAS

- 1) Ensayar cada partida de navetas y cada fundente adquirido.
- 2) El error es función de la masa residual de la combustión, y por tanto, el empleo de navetas usadas es inadmisibile.
- 3) En ningún caso debe trabajarse con temperaturas inferiores a 1050°C y en los casos de ferroleaciones deberá elevarse a no menos de 1250°C.
- 4) La corriente de oxígeno debe ser de 200 ml por minuto.
- 5) Los bulbos de absorción de cierre automático son los mejores..La condición fundamental del cierre de todas sus válvulas está dada por la igualdad $E = P + R$, donde E es el empuje del líquido de absorción, P el peso de la válvula y R la reacción del asiento de la válvula.
- 6) La capacidad de la bureta gasométrica (V_b) debe guardar relación con la capacidad del tubo de combustión (V_t) y con la capacidad del bulbo de absorción (V_a); las condiciones de relación son: $V_b/V_t > 1$ y $V_b/V_a < 1$.
- 7) La velocidad de lavado del gas (dm/dt), dentro de los límites de la experimentación, no influye en el número de lavados.
- 8) Efectuar cuatro lavados del gas contenido en la bureta gasométrica.
- 9) Después del último lavado esperar 30 segundos para efectuar la lectura final L_f .
- 10) La lectura del porcentaje de carbono ($C\%$) debe multiplicarse por un factor de corrección (F) para obtener el dato verdadero ($C\%$). El factor F está definido por la ecuación:

$$F = \frac{(P - h) T_o}{T \cdot P_o}$$

donde P es la presión del día, h la tensión del vapor de agua a T grados, T la temperatura del interior de la bureta gasométrica, T_o la temperatura de referencia y P_o la presión de referencia.

- 11) Asegurarse de la correspondencia biunívoca entre las condiciones de referencia de la bureta gasométrica y de la tabla de factores de corrección.
- 12) La determinación mediante este método no exige más de 10 minutos.
- 13) El error del método se mantiene por debajo de 2%, y puede ser tanto por defecto como por exceso.



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Universidad Nacional de Buenos Aires
(Doctorado en Química)

ESTUDIO ANALITICO DEL
METODO GASOMETRICO
DESTINADO A LA DETERMINACION
DE CARBONO EN ALEACIONES FERROSAS

(Eduardo J. Dubox)

Padrino de Tesis: Dr. José M. Bach

TESIS: 780

Buenos Aires

1953

Dedico esta tesis al
Doctor Reinaldo Vanossi

AGRADECIMIENTO

Agradezco al Doctor José M.
Bach la dirección de este
trabajo y sus valiosos consejos.

P A R T E P R I M E R A

INTRODUCCION

A) Generalidades.-

La influencia del carbono en las aleaciones ferrosas (aceros, fundiciones y ferrosaleaciones) es de fundamental importancia.

La resistencia a la tracción, el límite de fluencia, la dureza, el alargamiento, la estricción, la resistencia al choque, la conductividad térmica, la resistencia eléctrica, la permeabilidad magnética, la inducción magnética, la fuerza coercitiva, etc. son magnitudes que resultan función de la concentración y estado del carbono en el material(1). También la fusibilidad de las aleaciones ferrosas depende del título en carbono(2).

De ello deriva la necesidad de fabricar aceros y fundiciones de diversos títulos en carbono. A continuación se indican los límites más frecuentes en el porcentaje de carbono total de algunas aleaciones ferrosas.

Aleación	Carbono porcentual total
Aceros simples	0,05 a 1,50
Aceros para magnetos	0,40 a 1,20
Aceros al manganeso	0,15 a 0,50
Aceros al níquel	0,15 a 0,80
Aceros al cromo	0,15 a 1,10
Aceros al molibdeno	0,10 a 0,80
Aceros al columbio	0,06 a 0,15
Aceros al tungsteno	0,25 a 1,40
Aceros al cromo-níquel	0,08 a 0,60
Aceros al cromo-vanadio	0,10 a 1,00
Aceros al silicio-manganeso	0,50 a 0,70
Fundición blanca	2,50 a 4,25
Fundición gris	2,50 a 4,25
Fundición maleable	1,70 a 3,00
Ferromanganeso común	4,00 a 8,00
Ferromanganeso de bajo carbono	0,75 a 1,50
Ferromolibdeno	0,50 a 2,00
Ferrotitanio	0,50 a 7,50
Ferrocolumbio	0,40 aprox.
Ferrotungsteno	1,00 aprox.

El carbono de las aleaciones ferrosas, proviene de las materias primas o de los productos agregados de ex profeso para carburar el baño y conferirle así determinadas propiedades al acero. Casi todas las materias primas usadas en la elaboración de los aceros y fundiciones contienen carbono. Los arrabios los contienen como consecuencia de la reducción del mineral de hierro con carbón; las chatarras contienen carbono porque son desperdicios de diversos tipos de hierro más o menos carburados; las ferroaleaciones destinadas al aporte de elementos aleantes o desoxidantes o usadas asimismo en la carburación, también contienen carbono derivado de la reducción de los minerales.

En las aleaciones ferrosas el carbono se puede presentar en dos formas perfectamente definibles: a) carbono elemental y b) carbono combinado. El primero a su vez puede ser cristalizado (grafito) y amorfo (carbono de recocido). El carbono combinado, por su parte, puede encontrarse como carburo en solución (carbono de temple) y como carburo libre (cementita u otros carburos en caso de tratarse de aceros aleados); en este último caso, junto a la cementita (CFe_3) aparecen diversos carburos(3). Así, con el cromo el carbono da C_2Cr_3 , C_3Cr_7 , C_6Cr_{23} , CCr_3 , 3CFe_3 , etc.; con el vanadio CV y C_3V_4 ; con el molibdeno CMo , CMo_2 y CMo.CFe_3 ; con el tungsteno CW y 2CW.CFe_3 ; con el columbio CNb ; con el circonio CZr ; con el tántalo CTa ; etc.

Estos estados del carbono pueden ser caracterizados. Así, el carbono elemental es insoluble en ácido nítrico diluido al medio, en tanto que el combinado se disuelve; por otra parte, el ácido sulfúrico o clorhídrico, fríos y diluidos, precipitan el carbono de los carburos libres y eliminan en forma de hidrocarburos el carbono de los carburos en solución (carbono de temple).

La determinación de carbono en aleaciones ferrosas puede hacerse mediante diversos procedimientos, los que serán clasificados como sigue:

- a) Métodos que miden una propiedad magnética que resulta función del contenido en carbono del material (métodos magnéticos).
- b) Métodos fundados en la medición de la superficie microcristalina (métodos micrográficos).
- c) Métodos que miden el color de la solución resultante del ataque nítrico del acero (métodos colorimétricos).
- d) Métodos que miden la intensidad de algunas rayas espectrales emitidas por el material excitado (métodos espectrográficos).
- e) Métodos que miden la radioactividad de un elemento proveniente de la trasmitación del carbono (métodos de desintegración nuclear).
- f) Métodos basados en la observación de las chispas arrancadas al acero por frotamiento (ensayos a la chispa).
- g) Métodos fundados en la determinación de la dureza del material (métodos mecánicos).
- h) Métodos que miden la resistencia eléctrica del material (métodos eléctricos).
- i) Métodos que miden el anhídrido carbónico generado en la oxidación de la aleación (métodos químicos).

El procedimiento eléctrico ideado por Enlund y estudiado detenidamente por Kerrman en 1924 consiste en medir la resistencia eléctrica de una barrita de acero; de esta medición se deduce el contenido en carbono mediante un gráfico de calibración confeccionado previamente con muestras standard.

Los métodos magnéticos se basan en la medición de una propiedad magné-

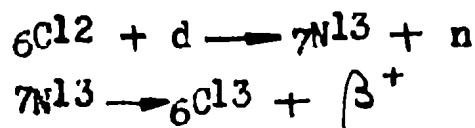
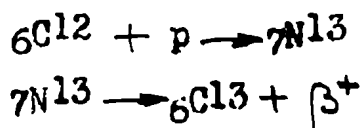
tica (fuerza coercitiva, permeabilidad e inducción magnética), cuyo valor e función del título en carbono. Tuvo su origen en un trabajo de Scoresby en 1839, pero recién en 1924, con la construcción del carbómetro de Malmberg y Hoelstrom tuvo aplicación técnica. A Eddy(4)(5) se debe un estudio minucioso de este aparato. Finalmente Clark y Work, en estos últimos años, han perfeccionado un nuevo aparato(6).

El método colorimétrico concebido por Eggertz en 1862(7) consiste en atacar la muestra con ácido nítrico diluido para solubilizar los carburos libres y comparar el color de la solución con el producido con soluciones de muestras patrones.

Los procedimientos micrográficos, cuyas bases descansan en los trabajos de Osmond (1894), y, más recientemente estudiado por Portevin(8), se fundan en la comparación de la fotomicrografía del material en cuestión con fotomicrografías de standard o en mediciones planimétricas de las zonas perlíticas.

Los métodos espectrográficos miden la intensidad de algunas de las líneas espectrales emitidas por el carbono. Blank y Sventietky(9) usan la línea CII 4267 A en tanto que Emery y Booth(10) trabajan con la línea 2296,82 A del espectro CIII.

El método radioactivo, debido a Ardenne y Bernhard(11) es un método esencialmente de desintegración nuclear; consiste en transformar los átomos de ${}^6\text{Cl}^{12}$ en átomos de ${}^7\text{N}^{13}$ por bombardeo de la muestra con un haz de protones o deuterones. Luego, midiendo la radioactividad de los átomos de ${}^7\text{N}^{13}$ se puede deducir la cantidad de carbono contenida en la muestra. El calibrado del aparato, según los autores, puede hacerse con una muestra patrón de carburo de silicio. El proceso puede formularse en las siguientes ecuaciones:



La medición de las partículas β^+ desprendidas del nitrógeno radioactivo se hace con los contadores usuales.

El ensayo de la chispa se funda en la observación de las formas que adquieren las chispas arrancadas del acero por frotamiento con una rueda de carborundum. En esta forma puede verse saltar un haz de chispas más o menos ramificado, cuya complejidad en la ramificación es aproximadamente función del título en carbono. Tarazov(12) aconseja usar una piedra de esmeril pequeña (3 o 4 centímetros de diámetro) con una velocidad de giro de unas 1200 r.p.m. Este método es útil para identificar rápidamente diversos tipos de aceros accidentalmente mezclados; pero como bien dicen Hildorf y de Collan(13) no es un procedimiento destinado a substituir a ningún método químico.

El método basado en la determinación de la dureza, según la idea de Clark y Kowall(14) consiste en determinar la dureza del acero y de ello deducir el título en carbono. Desde ya, este procedimiento sólo tiene aplicación en aceros normalizados, de bajo manganeso y silicio.

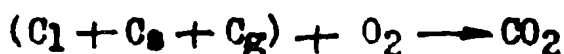
De todos estos conjuntos de métodos, sólo se hará un esbozo general de los procedimientos químicos para poder entrar directamente al método gasométrico, involucrado en ellos.

Todos los métodos químicos destinados a la determinación de carbono en aleaciones ferrosas se fundan en la oxidación del carbono de la muestra y posterior medición del anhídrido carbónico formado.

La oxidación del carbono del material puede hacerse directamente sobre la muestra metálica o sobre el carbono elemental separado por filtración, después del ataque de la aleación con reactivos adecuados. Esta última alternativa está ya fuera de uso.

La práctica de la oxidación, sea sobre la muestra metálica o sobre el residuo grafitico, se logra siguiendo dos caminos: a) por combustión en atmósfera de oxígeno y b) por vía húmeda con reactivos oxidantes.

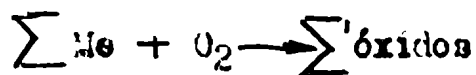
Cuando la oxidación se hace por combustión el carbono en todas sus formas (carburo libre, carburo en solución y carbono grafitico y de recocido), pasa a anhídrido carbónico:



En cambio, cuando la oxidación se hace por vía húmeda, junto al anhídrido carbónico se genera algo de óxido de carbono y diversos hidrocarburos, por lo cual es necesario completarse posteriormente, haciendo pasar la corriente gaseosa a través de óxido de cobre caliente.

Selmi creó que también en la combustión se forma algo de óxido de carbono y Levy, en 1913, objetó la exactitud de todos los métodos de oxidación, fundado en que el óxido de carbono y el anhídrido carbónico ocluidos en la aleación afectan el dato final dando errores por exceso.

Los elementos metálicos en la combustión en corriente de oxígeno forman óxidos (óxido férrico, óxido de manganeso, óxido crómico, etc.):



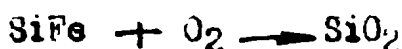
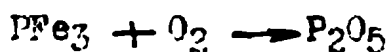
En cambio, en la oxidación por vía húmeda generan sales.

El azufre de los sulfuros presentes (sulfuro de manganeso y sulfuro de hierro), en los métodos de combustión se quema dando anhídrido sulfuroso y algo de anhídrido sulfúrico:



Por su parte, en la oxidación por vía húmeda, el azufre pasa a anhídrido sulfúrico y queda en solución como ácido sulfúrico.

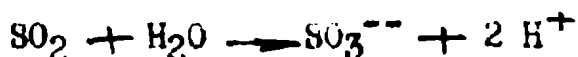
El fósforo y el silicio, al estado de fosfuro y siliciuro de hierro, cualquiera sea el camino seguido en la oxidación, dan anhídrido fosfórico y anhídrido silícico:



Oxidando en corriente de oxígeno, la sílice con casi la totalidad de los óxidos queda en la navecilla de combustión; sólo una pequeña parte de los óxidos es arrastrada por la corriente gaseosa proveniente del tren de combustión. Ella es fijada posteriormente haciendola pasar por un tubito lleno de lana de vidrio.

El anhídrido sulfuroso es totalmente arrastrado por la corriente de gas, afectando el dato final de un error por exceso; sobre tal hecho Kropf, en 1915, fué quien primero llamó la atención.

Para retenerlo se lo fija en ácido sulfúrico, saturado de ácido dicrómico; en estas condiciones el anhídrido sulfuroso pasa a ion sulfato y es retenido en solución:



En esta solución también queda el anhídrido fosfórico como ácido fosfórico, con lo cual se termina de purificar la corriente de anhídrido carbónico.

fundados en todos los conocimientos precedentes se han ideado diversos métodos, cuyo estado se hará a continuación.

Nolly(15) oxida con oxígeno, iniciando la combustión con un alambre encendido, fijando luego el anhídrido carbónico en álcali y titulando el exceso de éste con ácido.

Mahler y Goutal queman el acero con oxígeno en una bomba a presión; inician la combustión también con un alambre encendido por el paso de una corriente eléctrica; la medición del anhídrido carbónico generado la hacen fijándolo en álcali y titulando el exceso con ácido.

Fresenius(16) en su tratado de Análisis Químico hace una exposición detallada de los métodos básicos destinados a la determinación de carbono.

El método de Berzelius consiste en disolver la aleación en ácido clorhídrico y cloruro cúprico, luego solubilizar el cobre precipitado con ácido clorhídrico, filtrar el residuo carbonoso y quemarlo en un horno de combustión recibiendo el anhídrido carbónico en un bilbo tarado conteniendo solución alcalina y pesando luego el nuevo sistema.

Weyl y también Peignemann propusieron disolver el material eléctricamente usando la muestra como ánodo y quemar luego el residuo carbonoso en un horno; el anhídrido carbónico generado se determina por pesada fijándolo en álcali.

Fresenius y Wöhler efectuaban la disolución de la muestra en corriente de cloro y volatilización del cloruro férrico generado; luego quemaban en horno el carbono residual; el anhídrido carbónico también lo determinaban por fijación en álcali y gravimetría ulterior.

Regnault y Rose desarrollaron técnicas por las que quemaban directamente la aleación en corriente de oxígeno, determinando el anhídrido carbónico por gravimetría, método mejorado y adoptado hoy como el método más exacto.

Más recientemente, Vaughan y Whalley(17) describieron un proceso análogo pero en escala microquímica.

Turnielif, Peters, Lykken y Tummeler(18), Hale y Muehlberg(19) y Holtbaus(20) propusieron instalaciones para determinar simultáneamente carbono-hidrógeno y carbono-azufre, respectivamente.

Campredon(21) adoptó el método de Wiborg, oxidando el residuo carbonoso proveniente del ataque del material con mezcla sulfocrómica y midiendo el volumen de anhídrido carbónico en un gasómetro y dando así origen al método gasométrico.

Mars(22), Wirtz y otros proceden análogamente, pero queman directamente la aleación en un horno eléctrico; este procedimiento perfeccionado en la actualidad, constituye el método gasométrico moderno.

Cain(23) quema la muestra y fija el anhídrido carbónico en hidróxido de bario, pesando el carbonato de bario formado, después de lavarlo y calcinarlo, o disolviéndolo en ácido y titulando el exceso.

Dejeanne procede análogamente, salvo que luego de separar el carbonato de bario, precipita, en una parte alícuota del hidróxido de bario excedente, el bario como sulfato, que filtra lava calcina y pesa.

Cain y Maxwell(24) describieron un método fundado en la combustión de la muestra y fijación del anhídrido carbónico; la medición la hacen determinando la conductividad eléctrica del nuevo sistema.

Brady quema la aleación recibiendo el anhídrido carbónico en solución

de hidróxido de bario y titulando el exceso de bario con ácido.

Corleis(25), siguiendo la idea primitiva de los hermanos Rogers, ataca la muestra con mezcla sulfocrómica, recibiendo el anhídrido carbónico en álcali y luego lo determina por pesada.

Yensen(26) condensa en aire líquido el anhídrido carbónico, lo gasifica y mide la presión que ejerce un determinado volumen.

De todos estos procedimientos de caracter eminentemente químico, aquí sólo se estudiará detalladamente el gasométrico, adoptado hoy en muchos laboratorios por ser el de aplicación más general, por su mayor rapidez (unos diez minutos) y por ser suficientemente preciso y exacto para las exigencias de la industria siderúrgica.

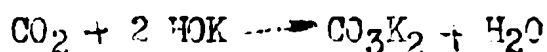
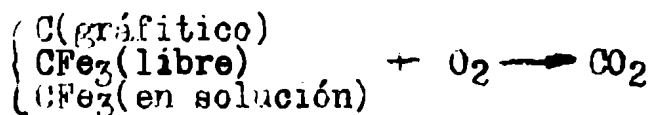
B) Antecedentes históricos.-

El procedimiento gasométrico es usado en algunas partes de Europa desde hace tiempo(27). En Alemania su empleo ha sido indicado entre otros por Medicus(28) y por Aulich(29). En Francia fué aconsejado en 1927 por la Communauté Arbed Terres Rouges(30) y por la Asociación de Normas Francesas(31). En Italia ha sido adoptado por la Comisión de Unificación de Métodos y por diversos analistas(32); no así en Inglaterra donde la British Standard Institution recomienda todavía el método gravimétrico. En Estados Unidos, la American Society for Testing Materials no lo ha adoptado aun, pero no obstante eso ya ha sido introducido en los laboratorios de la industria americana(33). En la Argentina se emplea desde algunos años atrás(34) y en 1949 fué incluido en las prescripciones oficiales del Instituto de Racionalización de Materiales(35).

La idea en lo que a la medición del anhídrido carbónico se refiere se debe a Wiborg y data desde 1887; en 1888 von Reiss estudió detalladamente el procedimiento, tema sobre el cual también se ocuparon Lunge y Marchlewski en 1893(36), Donath y Erlenhofer en 1897 y Colonna y otros en este siglo. A Mars(22) se debe la introducción del horno eléctrico para quemar directamente la muestra metálica en corriente de oxígeno. Finalmente a la casa Ströhlein & Co. de Düsseldorf en 1907 le cupo el mérito de construir el primer bulbo de absorción provisto de válvulas de cierre automático(37). Burkardt en 1915, Piva y Salvedeo en 1919(38) y Alexandrow en 1935 estudiaron con cierto detenimiento el procedimiento gasométrico.

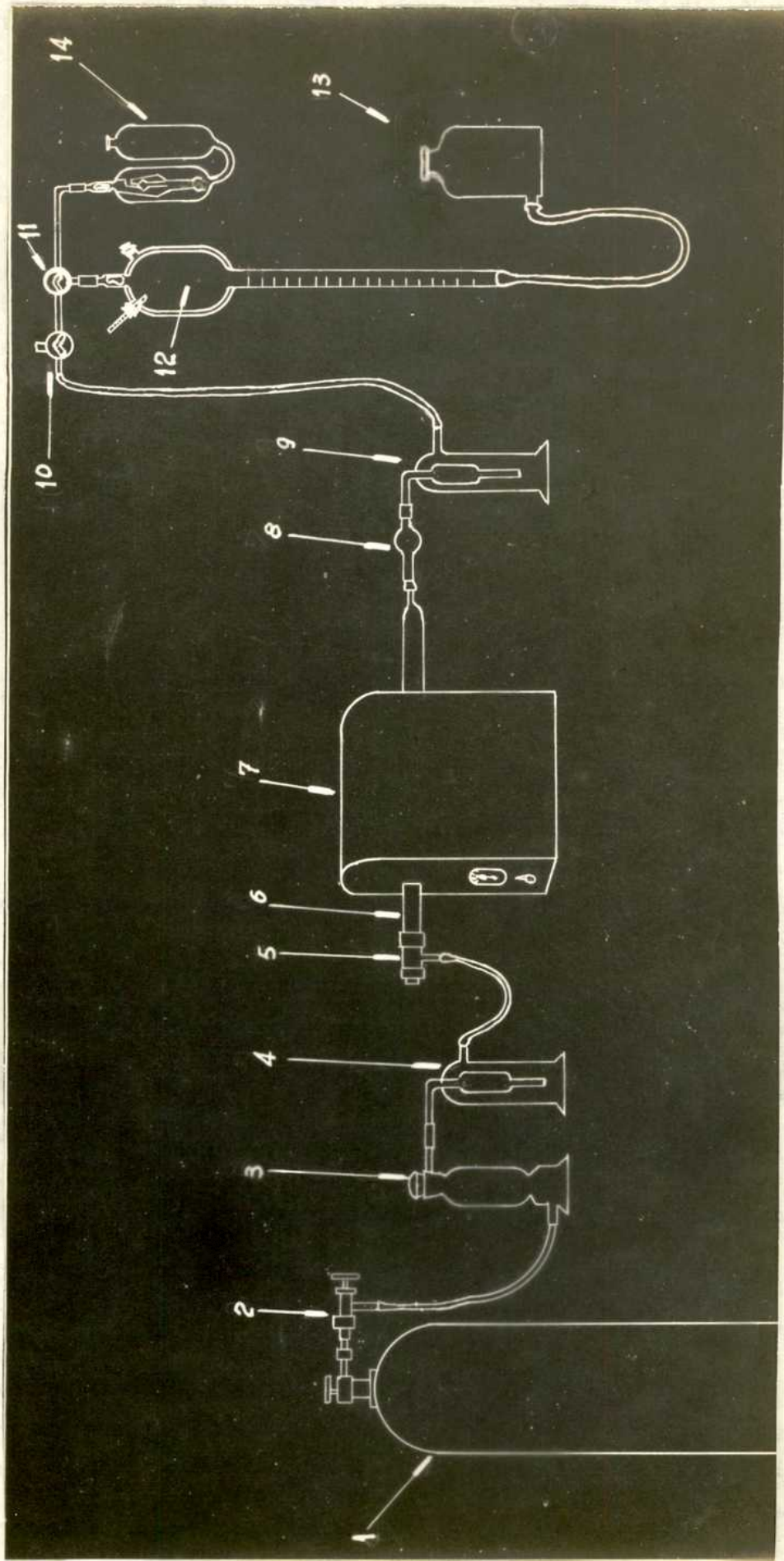
C) Principio del método.-

Se quema la muestra metálica en corriente de oxígeno, recibiendo el anhídrido carbónico junto con el oxígeno excedente en una bureta gasométrica, donde se mide el volumen de la mezcla gaseosa; luego se la hace burbujear en una solución de hidróxido de potasio para fijar el anhídrido carbónico y de nuevo se vuelve el gas restante a la bureta; allí se hace una nueva lectura obteniéndose por diferencia con la primera el volumen de anhídrido carbónico.



D) Aparatos y reactivos.-

Todas las instalaciones consisten esencialmente en lo mismo(Fig.1). Un cilindro de oxígeno (1) destinado a suministrar el comburente necesario para la combustión, una válvula de reducción (2) para reducir y controlar la corriente de oxígeno, un frasco lavador (3) conteniendo asbesto sodado



con el objeto de absorber los vestigios de anhídrido carbónico que pudiera contener el oxígeno, un conector (5) que sirva para hacerla conexión al tubo de combustión (6), por donde se introduce la navicilla cargada con la muestra y el fundente, un horno eléctrico (7) provisto de reóstato para controlar la corriente eléctrica y de pirómetro para medir la temperatura, un filtro de lana de vidrio (8) destinado a retener las partículas de óxidos que pudiera arrastrar la corriente gaseosa proveniente del tubo de combustión, un frasco lavador (9) conteniendo solución de ácido sulfúrico al 20 % saturada de ácido dicrómico para fijar el anhídrido sulfuroso generado en la combustión del azufre de la muestra, una llave de tres vías (10) que sirve para comunicar la bureta gasométrica con el exterior o con el tren de combustión, una segunda llave de tres vías (11) cuyo objeto es comunicar la bureta con la rama izquierda (tren de combustión) o con la rama derecha (bulbos de absorción), una bureta gasométrica (12) provista de camisa de agua para mantener constante la temperatura y de un termómetro para medir la temperatura del gas contenido en la bureta, un frasco névelador (13) conteniendo como líquido de cierre ácido sulfúrico al 5 % coloreado con unas gotas de heliantina para facilitar las lecturas y un bulbo de absorción (14) conteniendo solución de hidróxido de potasio al 40 % cuya finalidad es absorber el anhídrido carbónico generado en la combustión.

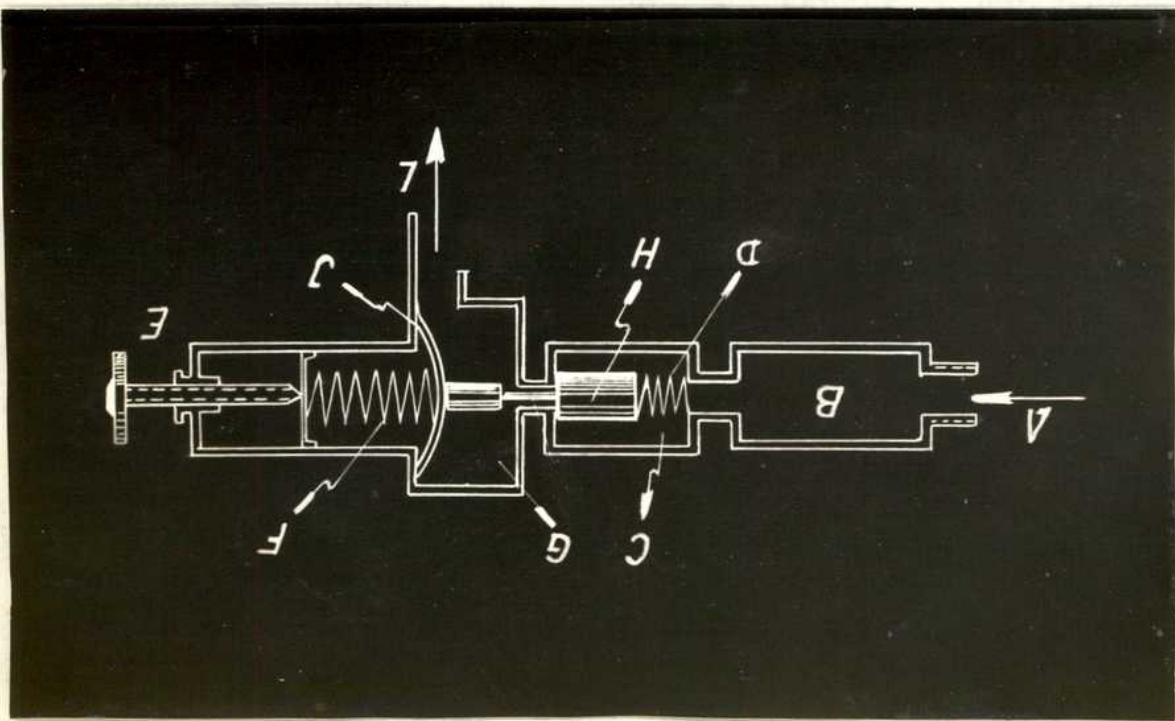
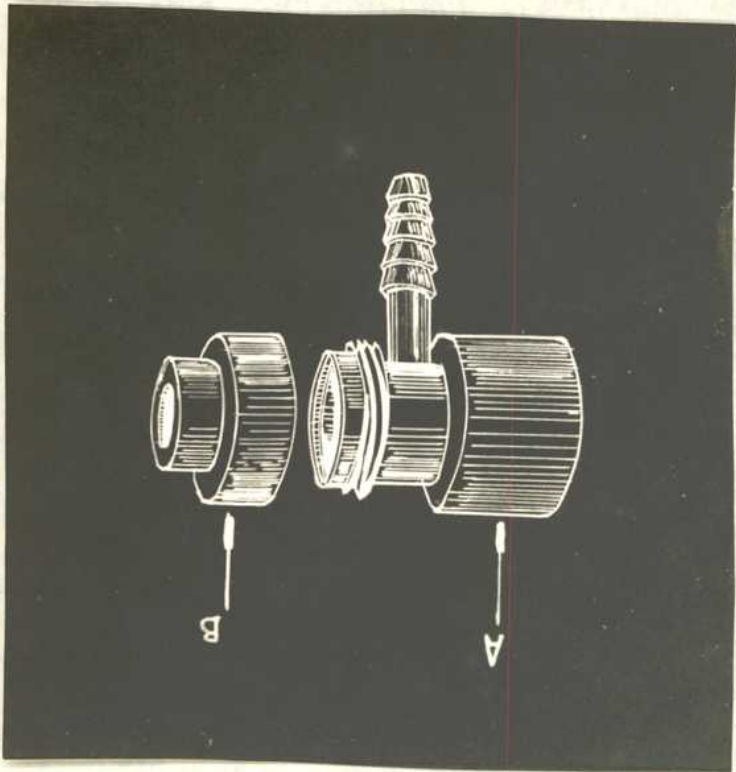
En el comercio pueden adquirirse aparatos que incluyen toda la instalación. Los aparatos construidos por la firma Ströhlein & Co. de Düsseldorf(39) y por la Benton Harbord de Michigan(40) han sido usados durante este trabajo exitosamente.

Algunos aparatos anteponen a la bureta gasométrica un refrigerante de discutible utilidad, ya que la ley de Gay Lussac es exacta para el ámbito de temperaturas en que se verifica la operación, y por lo tanto, la corrección volumétrica a efectuarse posteriormente será igualmente exacta se haya o no refrigerado el gas. Por otra parte, algunos analistas acostumburan a refrigerar también el bulbo de absorción con el objeto de mantener constante la temperatura del gas en la bureta gasométrica antes y después de la absorción del anhídrido carbónico; sin embargo, la experiencia muestra que aun sin refrigeración la temperatura del gas no varía apreciablemente en la bureta.

Algunos aparatos suelen estar provistos de un periscopio o de una esfera de vidrio para poder observar la combustión en el interior del tubo. Ello no resulta indispensable ni mucho menos, puesto que sólo podrá decidirse sobre el resultado de la combustión cuando se haya roto y observado la muestra quemada en la navicilla después de la operación.

La válvula de reducción mostrada esquemáticamente en la fig. 2 está constituida por una rosca (A) por la que se conecta al cilindro de oxígeno. Cuando se abre la llave de cierre del cilindro el gas penetra en la cámara (B) y (C). El gas no puede pasar a la cámara de escape (G) porque se lo impide la válvula (H) que cierra el paso por efecto del resorte (D). Haciendo girar el tornillo (E) en el sentido de avance se empuja el resorte (F) y con él la membrana (J) que a su vez empuja la culata de la válvula (H). Ello hace que la válvula (H) se separe un tanto de su asiento, permitiendo que entre gas en la cámara de escape (G). En estas condiciones el gas llegado a la cámara (G) transmite su presión a la superficie que lo rodea, escapando parcialmente por (L). El exceso de gas presiona sobre la membrana (J), la cual es empujada hacia atrás y junto con ella retrocede la válvula (H), cerrando así el paso. Cuando ha salido todo el exceso de gas de la cámara (G) vuelve a distenderse el resorte (F) empujando la membrana y abriendo de nuevo el paso. De nuevo entra gas y se repite el proceso.

El conector, fig. 3, se compone de dos piezas. Una (A) se inserta en el tubo de combustión asegurándola con yeso mezclado con 2 % de ácido acético. La otra pieza (B) es una tapa con rosca que permite abrir el conector para extraer e introducir la navicilla. El material más indi-



cado para fabricar el conector es el bronce. La rosca debe ser larga y de paso fino. El interior de la tapa debe estar provisto de un asiento de goma gruesa y dura.

En lo que respecta al horno de combustión sólo hay que decir que no obstante la construcción reciente del horno a inducción, en la actualidad siguen usándose los hornos a resistencias. Indudablemente la parte más delicada del horno la constituyen las resistencias eléctricas. Pocas resistencias soportan el trabajo intenso a que se somete un horno de control en la industria siderúrgica. Muy buenos resultados se han obtenido con varillas de carburo de silicio con extremos metalizados como las alemanas "Silita" y las americanas "Globar". Las aleaciones metálicas como el "Karma", el "Megapyr" y el "Kanthal" son de muy inferior rendimiento.

Los elementos calefactores "Globar" son barras cilíndricas de carburo de silicio con extremos metalizados mediante tratamiento con aluminio. El diámetro en general es inferior a 10 mm y su longitud efectiva de calentamiento, que es la zona central del elemento susceptible de calentarse hasta la temperatura máxima, oscila frecuentemente entre 100 y 200 mm. Su resistencia es inferior a 4 ohmios y la corriente usada en el calentamiento, bajo la acción de 50 voltios, es inferior a 15 amperios. Conducen la corriente a bajas y altas temperaturas, pudiendo llegar hasta cerca de 1550°C.

Un factor importantísimo en la duración de las resistencias es la potencia por pulgada cuadrada que carga cada elemento calefactor. Esta magnitud es función de la temperatura que se pretende alcanzar en el horno. El cuadro siguiente relaciona ambos valores.

Temperatura (°C)	W/pulg. ²
870	90
980	90
1090	90
1150	90
1200	80
1260	70
1320	60
1370	50
1430	40

$$P = \frac{W}{t}$$

$$W = R I^2 t$$

Midiendo el diámetro (d) y la longitud efectiva de calentamiento (l) del elemento calefactor, puede calcularse la potencia máxima total:

$$W_{max.} = W_{max.}/pulg.^2 (d.l)$$

Ya que los fabricantes aconsejan no conectar más de dos elementos en serie y puesto que los hornos comúnmente usados requieren dos grupos en paralelos para alcanzar la temperatura óptima de trabajo, puede calcularse el voltaje a aplicar si se conoce la potencia máxima total que se admite y la resistencia (R) de cada elemento calefactor:

$$W_{\max.} = V \cdot I = V^2/R_t$$

$$V = \sqrt{W_{\max.} \cdot R_t}$$

donde R_t se calcula así:

$$1/R_t = \overbrace{1/2R + 1/2R + \dots + 1/2R}^n = n/2R$$

de donde:

$$R_t' = 2R/n$$

Luego:

$$V = \sqrt{W_{\max.} \cdot 2R/n}$$

A partir del voltage (V) y de la resistencia total (R_t) puede deducirse la intensidad de la corriente (I):

$$I = V/R_t$$

y con ella calcular el calor disipado por la instalación en la unidad de tiempo:

$$Q = 0,24 \cdot I^2 \cdot R_t$$

El calor absorbido en la unidad de tiempo por el tubo de combustión será:

$$Q' = Q \cdot K$$

siendo K un coeficiente que depende fundamentalmente de las características del horno.

P A R T E S E G U N D A

ESTUDIO ANALITICO

Vistos en trazos generales los fundamentos del método gasométrico, como así también su ubicación en la clasificación de los procedimientos destinados a la determinación de carbono en aleaciones ferrosas, nos proponemos ahora estudiar las condiciones más favorables de trabajo. Para ello analizaremos los diversos factores siguientes: navecillas y fundentes, temperatura de combustión, corriente de oxígeno, bulbos de absorción, relaciones volumétricas de la bureta gasométrica con el bulbo de absorción y con el tubo de combustión, velocidad de lavado, número de lavados, lectura volumétrica, medición del volumen gaseoso, expresión del dato final, tiempo y error del método.

A) Navecillas y fundentes.

Las navecillas son fabricadas a base de porcelana, platino, níquel, etc. Las más frecuentemente usadas son de porcelana. El tamaño está supeditado al diámetro del tubo de combustión.

Con el objeto de facilitar la combustión del material es costumbre cubrirlo con un fundente adecuado. Con tal fin se usa minio, óxido de cobre, estaño, hierro, etc.

Casi todas las navecillas y casi todos los fundentes, en la calcinación a altas temperaturas, pierden substancias fijables por la solución absorbente. Ello obliga a controlarlos mediante un ensayo en blanco, para poder restar al dato final las pérdidas debidas a ellos. Esto se logra calcinando una navecilla del lote adquirido con el peso de fundente que se ha de usar y procediendo como si fuera una determinación de carbono. Repitiendo esta determinación dos veces más y promediando los datos se tiene conocida la pérdida debida a la navecilla y al fundente.

En general las pérdidas son pequeñas, pero frecuentemente están lejos de ser despreciables. Los ensayos expuestos a continuación incluyen partidas de navecillas y fundentes argentinos y extranjeros. Las pérdidas leídas en la bureta gasométrica, correspondientes a una navecilla y a 1 g de fundente, son expresadas como carbono porcentual.

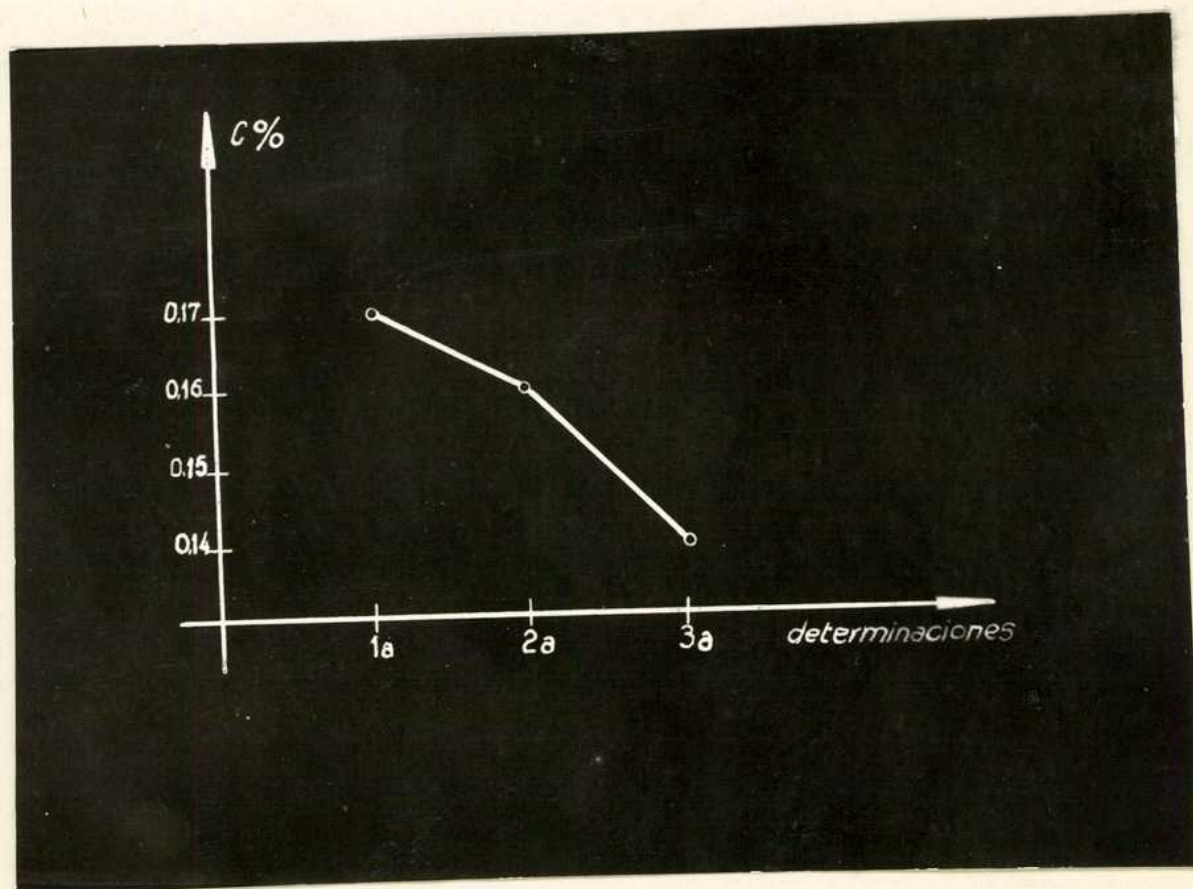
Material	Pérdida por navecilla y por gramo de fundente
Navecilla X	0,01%
Navecilla X'	0,03%
Navecilla X''	0,11%
Navecilla X'''	0,00%
O ₄ Pb ₃	0,07%
OCu	0,06%
Fe	0,04%
Sn	0,05%

Estos datos muestran la necesidad de ensayar cada partida de navcillas y cada fundente adquiridos.

La posibilidad de usar navcillas con restos de combustiones anteriores se estudió efectuando varias determinaciones en una misma navcilla. En esta forma la masa residual de óxidos aumenta de una a otra combustión. Los ensayos se hicieron con una muestra patrón del National Bureau of Standard de 0,18% de carbono (Standard 11e).

Combustiones	C% obtenido	Diferencia	Error %
1ra.	0,17%	0,01	5,5
2a.	0,16%	0,02	11,1
3ra.	0,14%	0,04	22,2

Generalmente, aun las mejores navcillas sólo resisten tres combustiones sin romperse, por lo cual el cuadro es de pocos valores, pero es suficiente para evidenciar que el error es función de la masa residual y que, por tanto, el empleo de navcillas usadas es inadmisibile.



B) Temperatura de combustión.-

La temperatura que debe alcanzarse en la combustión de la aleación es un factor decisivo en la exactitud del resultado.

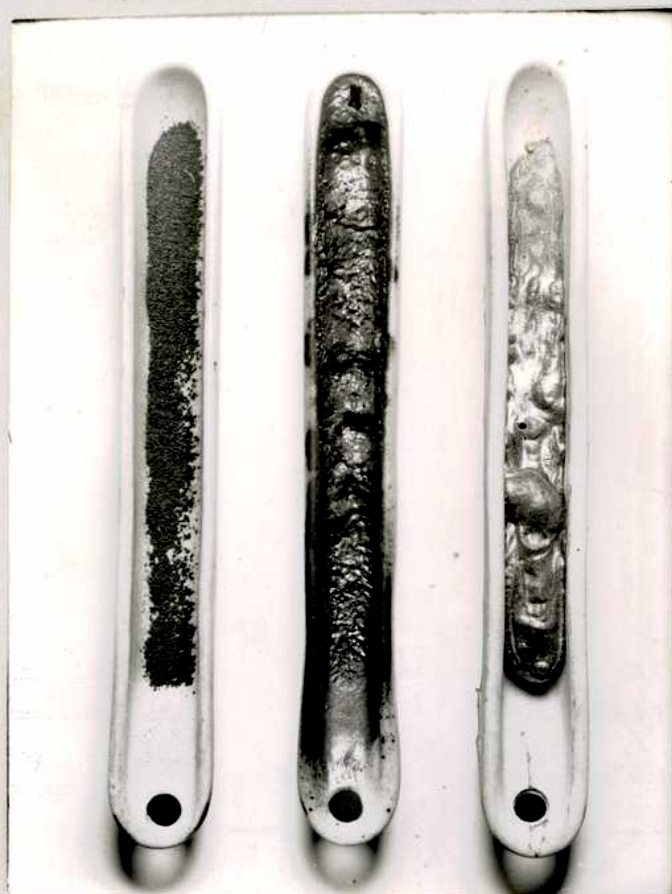
Entre los materiales más fácilmente oxidables están los aceros de bajo carbono y entre los más difíciles de quemar figuran algunas ferroaleaciones. Por ello, el estudio de la influencia de la temperatura de combustión se hizo sobre un acero del National Bureau de 0,31% de carbono (standard 72d) y sobre un ferrocromo de la misma institución de 4,41% de carbono (standard 64a). En todos los casos se usó un escoria de minio como fundente, cuya pérdida había sido establecida previamente mediante un ensayo en blanco.

Temperatura de combustión	C% real	C% obtenido	Diferencia
900°C	0,310	0,16	- 0,15
950°C	0,310	0,20	- 0,11
1000°C	0,310	0,29	- 0,02
1050°C	0,310	0,30	0,00
1100°C	0,310	0,30	- 0,01
1150°C	0,310	0,32	0,01
1200°C	0,310	0,31	0,00
1250°C	0,310	0,30	- 0,01

Temperatura de combustión	C% real	C% obtenido	Diferencia
900°C	4,41	2,00	- 2,41
950°C	4,41	2,98	- 1,43
1000°C	4,41	3,23	- 1,18
1050°C	4,41	3,47	- 0,94
1100°C	4,41	3,52	- 0,89
1150°C	4,41	3,77	- 0,64
1200°C	4,41	4,00	- 0,41
1250°C	4,41	4,45	0,04

De la observación de estos cuadros se infiere que, aun con el uso de fundentes, en ningún caso debe trabajarse con temperaturas inferiores a 1050°C y en los casos de ferroaleaciones deberá elevarse a no menos de 1250°C.

La figura 4 muestra tres navecillas con restos de combustiones. En la primera el metal apenas ha iniciado la combustión, en la tercera la oxidación ha sido total y en la segunda sólo se ha alcanzado un grado de oxidación intermedio.



C) Corriente de oxígeno.-

La corriente de oxígeno se regula mediante la válvula de reducción del manómetro aplicado al cilindro.

Puesto que la diferencia de alturas entre los niveles del líquido de cierre varía durante todo el proceso de combustión, consecuentemente varía la presión en el interior del sistema; comienza siendo algunos centímetros de mercurio inferior a la atmosférica y termina siendo algunos centímetros superior. Esto imposibilita usar la presión como medida de la corriente de oxígeno, lo que descarta el empleo de cualquier tipo de manómetro. En su lugar puede usarse el rotámetro, un aparato exacto y de fácil manejo. Una forma práctica de medir el caudal de oxígeno consiste en llenar la bureta gasométrica con el líquido de cierre, conectarla a la corriente de oxígeno y medir el tiempo insumido para llenarla de gas, observando, simultáneamente, el burbujeo en uno de los frascos lavadores; en esta forma se mide y se aprende a apreciar el caudal de oxígeno por simple observación del burbujeo.

La influencia del caudal de oxígeno sobre la combustión se muestra en el cuadro siguiente, obtenido con una muestra del National Bureau de 0,617% de carbono (standard 100).

Velocidad de la corriente de oxígeno (dm/dt)	% real	% obtenido	Diferencia
1500 ml/min.	0,617	0,30	- 0,317
750 ml/min.	0,617	0,49	- 0,127
200 ml/min.	0,617	0,61	- 0,007
140 ml/min.	0,617	0,60	- 0,017
20 ml/min.	0,617	0,50	- 0,117

Estos resultados muestran que hasta 200 ml/minuto y muy probablemente hasta 300 ml/minuto se producen combustiones completas. Como que las burbujas tienen frecuentemente un volumen que oscila entre 0,5 y 0,8 ml la corriente de oxígeno puede regularse de modo tal que pasen de 4 a 8 burbujas por segundo. Mayores velocidades hacen que la bureta gasométrica se llene prematuramente de gas sin dar tiempo a quemar la muestra. Por otra parte las velocidades muy bajas también dan errores por defecto, debido, probablemente, a que la falta de oxígeno impide transformar todo el carbono en anhídrido carbónico.

D) Bulbo de absorción.

Casi todos los bulbos de absorción usados en el análisis gasométrico del carbono están destinados a absorbentes líquidos. El absorbente está constituido por una solución de hidróxido potásico. Se prefiere que sea de alta concentración para facilitar la absorción y para alargar su duración, aunque en general no se pasa de 40 o 50%, porque concentraciones mayores suelen producir espuma dificultando el enrase.

Cualquier bulbo puede servir con tal que tenga un sistema de burbujeo que permita exponer gran superficie del gas al lavado, lo que se cumple cuando el diámetro d de los orificios del burbujeador es pequeño. Comúnmente $d < 1$ mm.

Existen muchos modelos de bulbos de absorción. Muy conocidos son los de Klinger, Fisher, Lecoq, Ströhlein, Wirtz, etc. Algunos de ellos tienen válvulas de cierre automático, lo que elimina el control de llaves de cierre y con ello se simplifica el manejo y se gana en tiempo. El primer bulbo de este tipo fué construido por la casa alemana Ströhlein & Co. de Düsseldorf y está representado en la figura 4. Posteriormente otras casas han construido modelos análogos. Ahora nos proponemos estudiar la teoría física del bulbo Ströhlein.

Las tres válvulas del bulbo Ströhlein cumplen funciones específicas. La válvula Nº 2 tiene por fin impedir que, durante el intervalo de presión, el gas que entra al tubo interior del cilindro valvular y que proviene de la bureta gasométrica, escape por el orificio i del tubo acodado y se almacene en la parte superior del cilindro sin lavarse bien. Al cerrarse la válvula Nº 2 el gas se ve forzado a escapar por la válvula Nº 3 y, por consecuencia puede lavarse mejor, por ser mayor la masa líquida que debe atravesar.

La válvula Nº 3 tiene por objeto impedir que el líquido ascienda por el tubo central. Al cerrar el paso el líquido es obligado a ascender por el cilindro (no por el tubo de la válvula Nº 3), obligando de ese modo a que el gas de la parte superior escape por el orificio g , pasando al tubito acodado, de donde fluye por el orificio j .

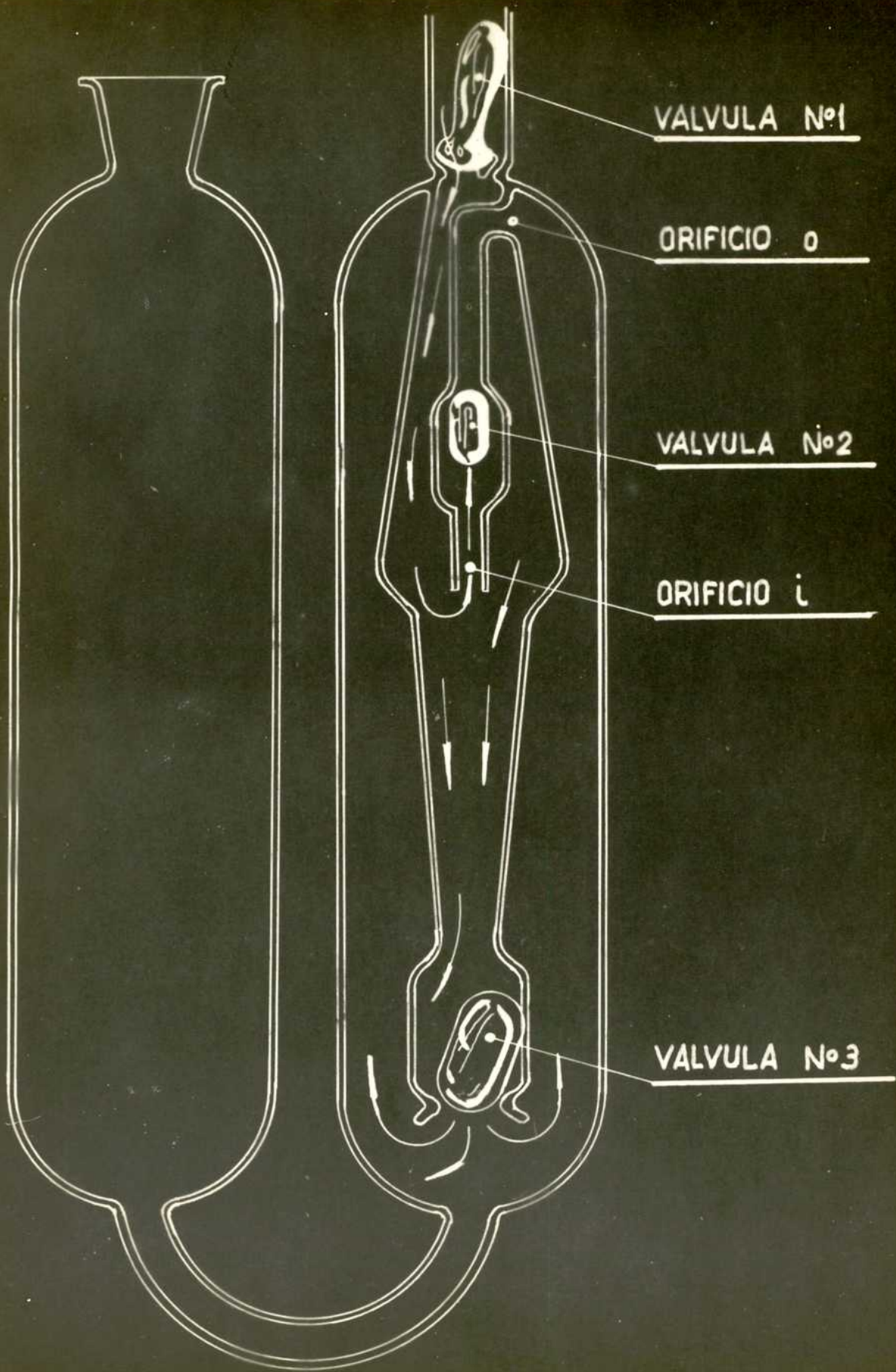
Finalmente, la válvula Nº 1 está destinada a impedir que el líquido del cilindro valvular ascienda por el cuello y pueda invadir la bureta gasométrica, además de facilitar el enrase del líquido absorbente; es ella una válvula de seguridad que no juega papel alguno en el mecanismo Ströhlein de lavado.

El trabajo de las válvulas comienza cuando el operador produce voluntariamente una depresión en el interior del sistema, lo que motiva un ascenso del líquido absorbente que llena el tubo valvular, y, como las válvulas flotan en ese líquido deben ascender consecuentemente, puesto que la fuerza P hacia abajo es menor que la fuerza E hacia arriba. Al chocar contra el estrangulamiento superior aparece una fuerza R que equilibra el exceso de E y recién entonces el sistema halla su equilibrio, cumpliéndose la condición fundamental del cierre de todas las válvulas:

$$E = P + R \quad \text{siendo } R > 0 \quad [1]$$

donde E es el empuje del líquido, P el peso de la válvula y R la reacción del asiento de la válvula.

Cuando el operador pone en comunicación la bureta gasométrica con el bulbo de absorción, el fluido gaseoso contenido en la bureta se expande hasta uniformar la presión en todas las secciones, desapareciendo así la depresión primitiva.



Desaparecida la depresión, el sistema queda librado a sus fuerzas gravitatorias convirtiéndose en un "sistema de fuerzas exteriores" y por lo tanto el nivel del líquido absorbente contenido en el bulbo de absorción desciende y con ello desaparece E , rompiéndose el equilibrio estático.

Al elevarse el frasco de control para hacer burbujear el gas en el bulbo de absorción, se observa que la válvula N°3 cae. Para explicar su caída hay que considerar el aumento de presión que se produce en la bureta gasométrica, y por tanto, la aparición de una fuerza que obliga al líquido del cilindro valvular a ascender, lo cual provoca el descenso simultáneo de la válvula N°3.

Una vez que el nivel del líquido del tubo interior del bulbo de absorción se ha estabilizado, se observa que la válvula N° 3 se eleva. Tal elevación resulta fácil de explicar si se recuerda que el empuje E es superior al peso P , por lo tanto, cuando desaparece la fuerza que actúa hacia abajo vuelve a predominar el empuje y la válvula se eleva.

El mismo fenómeno permite explicar que la válvula N°2 permanezca elevada. Al producirse fuerzas en el interior del tubo del cilindro valvular, el líquido se ve obligado a presionar igualmente sobre todas las partes que lo rodean, y por tanto empuja hacia arriba a la válvula N°2, cerrando el paso como lo muestra la figura 4; las flechas indican la dirección y el sentido de las fuerzas que actúan por efecto de la elevación del frasco.

Cuando el recipiente de reserva está por llenarse, o mejor dicho, cuando se ha trasladado toda la masa gaseosa de la bureta al bulbo, es necesario bajar el frasco de control y dejar el sistema librado a sí mismo.

Al bajar el frasco de control se observa que la válvula N°2 cae y cuando el líquido, en su movimiento ascendente alcanza el orificio o y penetra en él, dicha válvula se eleva. El primer fenómeno se explica admitiendo que al bajar el frasco cesa la presión en el orificio i , y por consecuencia la válvula N° 2 queda librada a su propio peso, produciéndose la caída. El segundo fenómeno se debe a lo siguiente: cuando el nivel del líquido contenido en el cilindro valvular alcanza el orificio o y penetra en él, comienza a elevarse el tubo interior, llegando así un momento en que el nivel superior del líquido alcanza la válvula N° 2, levantándola. En estas condiciones, el sistema valvular Ströhlein termina su ciclo mecánico.

De la observación de la fórmula [1] se extrae una importante conclusión: el peso de la válvula debe ser menor que el empuje, es decir:

$$P < E$$

Siendo $E = V \cdot D$ y $P = V \cdot D'$

resulta $V \cdot D = V \cdot D' + R$

donde V es el volumen de la válvula (igual al volumen del líquido desalojado por ella) y D y D' son los pesos específicos del líquido y de la válvula, respectivamente.

Esta última expresión implica que $D' < D$ ya que R es un número positivo.

En la práctica ello se resuelve haciendo las válvulas huecas, de tal suerte que el peso de las válvulas resulta:

$$D' \cdot V = D_x \cdot V_x + D_a \cdot V_a$$

Los subíndices x y a simbolizan a la substancia componente de la válvula y al aire, respectivamente.

En esta forma, disminuyendo convenientemente V_x puede hacerse tender el primer término del segundo miembro de la expresión [2] a cero, con lo que se hace tender D' al valor límite D_a , es decir:

$$\lim_{V_x \rightarrow 0} (D_x \cdot V_x + D_a \cdot V_a) = D_a \cdot V_a$$

Sin embargo, no conviene reducir demasiado V_x , pues, en tal caso se correrían dos riesgos. Primero: como consecuencia de la debilidad de las paredes de las válvulas se aumentaría la probabilidad de rotura; segundo: como consecuencia de la disminución del peso la válvula podría adherirse a las paredes del asiento.

El material usado frecuentemente en la construcción de las válvulas es el vidrio.

La forma de la válvula tiene poca importancia, como lo prueba el hecho de existir válvulas alargadas y esféricas, pero sea cual fuere la forma, debe entrar perfectamente en el asiento de cierre.

La posición del centro de gravedad de la válvula no es arbitraria. Teóricamente puede preverse: debe hallarse por debajo del nivel del líquido de absorción para que la válvula se mantenga en equilibrio estable y evitar choques innecesarios contra las paredes de la cámara de alojamiento.

Finalmente, la parte sumergida de las válvulas debe ser pequeña respecto del todo para que emerja gran parte de ellas, y pueda el extremo superior obturar el paso con suficiente anticipación al líquido de absorción, asegurando así el cierre.

E) Relación volumétrica de la bureta al tubo de combustión y al bulbo de absorción.

De la gran variedad de aparatos existentes en el comercio y de la necesidad de aceptar bulbos y tubos de combustión de distintas capacidades surgió la idea de estudiar hasta donde podían variarse arbitrariamente las relaciones de bureta a tubo y de bureta a bulbo.

La influencia de la relación volumétrica de la bureta gasométrica (V_b) al tubo de combustión (V_t) se analizó usando una bureta de capacidad $V_b=350$ ml y seis tubos de distintas capacidades (60 ml, 130 ml, 190 ml, 290 ml, 380 ml y 430 ml).

Las experiencias se hicieron con un acero patrón del National Bureau (standard 72d). El cuadro siguiente muestra los resultados obtenidos.

V_t	V_b/V_t	C% real	C% obtenido	Diferencia
60 ml	5,8	0,310	0,32	0,01
130 ml	2,7	0,310	0,31	0,00
190 ml	1,8	0,310	0,32	0,01
290 ml	1,2	0,310	0,31	0,00
380 ml	0,9	0,310	0,21	- 0,10
430 ml	0,8	0,310	0,18	- 0,13

De estos valores se deduce que la capacidad del tubo de combustión está relacionada con la capacidad de la bureta gasométrica, de forma tal que la obtención de buenos resultados sólo se logra cuando la razón $V_b/V_t > 1$.

La influencia de la relación volumétrica de la bureta (V_b) al bulbo de absorción (V_a) se estudió usando un bulbo de absorción de capacidad útil $V_a = 550$ ml. Por capacidad útil de un bulbo de absorción debe entenderse el volumen de gas que puede admitir en un lavado.

Las experiencias se hicieron con cinco buretas de distinta capacidad (350 ml, 500 ml, 650 ml, 800 ml y 1000 ml) y en todos los casos se usó el standard 72d del National Bureau.

V_t	V_b/V_a	C% real	C% obtenido	Diferencia
350 ml	0,6	0,310	0,30	- 0,01
500 ml	0,9	0,310	0,31	0,00
650 ml	1,2	0,310	0,28	- 0,03
800 ml	1,5	0,310	0,23	- 0,08
1000 ml	1,8	0,310	0,19	- 0,12

La observación del cuadro pone en evidencia la necesidad de usar una bureta gasométrica de capacidad inferior a la capacidad útil del bulbo de absorción, es decir $V_b/V_a < 1$.

F) Velocidad de lavado.-

La velocidad de lavado no debe confundirse con la velocidad de ascenso de las burbujas en la solución absorbente del bulbo de absorción. Esta es una constante para cada instalación que sólo depende del diámetro de los rificios del burbujeador. En cambio, la velocidad de lavado es la masa de gas que burbujea en la unidad de tiempo (dm/dt), es decir, es la velocidad con que se traslada el volumen de gas de la bureta al bulbo de absorción; ella depende de la presión aplicada al gas de la bureta.

El estudio de su influencia sobre el número de lavados se hizo con un acero del National Bureau de 0,18% de carbono (standard lle) y sus conclusiones se muestran a continuación. En todos los casos se estableció el número de lavados necesarios para fijar todo el anhídrido carbónico insuflado en el bulbo de absorción con velocidad variable.

Velocidad de lavado	Nº de lavados
1,6 ml/seg.	3
3,0 ml/seg.	3
10,0 ml/seg.	3
16,1 ml/seg.	3

De todo esto se deduce que la velocidad de lavado del gas (dm/dt), dentro de los límites de la experimentación, no influye en el número de lavados. Ello permite, entonces, acelerar la operación, usando la velocidad de lavado máxima. Puesto que la velocidad o sea el volumen de gas trasladado en la unidad de tiempo es proporcional a la presión aplicada $V=K.p$, es decir, proporcional a la diferencia de alturas entre la bureta y el frasco de control, conviene provocar una gran diferencia de alturas, lo que en la práctica significa elevar de un sólo movimiento el frasco de control hasta la parte superior del aparato y dejarlo allí hasta que toda la masa gaseosa de la bureta haya pasado al bulbo de absorción.

Aunque no se hayan ensayado velocidades forzadas, es probable que aplicando presiones grandes sobre el nivel del líquido de cierre del frasco de control, el número de lavados se eleve, ya que el mayor número de burbujas debe conducir a crecimientos parciales de las burbujas que han de disminuir la superficie de contacto de la burbuja.

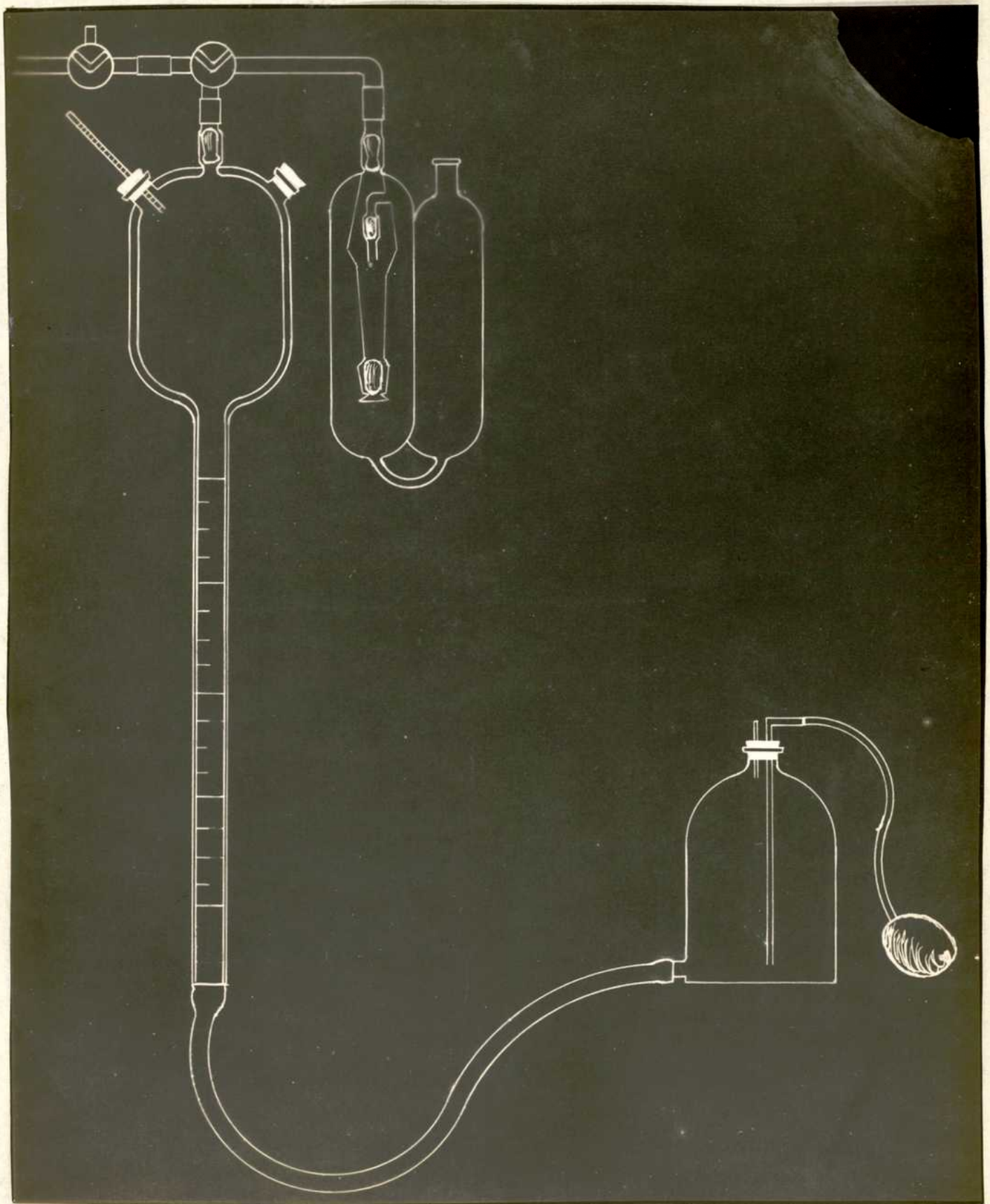
La medición de la presión ejercida sobre el gas para efectuar un lavado no presenta inconveniente alguno; para ello sólo basta insertar un manómetro en cualquier conexión que comunique con el interior del sistema.

Nos proponemos ahora establecer un razonamiento matemático de carácter general que pueda adoptarse en cualquier instalación, con sólo usar un frasco de mariotte provisto de pera insufladora (Fig. 6).

La presión final P podría calcularse por el teorema general de la Hidrostática, después de haber insuflado n veces para trasladar la masa gaseosa al bulbo de absorción, puesto que:

$$P = P' - h.P_e$$

siendo P' la presión del día, h la diferencia de alturas entre los niveles del líquido de cierre y P_e el peso específico del líquido de cierre.



También podría obtenerse el valor de P siguiendo otro razonamiento. Si se mide la variación dp producida en una insuflación hecha con la pera y se cuenta el número n de éstas, necesario para efectuar un lavado, o sea, para trasladar el gas de la bureta al bulbo de absorción, puede calcularse la presión final P :

$$P = dp \cdot n$$

Pero esto es sólo aproximado, pues los dp no son todos iguales entre sí, por lo tanto debe substituirse el producto anterior por la sumatoria de todos los dp :

$$P = \sum_{i=1}^n dp$$

Por otra parte, la presión ejercida en cada insuflación es proporcional al volumen de aire expelido por la pera, luego:

$$P = \sum_{i=1}^n dv \cdot k$$

donde k es una constante que puede definirse como la presión producida al variar el volumen en la unidad.

El cálculo de la presión final efectuado en esta forma es cierto en primera aproximación y sólo puede admitirse como teoría elemental. Para conocer la presión final P ejercida sobre el gas en el interior del sistema, en forma exacta, debe hacerse un estudio detallado de los diversos estados por los que pasa la masa gaseosa.

Ante todo conviene establecer que es lo que se entiende por "interior del sistema". Por tal denominación debe comprenderse la parte del sistema gaseoso limitada por el nivel del líquido de cierre de la bureta gasométrica y por la válvula de cierre del bulbo de absorción.

El primer estado que debe considerarse es el que se presenta cuando la bureta está llena de gas (estando la llave central de tres vías cerrando todos los pasos y la válvula de cierre del bulbo cerrando la entrada). Entre la llave central de tres vías y la válvula de cierre del bulbo existe un volumen de gas que llamaremos y' a una presión p' . Por su parte, al volumen de gas que llena la bureta gasométrica lo llamaremos y y lo supondremos a una presión p .

Los volúmenes y y y' son fáciles de conocer, pues, el primero es la suma de dos términos (el volumen V_t del tubo graduado de la bureta y el volumen V_b del bulbo y cuello de la bureta, que es una constante de la instalación usada) y y' es la capacidad de la rama que comunica al bulbo de absorción (espacio muerto), que también es una constante del aparato.

Para conocer la presión p debe medirse la diferencia de alturas h entre los niveles de la bureta y del frasco de control; multiplicando esta altura por el peso específico del líquido de cierre tendremos el valor p .

Para calcular p' puede razonarse así: la presión p' es la misma que existía en el interior del sistema cuando inicialmente se produjo la depresión necesaria para que la válvula de cierre del bulbo de absorción abriera y cerrara el paso; luego, calculando dicha depresión se tendrá conocida p' . Para ello sólo basta medir la diferencia de niveles del líquido de cierre entre la bureta y el frasco de control, en el instante que se produjo el cierre del paso por la válvula de cierre del bulbo de absorción.

El producto de cada altura h' por el peso específico del líquido de cierre nos da la presión buscada o sea p' .

En esta forma se ha llegado a conocer el volumen gaseoso v a la presión p y el volumen v' a la presión p' . Ahora nos preguntamos: qué presión P_0 se ejercería sobre el gas si se abriera la llave de tres vías poniendo en comunicación la bureta gasométrica con la rama de la derecha? El problema tiene interés sólo en el caso de usar un bulbo de absorción provisto de válvula flotante de cierre automático y es muy sencillo de resolver. Para ello sólo basta abrir la llave central de tres vías y esperar que el sistema se estabilice. Entonces puede conocerse el Volumen V_0 que en ese instante ocupa la masa gaseosa. Este volumen de gas resulta de la suma de cuatro términos: el volumen V_b del bulbo y cuello de la bureta, el nuevo volumen V_t' leído en el tubo graduado de la bureta, el volumen v' de la rama de la derecha que ya era conocido y el volumen v'' originado al bajar unos centímetros la válvula de cierre del bulbo de absorción (dicha válvula desciende algo debido a que la depresión en el interior del sistema es ligeramente inferior a la primitiva). Este último volumen v'' se calcula midiendo la altura H a la que ascendió el nivel del líquido de absorción en el cilindro de reserva del bulbo de absorción y multiplicándola por la sección S de dicho cilindro:

$$V_0 = V_b + V_t' + v' + v''$$

$$V_0 = V_b + V_t' + v' + H.S$$

Con V_0 , v' , v'' , p y p' puede calcularse la presión inicial P_0 , mediante la ley de Dalton:

$$P_0.V_0 = p.v + p'.v'$$

$$P_0 = \frac{p.v + p'.v'}{V_0} \quad [1]$$

En esta forma se obtiene la presión P_0 a que se encuentra el volumen inicial V_0 . A partir de este instante se efectúan las insuflaciones con la pera.

Al producirse la última insuflación el estado final de la masa gaseosa queda determinado, a una temperatura dada, por P y V . La ley de Boyle y Mariotte vincula el estado final e inicial:

$$P_0.V_0 = P.V \quad [2]$$

Por esta relación puede conocerse el valor de P si se consigue determinar V , puesto que los factores del primer miembro son ya conocidos.

Para establecer el valor de V sólo basta sumar al volumen V_0 , ya conocido, el nuevo incremento experimentado en el bulbo de absorción y medible por el ascenso del líquido absorbente en el cilindro de reserva, y restarlo al decremento del volumen producido en la bureta gasométrica. El incremento de volumen se calcula multiplicando la sección S del cilindro de reserva por la nueva altura H' a que ascendió el líquido absorbente en él. Hay que asegurarse de que el nivel del líquido en el cilindro de reserva no ascienda demasiado, pues, entonces podría salir de la parte cilíndrica de caras rectas y paralelas; en este caso la porción de volumen comprendida en la parte de caras semiesféricas se calcula por la integral:

$$v = \int_{h=0}^{h=x} r^2 \cdot dh$$

El decremento se calcula multiplicando la sección s del frasco

de control por la disminución h'' experimentada en la altura del nivel del líquido de cierre en dicho frasco:

$$V = V_0 + H'.S - h''.s$$

Trasladando el valor de V a la expresión 2 se tiene:

$$P_0.V_0 = P (V_0 + H'.S - h''.s)$$

$$P = \frac{P_0.V_0}{(V_0 + H'.S - h''.s)}$$

Sin embargo, esta expresión tampoco resuelve exactamente el problema real, pues, ella involucra tres errores que resultan de suponer constante la temperatura y la masa gaseosa y de despreciar la tensión del vapor de agua.

La temperatura, siendo función de las compresiones y dilataciones que experimenta el gas en cada estado, varía. La masa gaseosa varía también ya que al final del primer lavado desaparece una parte del gas (la parte fijada en el absorbente). Finalmente, la tensión del vapor de agua del líquido de cierre no es despreciable, puesto que a la temperatura de trabajo oscila alrededor de 17,5 mm de mercurio. Todo ello obliga a introducir nuevas correcciones en el razonamiento anterior.

El primer error se subsana fácilmente con sólo leer la temperatura T_0 en el estado inicial y la temperatura T en el estado final. Luego, substituyendo la ecuación de Boyle y Mariotte por la de Clapeyron, se tiene:

$$P = \frac{P_0.V_0.T}{T_0 (V_0 + H'.S - h''.s)}$$

El segundo error se anula sumando al volumen V el volumen de gas fijado en la solución absorbente. Esto se determina midiendo la variación de volumen ΔV experimentada en la bureta al cabo del primer lavado (cerrando la llave central de tres vías). Es evidente que esta variación ΔV no es la verdadera, puesto que ha sido medida a otra presión, pero puede admitirse con bastante aproximación como dato cierto.

$$P = \frac{P_0.V_0.P}{T_0 (V_0 + H'.S - h''.s + \Delta V)}$$

Y, por último, el error debido a la tensión de vapor del líquido de cierre, se corrige restando a las presiones parciales de la expresión [1] la tensión de vapor a la temperatura de la experiencia.

G) Número de lavados.-

Es de interés práctico determinar el número de lavados a que debe someterse el gas contenido en la bureta para absorber todo el anhídrido carbónico. Por supuesto, el número de lavados es una constante para cada instalación, definida por el bulbo de absorción, por el espacio muerto y por la relación V_b/V_a . El bulbo de absorción como así también la relación V_b/V_a ya han sido estudiados.

Por su parte, el espacio muerto de la instalación es el espacio comprendido entre la bureta gasométrica y el bulbo de absorción; mide el volumen de gas que no puede burbujear en la solución del absorbente.

En general el espacio muerto es del orden de las centésimas del volumen de la bureta gasométrica. Con un valor aproximadamente $e=V_b/100$ después del primer lavado queda en la bureta un volumen de anhídrido carbónico unas cien veces menor que el primitivo, lo que significa decir que si antes del primer lavado había 18 ml de anhídrido carbónico (volumen de anhídrido carbónico correspondiente a 1 g de muestra de 1% de carbono) al terminar el primer lavado sólo quedarán 0,18 ml de anhídrido carbónico sin haber burbujeadado en la solución absorbente (volumen de anhídrido carbónico correspondiente a 1 g de acero de 0,01% de carbono) y después del segundo lavado el error será despreciable.

Trabajando con una misma instalación, es decir, con un mismo bulbo, una misma bureta ($V_b/V_a < 1$) y con un espacio muerto $e=V_b/100$ y usando una muestra patrón de 0,54% de carbono del National Bureau (standard 75), se obtuvieron los resultados siguientes.

Nº de lavados	C% obtenido	C% certificado	Diferencia
1	0,41	0,54	- 0,13
2	0,53	0,54	- 0,01
3	0,54	0,54	0,00
4	0,54	0,54	0,00
5	0,54	0,54	0,00
6	0,54	0,54	0,00
7	0,54	0,54	0,00
8	0,54	0,54	0,00
9	0,54	0,54	0,00
10	0,54	0,54	0,00
11	0,54	0,54	0,00
12	0,54	0,54	0,00
13	0,54	0,54	0,00
14	0,54	0,54	0,00

Estos valores aconsejan la necesidad de efectuar tres lavados y la conveniencia de cuatro. Aumentar el número de lavados es aumentar las posibilidades de escape, y entonces, por no cometer un error despreciable por defecto se podría cometer un error apreciable por exceso.

H) Lecturas volumétricas.-

La medición del volumen de anhídrido carbónico exige dos lecturas. Una de ellas L_i se realiza antes de la absorción y comprende la suma del anhídrido carbónico más el oxígeno excedente; la otra lectura L_f se hace después de la absorción y da sólo el oxígeno excedente.

En la primera lectura no es necesario precaución alguna ya que el descenso del líquido de cierre en el interior de la bureta gasométrica es lento, puesto que es paralelo al proceso de combustión, es decir, la velocidad de descenso del líquido de cierre es menor que la velocidad de escurrimiento, si se regula correctamente la corriente de oxígeno.

No sucede así en la segunda lectura, hecha después de haber efectuado los lavados, pues, entonces, la velocidad de descenso del líquido de cierre es superior a la velocidad de escurrimiento.

Nos proponemos ahora establecer el tiempo mínimo de espera antes de realizar la segunda lectura. Para ello se efectuó un lavado y se volvió el gas a la bureta. Inmediatamente se enrasó y se hizo una lectura, repitiendo sucesivas lecturas a intervalos de 10 segundos. Los resultados son los acotados a continuación. En los ensayos se usó una bureta de capacidad $V_b = 500$ ml cuyo tubo calibrado tenía un diámetro de aproximadamente 12 mm y una longitud de 400 mm.

Tiempo de espera	Lectura
0 "	0,00
10 "	0,02
20 "	0,04
30 "	0,05
40 "	0,05
50 "	0,05
60 "	0,05

Estos valores indican la necesidad de esperar no menos de 30 segundos antes de efectuar la segunda lectura.

I) Medición del volumen gaseoso.

Para que la medición del volumen gaseoso sea exacta debe trabajarse con una bureta correctamente graduada. En casos de dudas es conveniente calibrarla. Ello puede hacerse quemando aceros de título en carbono conocidos, utilizando intervalos de 0,05% (aproximadamente 0,93 ml de anhídrido carbónico en condiciones normales) y tomando en cada determinación 1 g de muestra o fracciones alícuotas en caso de altos contenidos de carbono. No es fácil proveerse de aceros tipos en número suficiente como para hacer el calibrado completo de la bureta, por lo cual es mejor realizar el contraste según las técnicas aconsejadas en los tratados de Análisis Químico y luego hacer una verificación con aceros tipos.

En los casos en que los diámetros perpendiculares del tubo de la bureta se mantienen constantes a lo largo de todo el tubo, que es el caso más frecuente, la graduación del tubo puede hacerse marcando la longitud necesaria para cargar 30,03 ml de agua destilada a 20°C (volumen correspondiente a 1 g de acero con 1,50% de carbono medido a 760 mm de Hg y a 20°C). Luego, dividiendo la escala en 15 partes iguales se tendrán 15 divisiones de 2 ml cada una, o sea de 0,001 g de carbono, es decir, divisiones correspondientes a 0,10% de carbono para una pesada de 1 g de aleación. Dividiendo cada uno de estos intervalos en 10 partes se tendrá una escala con aproximación a las 0,01%.

El contraste de la escala se hará con una muestra patrón de título en carbono conocido. En nuestro caso la verificación se hizo cinco standard del National Bureau. Los resultados alcanzados están expuestos en el cuadro siguiente.

Standard Nº	C% certificado	Resultados obtenidos según las lecturas en la escala.	Diferencia
59	0,015	0,017%	0,002
30d	0,363	0,37 %	0,007
50b	0,73	0,72 %	- 0,01
6e	2,61	2,64 %	0,03
64a	4,41	4,37 %	- 0,04

Los valores acotados muestran la exactitud de la escala construida según lo aconsejado más arriba.

J) Expresión del dato final.-

Del volumen leído se deduce el contenido en carbono correspondiente al peso de muestra. Para ello puede reducirse a 0°C y 760 mm de mercurio mediante la ecuación asignada por algunos a Clapeyron:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{T \cdot P_0}$$

Luego, sabiendo que en condiciones normales 22414 ml de gas equivalen a 1 mol o sea a 44 g de anhídrido carbónico (12 g de carbono elemental) fácil resulta conocer el contenido en carbono de la muestra pesada.

Mayor exactitud se alcanza si se considera la tensión de vapor del líquido de cierre a la temperatura de trabajo:

$$V_0 = \frac{(P - h) V \cdot T_0}{T \cdot P_0}$$

La substitución de la ecuación de Clapeyron por la de Van der Wall, como así también la corrección debida a la capilaridad de ninguna manera tiene razón de ser; la primera, fuera de complicar el problema con la introducción de las constantes a y b no reporta ventaja alguna y en cuanto a la corrección de la capilaridad puede demostrarse que resulta despreciable desde todo punto de vista.

En vez de reducir a condiciones normales, es mejor efectuar la reducción a 20°C y a 742,5 mm de Hg (760 mm menos la tensión de vapor del agua a 20°C). En esta forma no sólo se mejora la exactitud de la medición sino también que el volumen transformado cae en la Argentina dentro de los límites comunes de trabajo y por tanto, frecuentemente se tiene un factor igual a la unidad o muy próximo a ella. Por supuesto, el volumen molar en estas condiciones no es 22414 ml sino 22942 ml.

Con el objeto de simplificar todos estos cálculos existen tablas de doble entrada que traen enumerados los factores F por los cuales deben multiplicarse los volúmenes leídos V' para transformarlos en volúmenes en condiciones determinadas V :

$$V = V' \cdot F$$

En realidad, como las buretas gasométricas están graduadas en porcentajes de carbono, y no en volúmenes de anhídrido carbónico, el factor se utiliza para multiplicar el porcentaje de carbono leído:

$$C\% = C'\% \cdot F$$

Entre las tablas más conocidas figuran: las Tablas Logarítmicas de F.W.Küster(41), las Tablas publicadas por la casa Ströhlein & Co. de Düsseldorf(42) y por el Comité de Normas Francesas(43), las Tablas dadas en los Métodos de Análisis Químico Industrial de Berl, Lunge y D'Ans(44) y en el Handbook of Chemistry and Physics de Ch.Hodgman(45), la de Holtzhaus y Seuthe(46), la publicada por los Standard Methods of Chemical Analysis de Scott(47) y la Tabla aconsejada por el Instituto de Racionalización de Materiales de la Argentina(48).

Las Tablas de Küster exigen la búsqueda de tres logaritmos y una suma posterior, lo que resta rapidez al proceso. Las dos siguientes toman como referencia 16°C y (760 - 13,6) mm de Hg. La cuarta y la quinta toman como referencia 0°C y 760 mm de Hg (suponen que el gas es reco-

gido sobre un líquido de cierre de tensión de vapor despreciable). La de Holthaus y Seuthe toman como referencia 20°C y (760 - 17,5) mm de Hg. La publicada en los Standard de Scott toma 30 pulgadas (aproximadamente 760 mm de mercurio) y 60°F. Finalmente, el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, sin mencionar las razones, ha adoptado como referencia 16°C y (760 - 13,6) mm de Hg; por otra parte, omite recordar la necesidad de la correspondencia biunívoca en las condiciones de referencia, entre la tabla y la bureta a usar.

Ninguna de ellas alcanza a cubrir un ámbito de presiones suficientemente extenso como para incluir las presiones observadas en ciertas zonas de la Argentina, como por ejemplo Palpalá (Jujuy), donde funciona el laboratorio de control de los Altos Hornos de Zapla(49).

Con el objeto de satisfacer estas exigencias se ha confeccionado una tabla de amplitud suficientemente grande. Como valores de referencia se han tomado 20°C y (760 - 17,5) mm de mercurio. En su confección se ha usado la ecuación siguiente:

$$F = \frac{V_0}{V} = \frac{(P-Ht) 293}{(760-17,5)(273-t)}$$

donde F es el factor por el cual debe multiplicarse el volumen (o el porcentaje de carbono leído) para obtener el volumen en las condiciones de referencia (o el porcentaje de carbono real), V_0 es el volumen en las condiciones de referencia (20°C y 760-17,5 mm de Hg), V es el volumen leído, P es la presión del día, Ht es la tensión de vapor del líquido de cierre a t grados centígrados, t es la temperatura del interior de la bureta gasométrica y 17,5 es la tensión de vapor del líquido de cierre (supuesto agua) a 20°C.

Todo lo dicho implica asegurarse, en los casos en que la escala de la bureta gasométrica no esté en volúmenes de anhídrido carbónico sino en porcentajes de carbono elemental, de la temperatura y presión que sirvieron de referencia al volumen molar definido para graduar la bureta. Así, por ejemplo, si la marca 0,50% de carbono de una bureta cerrada con agua o una solución de tensión de vapor similar fué deducida del volumen molar referido a 0°C y 755,4 mm de Hg (760mm menos la tensión de vapor del agua a 0°C), cada vez que en la bureta se lea 0,50% y que las condiciones experimentales sean $t = 0°C$ y $P = 760$ mm de Hg el factor será $F = 1$; en cambio, si la marca 0,50% de carbono hubiera sido deducida del volumen molar referido a 20°C y 742,5 mm de Hg (760 mm menos la tensión del vapor del agua a 20°C) cada vez que en la bureta se lea 0,50% de carbono y que las condiciones experimentales sean $t = 0°C$ y $P = 760$ mm de Hg, el factor será $F \neq 1$.

Igualmente será necesario informarse de la confección de la tabla con el fin de saber si los factores están destinados a volúmenes de gases secos o medidos sobre líquidos de cierre más o menos volátiles.

P	658	660	662	664	666	668	670	672	674	676	678	680	682	684
t°C														
10	0,9046	0,9074	0,9102	0,9130	0,9158	0,9186	0,9214	0,9242	0,9269	0,9297	0,9325	0,9353	0,9381	0,9409
12	0,8965	0,8992	0,9020	0,9048	0,9076	0,9103	0,9131	0,9159	0,9186	0,9214	0,9242	0,9269	0,9297	0,9325
14	0,8883	0,8911	0,8938	0,8966	0,8993	0,9021	0,9048	0,9076	0,9103	0,9131	0,9158	0,9186	0,9213	0,9241
16	0,8798	0,8826	0,8853	0,8880	0,8908	0,8935	0,8962	0,8990	0,9017	0,9044	0,9071	0,9099	0,9126	0,9153
18	0,8714	0,8741	0,8768	0,8795	0,8822	0,8849	0,8876	0,8903	0,8931	0,8958	0,8985	0,9012	0,9039	0,9066
20	0,8626	0,8653	0,8680	0,8707	0,8733	0,8760	0,8787	0,8814	0,8841	0,8868	0,8895	0,8922	0,8949	0,8976
22	0,8537	0,8563	0,8590	0,8617	0,8644	0,8670	0,8697	0,8724	0,8751	0,8777	0,8804	0,8831	0,8858	0,8884
24	0,8446	0,8472	0,8499	0,8526	0,8552	0,8579	0,8605	0,8632	0,8658	0,8685	0,8712	0,8738	0,8765	0,8791
26	0,8351	0,8377	0,8404	0,8430	0,8457	0,8483	0,8509	0,8535	0,8562	0,8589	0,8615	0,8691	0,8668	0,8694
28	0,8255	0,8281	0,8307	0,8334	0,8360	0,8386	0,8412	0,8438	0,8465	0,8491	0,8517	0,8543	0,8570	0,8596
30	0,8155	0,8181	0,8207	0,8233	0,8259	0,8285	0,8311	0,8337	0,8363	0,8389	0,8415	0,8441	0,8467	0,8493
32	0,8052	0,8078	0,8104	0,8130	0,8156	0,8182	0,8207	0,8233	0,8259	0,8285	0,8311	0,8337	0,8363	0,8389
34	0,7946	0,7977	0,7997	0,8023	0,8049	0,8074	0,8100	0,8126	0,8151	0,8177	0,8203	0,8229	0,8254	0,8280
36	0,7834	0,7860	0,7885	0,7911	0,7936	0,7962	0,7988	0,8013	0,8039	0,8064	0,8090	0,8115	0,8141	0,8166
38	0,7719	0,7745	0,7770	0,7795	0,7821	0,7846	0,7871	0,7897	0,7922	0,7948	0,7973	0,7998	0,8024	0,8049
40	0,7598	0,7623	0,7648	0,7674	0,7699	0,7724	0,7749	0,7774	0,7800	0,7825	0,7850	0,7875	0,7901	0,7926

P t°C	686	688	690	692	694	696	698	700	702	704	706	708	710	712
10	0,9437	0,9465	0,9493	0,9520	0,9548	0,9576	0,9604	0,9632	0,9660	0,9688	0,9716	0,9743	0,9771	0,9799
12	0,9352	0,9380	0,9408	0,9436	0,9463	0,9491	0,9519	0,9546	0,9574	0,9602	0,9629	0,9657	0,9685	0,9712
14	0,9266	0,9296	0,9323	0,9351	0,9378	0,9406	0,9433	0,9461	0,9488	0,9516	0,9543	0,9571	0,9598	0,9626
16	0,9181	0,9208	0,9235	0,9263	0,9290	0,9317	0,9345	0,9372	0,9399	0,9426	0,9454	0,9481	0,9508	0,9536
18	0,9093	0,9120	0,9147	0,9175	0,9202	0,9229	0,9256	0,9283	0,9310	0,9337	0,9364	0,9392	0,9419	0,9446
20	0,9003	0,9030	0,9057	0,9084	0,9111	0,9138	0,9164	0,9191	0,9218	0,9245	0,9272	0,9299	0,9326	0,9353
22	0,8911	0,8938	0,8965	0,8991	0,9018	0,9045	0,9072	0,9098	0,9125	0,9152	0,9179	0,9205	0,9232	0,9259
24	0,8818	0,8844	0,8871	0,8898	0,8924	0,8951	0,8977	0,9004	0,9030	0,9057	0,9084	0,9110	0,9137	0,9163
26	0,8721	0,8747	0,8773	0,8800	0,8826	0,8853	0,8879	0,8905	0,8932	0,8958	0,8984	0,9011	0,9037	0,9064
28	0,8622	0,8648	0,8674	0,8701	0,8727	0,8753	0,8779	0,8805	0,8832	0,8858	0,8884	0,8910	0,8937	0,8963
30	0,8519	0,8546	0,8572	0,8598	0,8624	0,8650	0,8676	0,8702	0,8728	0,8754	0,8780	0,8806	0,8832	0,8858
32	0,8414	0,8440	0,8466	0,8492	0,8518	0,8544	0,8570	0,8596	0,8621	0,8647	0,8673	0,8699	0,8725	0,8751
34	0,8306	0,8331	0,8357	0,8383	0,8408	0,8434	0,8460	0,8486	0,8511	0,8537	0,8563	0,8588	0,8614	0,8640
36	0,8192	0,8217	0,8243	0,8268	0,8294	0,8320	0,8345	0,8371	0,8396	0,8422	0,8447	0,8473	0,8498	0,8524
38	0,8074	0,8100	0,8125	0,8151	0,8176	0,8201	0,8227	0,8252	0,8277	0,8303	0,8328	0,8354	0,8379	0,8404
40	0,7951	0,7976	0,8001	0,8027	0,8052	0,8077	0,8102	0,8127	0,8153	0,8178	0,8203	0,8228	0,8254	0,8279

P t°C	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740
	10	0,9827	0,9855	0,9883	0,9911	0,9939	0,9967	0,9994	1,0022	1,0050	1,0078	1,0106	1,0134	1,0162
12	0,9740	0,9768	0,9796	0,9823	0,9851	0,9879	0,9906	0,9934	0,9962	0,9989	1,0017	1,0045	1,0072	1,0099
14	0,9653	0,9681	0,9708	0,9736	0,9763	0,9791	0,9816	0,9846	0,9873	0,9901	0,9928	0,9956	0,9983	1,0011
16	0,9563	0,9590	0,9618	0,9643	0,9672	0,9700	0,9727	0,9754	0,9782	0,9809	0,9836	0,9863	0,9891	0,9918
18	0,9473	0,9500	0,9527	0,9554	0,9581	0,9609	0,9636	0,9663	0,9690	0,9717	0,9744	0,9771	0,9798	0,9826
20	0,9380	0,9407	0,9434	0,9461	0,9488	0,9515	0,9542	0,9569	0,9595	0,9622	0,9649	0,9676	0,9703	0,9730
22	0,9286	0,9312	0,9339	0,9366	0,9393	0,9419	0,9446	0,9473	0,9500	0,9526	0,9553	0,9580	0,9607	0,9633
24	0,9190	0,9216	0,9243	0,9270	0,9296	0,9323	0,9349	0,9376	0,9402	0,9429	0,9456	0,9482	0,9509	0,9535
26	0,9090	0,9116	0,9143	0,9169	0,9196	0,9222	0,9248	0,9275	0,9301	0,9328	0,9354	0,9380	0,9407	0,9433
28	0,8989	0,9015	0,9041	0,9068	0,9094	0,9120	0,9146	0,9173	0,9199	0,9225	0,9251	0,9277	0,9304	0,9330
30	0,8884	0,8910	0,8936	0,8963	0,8988	0,9014	0,9040	0,9066	0,9092	0,9119	0,9145	0,9171	0,9197	0,9223
32	0,8777	0,8803	0,8828	0,8854	0,8880	0,8906	0,8932	0,8958	0,8984	0,9010	0,9035	0,9061	0,9087	0,9113
34	0,8666	0,8691	0,8717	0,8743	0,8768	0,8794	0,8820	0,8845	0,8871	0,8897	0,8923	0,8948	0,8974	0,9000
36	0,8549	0,8575	0,8600	0,8626	0,8652	0,8677	0,8703	0,8728	0,8754	0,8779	0,8805	0,8830	0,8856	0,8881
38	0,8430	0,8455	0,8480	0,8506	0,8531	0,8557	0,8583	0,8607	0,8632	0,8658	0,8684	0,8709	0,8734	0,8760
40	0,8304	0,8329	0,8354	0,8380	0,8405	0,8430	0,8455	0,8480	0,8506	0,8531	0,8556	0,8581	0,8607	0,8632

P	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768
10	1,0218	1,0245	1,0273	1,0301	1,0329	1,0357	1,0385	1,0413	1,0441	1,0469	1,0496	1,0524	1,0552	1,0580
12	1,0128	1,0156	1,0183	1,0211	1,0239	1,0266	1,0294	1,0322	1,0349	1,0377	1,0405	1,0432	1,0460	1,0488
14	1,0038	1,0066	1,0093	1,0121	1,0148	1,0176	1,0203	1,0231	1,0258	1,0286	1,0313	1,0341	1,0368	1,0396
16	0,9945	0,9973	1,0001	1,0027	1,0055	1,0082	1,0109	1,0137	1,0164	1,0191	1,0218	1,0246	1,0273	1,0300
18	0,9853	0,9880	0,9907	0,9934	0,9961	0,9988	1,0015	1,0042	1,0070	1,0097	1,0124	1,0151	1,0178	1,0205
20	0,9757	0,9784	0,9811	0,9838	0,9865	0,9892	0,9919	0,9946	0,9973	1,0000	1,0026	1,0053	1,0080	1,0107
22	0,9666	0,9687	0,9714	0,9740	0,9767	0,9794	0,9821	0,9847	0,9874	0,9901	0,9928	0,9954	0,9981	1,0008
24	0,9562	0,9588	0,9615	0,9642	0,9668	0,9695	0,9721	0,9748	0,9774	0,9801	0,9828	0,9856	0,9881	0,9907
26	0,9460	0,9486	0,9512	0,9539	0,9565	0,9592	0,9618	0,9644	0,9671	0,9697	0,9723	0,9750	0,9776	0,9803
28	0,9356	0,9382	0,9409	0,9435	0,9461	0,9487	0,9513	0,9540	0,9566	0,9592	0,9618	0,9645	0,9671	0,9697
30	0,9249	0,9275	0,9301	0,9327	0,9353	0,9379	0,9405	0,9431	0,9457	0,9483	0,9509	0,9535	0,9561	0,9587
32	0,9139	0,9165	0,9191	0,9217	0,9243	0,9269	0,9294	0,9320	0,9346	0,9372	0,9398	0,9424	0,9449	0,9475
34	0,9025	0,9051	0,9077	0,9103	0,9128	0,9154	0,9180	0,9205	0,9231	0,9257	0,9283	0,9308	0,9334	0,9360
36	0,8907	0,8933	0,8958	0,8984	0,9009	0,9035	0,9060	0,9086	0,9111	0,9137	0,9162	0,9188	0,9213	0,9239
38	0,8785	0,8810	0,8836	0,8861	0,8887	0,8912	0,8937	0,8963	0,8988	0,9013	0,9039	0,9064	0,9090	0,9115
40	0,8657	0,8682	0,8707	0,8733	0,8758	0,8783	0,8808	0,8834	0,8859	0,8884	0,8909	0,8934	0,8960	0,8985

P t°C	770	772	774	776	778	780
	10	1,0608	1,0636	1,0664	1,0692	1,0720
12	1,0516	1,0543	1,0571	1,0599	1,0626	1,0654
14	1,0423	1,0451	1,0478	1,0506	1,0533	1,0561
16	1,0328	1,0355	1,0382	1,0410	1,0437	1,0464
18	1,0232	1,0259	1,0287	1,0314	1,0341	1,0368
20	1,0134	1,0161	1,0188	1,0215	1,0242	1,0269
22	1,0035	1,0061	1,0088	1,0115	1,0142	1,0168
24	0,9934	0,9960	0,9987	1,0014	1,0040	1,0067
26	0,9829	0,9856	0,9882	0,9908	0,9935	0,9961
28	0,9723	0,9749	0,9776	0,9802	0,9828	0,9854
30	0,9613	0,9639	0,9666	0,9692	0,9718	0,9744
32	0,9501	0,9527	0,9553	0,9579	0,9605	0,9631
34	0,9383	0,9411	0,9437	0,9462	0,9488	0,9514
36	0,9265	0,9290	0,9310	0,9341	0,9367	0,9392
38	0,9140	0,9166	0,9191	0,9216	0,9242	0,9267
40	0,9010	0,9035	0,9060	0,9086	0,9111	0,9136

K) Tiempo.-

Los factores decisivos en la elección de un método destinado al control industrial son: exactitud y rapidez.

La exactitud se mide estableciendo el error del método y se tratará en el próximo apartado. Aquí nos ocuparemos de la rapidez, es decir, del tiempo insumido por un operador experto para efectuar una determinación completa, excluyendo la pesada.

Los ejemplos expuestos a continuación son los resultados del tiempo insumido en algunas determinaciones.

Determinaciones	Tiempos insumidos
1	9 minutos
2	8 minutos
3	10 minutos
4	7 minutos
5	8 minutos
6	7 minutos

Como se ve, el método no exige más de 10 minutos, rapidez suficiente para las necesidades de control.

L) Error del método.-

Trabajando en las condiciones establecidas más arriba se puede obtener un dato suficientemente exacto como para satisfacer las exigencias de la industria siderúrgica.

Las determinaciones tabuladas a continuación, efectuadas con aceros tipos del National Bureau of Standard y certificados por el método gravimétrico, muestran la aproximación alcanzada.

Determinaciones	C% obtenido	C% real	Diferencia
1ra.	0,200	0,202	- 0,002
2da.	0,196	0,202	- 0,006
3ra.	0,200	0,202	- 0,002
4a.	0,202	0,202	0,000

$$X_m = \frac{\sum m}{n} = \frac{0,200 + 0,196 + 0,200 + 0,202}{4} = 0,199$$

$$e = X_m - X = 0,199 - 0,202 = -0,003$$

$$e = (-0,003/0,202) 100 = - 1,4\%$$

Determinaciones	C% obtenido	C% real	Diferencia
1ra.	0,604	0,617	- 0,013
2da.	0,603	0,617	- 0,014
3ra.	0,605	0,617	- 0,012
4a.	0,618	0,617	0,001

$$X_m = \frac{\sum m}{n} = \frac{0,604 + 0,603 + 0,605 + 0,618}{4} = 0,607$$

$$e = X_m - X = 0,607 - 0,618 = -0,011$$

$$e = (-0,011/0,617) 100 = - 1,8\%$$

El resultado de estas experiencias demuestra que el error se mantiene por debajo de 2%, aproximación más que suficiente para las necesidades de control y de especificación.

M) Conclusiones.-

Todo lo expuesto conduce a sentar las condiciones óptimas de trabajo y a establecer la técnica operatoria más indicada.

- 1) Asegurarse del calibrado de la escala y verificar las condiciones $V_b/V_t > 1$ y $V_b/V_a < 1$.
- 2) Mediante las llaves 10 y 11 poner en comunicación la bureta gasométrica con el exterior y, elevando el frasco de control, llenarla con el líquido de cierre hasta el enrase superior. Cerrar ambas llaves y poner el frasco sobre la mesa.
- 3) Mediante la llave 11 poner en comunicación la bureta gasométrica con el bulbo de absorción y esperar que el bulbo se llene y enrase con el líquido de absorción (solución de hidróxido potásico al 40%), después de lo cual cerrar la llave 11.
- 4) Mediante las llaves 10 y 11 poner en comunicación la bureta con el exterior, y elevando el frasco de control, llenarla nuevamente con el líquido de cierre hasta el enrase superior. Cerrar ambas llaves y poner el frasco sobre la mesa.
- 5) Elevar la temperatura del horno a 1150°C si se trata de aceros y a 1250°C si se trata de ferroaleaciones.
- 6) Cargar la navecilla previamente ensayada con la muestra pesada y cubrirla con 1 g de fundente previamente ensayado también. El peso de la muestra oscilará entre 1 g para los aceros y 0,2 g para las ferroaleaciones y fundiciones de alto carbono.
- 7) Introducir la navecilla cargada en el tubo de combustión y arrastrarla hasta la zona más caliente, tapar inmediatamente el tubo, conectar mediante la llave 11 el tren de combustión con la bureta gasométrica, esperar a que el nivel del líquido de cierre de la bureta se estabilice y luego abrir la válvula de reducción del cilindro de oxígeno, de forma tal de lograr una corriente de oxígeno de unos 200ml por minuto.
- 8) Cuando el líquido de cierre de la bureta está por llegar a la parte inferior de la escala, cerrar simultáneamente la llave 11 y la válvula de reducción, destapar el tubo de combustión y retirar la navecilla.
- 9) Enrasar y hacer la lectura L_i en la bureta gasométrica. Mediante la llave 11 conectar la bureta con el bulbo de absorción, elevar el frasco de control hasta el soporte superior del aparato y esperar que toda la masa gaseosa de la bureta pase al bulbo de absorción, después de lo cual bajar el frasco y esperar que el gas vuelva a la bureta. Repetir esta operación tres veces más. Después del último lavado bajar el frasco de control de forma tal que el bulbo de absorción se llene completamente y se enrase. Entonces cerrar la llave 11.
- 10) Esperar 30 segundos, enrasar y hacer la lectura L_f . La diferencia ($L_f - L_i$) es el volumen de anhídrido carbónico leído en las condiciones de trabajo. Restar la pérdida del ensayo en blanco debida a la navecilla y al fundente, observar la temperatura del gas de la bureta y la presión de la atmósfera, establecer mediante la tabla "ad hoc" el factor de corrección F y deducir el volumen correcto.

[Handwritten signature]

REFERENCIAS

- 1) F.T.Sisco.- The Alloys of Iron and Carbon, Vol. II, ed. Mc Graw-Hill Co., New York (1937).
- 2) S.Epstein.- The Alloys of Iron and Carbon, Vol. I, ed. Mc Graw-Hill Co., New York (1936).
- 3) H.J.Goldsmith.- J. Iron and Steel Inst., Vol. 160, 345 (1948).
- 4) R.J.Eddy.- Testing, Vol. 1, 49 (1924).
- 5) R.J.Eddy.- Testing, Vol. 1, 160 (1924).
- 6) H.W.Work y T.H.Clark.- Technical Publication of Am. Inst. Metal. and Min. Eng., Nº 1132.
- 7) V.Eggerts.- Chem. News, 7, 254 (1863) y 47, 173 (1881).
- 8) A.Portevin.- Rev. Meta., 13, 426 (1916).
- 9) O.B.Blank y N.S.Sventitsky.- Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de la U.R.S.S., Vol. XLVIII, 4, 252 (1945).
- 10) F.H.Emery y H.S.Boath.- Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., Vol. 7, 6, 419 (1935).
- 11) M.Ardenne y F. Bernhard.- Z. Physik, 122, 740 (1948).
- 12) L.F.Tarasov.- The Iron Age, Vol. 149, 16, 39 (1942).
- 13) W.G.Hildorff y C.H.Mc Collam.- Metal Handbook of Am. Soc. Met., 397 (1935).
- 14) K.L.Clark y N. Kowall.- Techn. Publ. Am. Inst. Met. and Min. Eng., Nº1681 (1944).
- 15) E.Nolly.- Rev. Metal., 8, 391 (1911) (C.A.).
- 16) R.Fresenius.- Traite D'Analyse Chimique, trad. L.Gautier, ed. Masson et Cie., Paris (1900).
- 17) E.J.Vaughan y C.Whalley.- J.Iron and Steel Inst., Vol. 155, 2, 535 (1946).
- 18) D.D.Tunnielif, E.D.Peters, L.Lykken y F.D.Tuemler.- Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 710 (1946).
- 19) C.N.Hale y W.F.Muelhberg.- Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 317 (1936).
- 20) C.Holthaus.- Stahl und Eisen, 44, 1515 (1925) (C.A.).
- 21) L.Campreden.- Guide Pratique du Chimiste Metallurgiste et l'Essayeur,
- 22) G.Mars.- Stahl und Eisen, 29, 1155 (1909).
- 23) J.R.Cain.- J.Ind. and Eng. Chem., Vol 6, 6, 465 (1914).
- 24) J.R.Cain y L.C.Maswell.- J.Ind. and Eng. Chem., Vol. II, 2, 852 (1919).
- 25) E.Corleis.- Stahl und Eisen, Vol. 18, 13, 589 (1894).

- 26) T.D.Jensen.- Trans. Am. Electr. Soc., Vol. 37, 227 (1920).
- 27) J.Navarro.- Chimie et Industrie, Vol. 18, 6, 993 (1924).
- 28) L. Medicus.- Précis d'Analyses Chimie Industriel, trad. R.Durodier, Paris (1935).
- 29) P.Aulich.- Métodos de Análisis Químico Industrial de Bri, Lunge y D'Ans trad. J.Castells, ed. Labor S.A., t. II, p. 418, Barcelona (1949).
- 30) Communauté Arbed Terres Rouges.- Manuel des Laboratoires Siderurgiques.
- 31) Association Francaise de Normalisation.- Norme A.06 - 301 (1943).
- 32) G.Gavioli.- Metodi de Analisis Chimica Siderurgica, ed. Ulrico Hoepli, Milano (1947).
- 33) G.W.Zbel y J.Suchuch.- The Iron Age, Vol. 145, 18, 31 (1940).
- 34) R.Hostein.- Métodos Analíticos de Aceros, Aceros Aleados y Ferroaleaciones y Técnica Metalográfica, ed.
- 35) Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.- Norma Nº 584.
- 36) G.Lunge y A.Marchlewski.- Stahl und Eisen, 15, 655 (1907).
- 37) Chemische Zentralblatt, Band II, Nº 13, s. 1041 (1907).
- 38) A. Piva y U.Salvedeo.- Ann. Chemm. Applicata, 11, 113 (1918).
- 39) Ströhlein & Co.- Ströhlein Apparat, Düsseldorf.
- 40) Benton Harbord.- Leco Carbon Determinator, Michigan.
- 41) F.W.Küster.- Tablas Logarítmicas (1925).
- 42) Ströhlein & Co.- Umrechnungstabelle zum Kohlenstoffbestimmungsapparat.
- 43) Association Francaise de Normalisation.- Norme A.06 - 301 (1943).
- 44) E.Berl.- Métodos de Análisis Químico Industrial de Berl, Lunge y D'Ans, trad. J.Cereso Giménez, ed. Labor S.A., Barcelona (1946).
- 45) Ch.D.Hodgman.- Handbook of Chemistry and Physics, ed. Chemical Rubber Co
- 46) Holthaus-Seuthe.- Umrechnungstabelle zum C-S Apparat mit eines bei 20°C justierten Bürette.
- 47) W.W.Scott.- Standard Methods of Chemical Analysis, ed. N.H.Furman-Van Nostrand Co., New York (1939).
- 48) Instituto Argentino de Racionalización de Materiales.- Norma 584
- 49) M.Soler, Jefe del Laboratorio de Control de los Altos Hornos de Zapla.- Comunicación privada.