Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Físicas
Unidad de Posgrado

Caracterización microestructural y mecánica de hierro consolidado a partir de escoria Siderúrgica

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctora en Física

AUTOR

Silvia Marisel ESPINOZA SUÁREZ

ASESOR

Dr. Ángel Guillermo BUSTAMANTE DOMINGUEZ

Lima, Perú

2024



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Espinoza, S. (2024). *Caracterización microestructural y mecánica de hierro consolidado a partir de escoria Siderúrgica*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Silvia Marisel Espinoza Suárez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	09993345
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-5333-4045
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Ángel Guillermo Bustamante Dominguez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	06445752
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-5892-3500
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Justiniano Quispe Marcatoma
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09812385
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Chachi Rojas Ayala
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09934476
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Juan Carlos Gonzalez Gonzalez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	00489197
Datos de investigación	

Línea de investigación	A.2.2.1. Ciencia de Materiales
Grupo de investigación	Materiales funcionales/MATEFUN
Agencia de financiamiento	CONCYTEC –FONDECYT - UNMSM Financiación del proyecto Incorporación de Investigadores Contrato No. 12 -2019 – FONDECYT – BM –INC INV.
Ubicación geográfica de la investigación	Edificio: Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Instituto de Investigación de Ciencias Físicas, UNMSM País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Centro poblado: Lima Metropolitana Urbanización: Cercado de Lima Calle: Avenida Germán Amézaga 375 Latitud: -12.05642315 Longitud: -77.0843326901621
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Marzo 2019 – marzo 2024
URL de disciplinas OCDE	1.03.02 -- Física de la materia condensada URI: https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02 1.03.01 -- Física atómica, molecular y química URI: https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.01

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE DOCTORA EN FÍSICA

Siendo las 10:00 am del 12 de julio de 2024, en el salón 109 de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el Jurado de Tesis conformado por los siguientes docentes:

Dr. Justiniano Quispe Marcatoma	(Presidente)
Dr. Chachi Rojas Ayala	(Miembro interno)
Dr. Juan Carlos Gonzalez Gonzalez	(Miembro externo)
Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez	(Asesor)

Se reunieron para la sustentación de la tesis titulada **"Caracterización microestructural y mecánica de hierro consolidado a partir de escoria Siderúrgica"** presentada por la **Mg. Silvia Marisel Espinoza Suárez** egresada del programa de posgrado de Doctorado en Física.

Concluida la sustentación, los miembros del Jurado de Tesis procedieron a formular sus preguntas que les fueron absueltas por la graduada; acto seguido se procedió con la evaluación correspondiente. En forma colegiada, el jurado asigno el calificativo:

Dieciseis (16) Aprobado por logro

Aprobada la sustentación de la Tesis, el jurado evaluador recomienda al Consejo de Facultad que apruebe el otorgamiento de grado académico de Doctora en Física a doña Silvia Marisel Espinoza Suárez.

Siendo las 12:15 pm, se levantó la sesión.

Dr. Justiniano Quispe Marcatoma
Presidente

Dr. Chachi Rojas Ayala
Miembro interno

Dr. Juan Carlos Gonzalez Gonzalez
Miembro externo

Dr. Angel Guillermo Bustamante Domínguez
Asesor

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Ángel Guillermo Bustamante Domínguez, en mi condición de asesor acreditado con el Dictamen N° 014-UPG-FCF-2020 de la tesis, cuyo título es “Caracterización microestructural y mecánica de hierro consolidado a partir de escoria siderúrgica”, presentado por la magíster Silvia Marisel Espinoza Suárez para optar el grado de Doctora en Física,

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el 4 % de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado correspondiente.

Lima, 04 de abril del 2025

Firma del Asesor

UNMSM
Firmado digitalmente por BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ Angel Guillermo FAU 20148092282 hard
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 22.08.2025 16:38:54 -05:00

Nombres y Apellidos del asesor: _____
Ángel Guillermo Bustamante Domínguez

DNI: 06445752

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente: Dr. Justiniano QUISPE MARCATOMA

Miembro externo: Dr. Juan Carlos GONZALEZ GONZALEZ

Miembro interno: Dr. Chachi ROJAS AYALA

Asesor: Dr. Ángel Guillermo BUSTAMANTE DOMINGUEZ

Dedicatoria

A los que me dan luz y fortaleza día a día:

Dios,

Nilo Espinoza y

Ricardo Fernández.

¡Gracias por robarme una sonrisa al amanecer!

Agradecimientos

A Dios, a Nilo, Beatriz y a Ricardo por ser mis pilares. A los investigadores del proyecto ADEMI, a mi profesor y respetado asesor Dr. Ángel Bustamante, por brindarme las herramientas necesarias para culminar este trabajo de investigación. Agradezco a CONCYTEC –FONDECYT - UNMSM por la financiación del proyecto Incorporación de Investigadores (Contrato No. 12 -2019 – FONDECYT – BM –INC INV.)

A todas las entidades y docentes que me abrieron sus puertas en este proceso: SIDERPERU, Universidad Nacional Autónoma de México, Universidad Minas Gerais, Universidad Estadual de Maringá, TECSUP, Universidad Northeastern, Universidad de Hyderabad y a mi alma mater Universidad Nacional Mayor de San Marcos por hacer la diferencia en la formación de investigadores líderes.

Contenido

1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN 13

1.1 Motivación 13

1.2 Situación problemática 14

1.3. Formulación pregunta problematizadora 21

1.4 Justificación teórica 22

1.5 Justificación Práctica 23

1.6. Objetivos 23

1.6.1. Objetivo general 23

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO 24

2.1. Marco Filosófico o epistemológico de la investigación 24

2.2. Antecedentes de investigación 24

2.3. Bases Teóricas 30

2.3.1. Dinámica de las transiciones de fase 30

2.3.1.1. El fenómeno de difusión: ley de Fick 30

2.3.1.2. Coeficiente de difusión y energía de activación 32

2.3.1.3. Nucleación de una nueva fase 34

2.3.1.4. Tasa de nucleación 42

2.3.1.5. Transformación de fase global - Modelo Avrami 51

2.3.2. Pulvimetalurgia 57

2.3.3.1. Técnicas de producción de polvos metálicos 58

2.3.3.2. Procesos mecánicos 58

Trituración y molienda 58

Equipos de molienda por bolas y por vibración 60

Aleación mecánica 62

2.3.3. Proceso químico 64

2.3.3.1. Reducción con carbono 64

2.3.3.2. Proceso carbonil 68

2.3.3.3. Reducción de escorias 69

2.3.4. Propiedades de los polvos metálicos 70

2.3.4.1. Distribución de tamaño de partícula 73

2.3.4.2. Impurezas 73

2.3.4.3. Estándares, polvos metálicos normalizados 75

2.3.4.4. Acondicionamiento y tratamiento químico de los polvos 75

2.3.4.5. Mezcla, combinación y segregación 77

2.3.4.6. Aglomeración 77

2.3.5. Tratamiento térmico 79

2.3.6. Compactación y moldeo 81

2.3.6.1. Moldeo con presión asistida 81

2.3.6.2. Compactación en caliente 82

2.3.6.3. Sinterizado 82

2.3.6.4. Extrusión 83

2. 4. Técnicas de Caracterización y Ensayos de Propiedades Mecánicas 83

2.4.1. Ensayos para determinar propiedades mecánicas 83

2.4.2. Técnicas de caracterización estructural 86

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA/ MÉTODOS 94

3.1 Tipo y diseño de investigación 94

3.2 Hipótesis 94

3.3 Unidad de análisis 95

3.4 Población o universo de estudio 95

3.5 Tamaño de muestra 95

3.6 Técnicas de recolección de muestras 95

3.7 Técnicas usadas 98

3.7.1 Método de fabricación 98

3.7.2 Método de análisis de caracterización 100

3. 8 Procedimiento Experimental 102

3.8.1. Reducción de las muestras provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú 102

3.8.2.1 Proceso termodinámico de reducción de la escoria negra 106

3.8.2.2 Proceso termodinámico de reducción de escamas laminadas 107

3.8.3 Consolidación de las muestras provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú 112
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 119

4.1 Muestras reducidas provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú 119

4.1.1 Muestra Tipo II reducida 119

4.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX) 123

4.1.1.2 Espectroscopia Mössbauer 123

4.1.1.3 SQUID 129

Comentarios finales, muestra TIPO II reducida 131

4.1.2 Muestra Tipo IV reducida 132

4.1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) 135

4.1.2.2 Espectroscopia Mössbauer 137

4.1.2.3 SQUID 138

Comentarios finales, muestra TIPO IV reducida 140

4.2 Muestras consolidadas provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú 141

4.2.1 Muestra Tipo II consolidada, análisis estructural 142

4.2.1.1 EDX y XRF 143

4.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) 144

4.2.1.3 Espectroscopia Mössbauer 146

4.2.1.4 Espectroscopia Mössbauer (CEMS) 150

4.2.1.5 SQUID 152

4.2.1.6 EDS viruta 155

4.2.1.7 EDS 158

4.2.1.8 SEM viruta 160

4.2.1.9 SEM, aumento de x500 y x4 000 164

Comentarios finales, muestra TIPO II Consolidada 166

4.2.2 Muestra Tipo IV consolidada, análisis estructural 167

4.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX) 169

4.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer 172

4.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer (CEMS) 174

4.2.2.4 SQUID 176

4.2.2.5 EDS Viruta 179

4.2.2.6 EDS 184

4.2.2.7 SEM, Viruta 188

4.2.2.8 SEM, aumento de x500, x4 000, x15 000 y x20 000 191

Comentarios finales, muestra TIPO IV consolidada 193

4.3 Análisis, interpretación y discusión de resultados del análisis mecánico, prueba de tracción 196

4.3.1 Tipo II 198
4.3.2 Tipo IV 199

Comentarios finales del análisis mecánico, prueba de tracción 202

Comparación con Estándares 202

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES y PERSPECTIVAS FUTURAS 204

CONCLUSIONES 204
PERSPECTIVAS FUTURAS 205
LISTA DE FIGURAS 207

LISTA DE TABLAS 213

APÉNDICES: 230

A.1. IMPACTO DE LA SOLUCIÓN 230

Propuesta para la solución del problema 230

Paso 1.- Molienda 230
Paso 2.- Reducción 230
Paso 3.- Norma 230
Paso 4.- Compactación/ Extrusión 231
A.2. Beneficio tecnológico 236

A.3 NORMAS 238

Norma: ASTM 615 238
Norma ASTM A36/A 36M 239
A.5 – PUBLICACIONES 240

Artículo: Structural and hyperfine magnetic properties of primary steelmaking slag 240

Artículo: Characterization and Mössbauer spectroscopy of steel slag generated in the ladle furnance in SIDERPERU steel plant 241

Artículo: Characterization of steel billet scales generated during the continuous casting process in SIDERPERU steel plant 242

Artículo: Characterization of black slags obtained during smelting in the electric arc furnace from SIDERPERU following reduction 243

Artículo: Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting 244

Artículo: Characterization of recycled Q235 steel chips from rolling billet scales 245

RESUMEN

Esta tesis doctoral tiene como objetivo principal desarrollar y aplicar técnicas avanzadas de manufactura para el reciclaje de escoria siderúrgica en el contexto peruano, evaluando el impacto de la variabilidad en su composición química sobre la consistencia y calidad del acero producido. Asimismo, se analizan las implicaciones de estos efectos en el cumplimiento de normas internacionales y su potencial adopción en la industria siderúrgica.

El proceso desarrollado comprende cuatro etapas clave: homogenización con molienda, reducción, inclusión de elementos y compactación/extrusión. Las piezas metálicas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente, identificándose el Fe-α como el componente predominante, con un 98% de fase Fe-α y un 2% de Fe^{3+}, confirmado mediante difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Además, el análisis por microscopía electrónica de barrido permitió detectar la presencia de Si, Mn y C.

Los ensayos mecánicos revelaron que las piezas fabricadas presentan un límite elástico de 236 MPa, un esfuerzo máximo cercano a 493 MPa y una deformación máxima del 27%, cumpliendo con los estándares internacionales de construcción. Asimismo, exhibieron un comportamiento plástico post-máximo notable, indicando una buena ductilidad.

Este estudio valida la viabilidad del uso de escoria siderúrgica como materia prima en la producción de materiales metálicos para la construcción, proponiendo un proceso óptimo para su recuperación y reutilización. La investigación resalta la importancia de la innovación en procesos de reciclaje y su contribución al desarrollo sostenible, ofreciendo una solución práctica y efectiva para la industria siderúrgica peruana.

Palabras clave:

Reciclaje de escoria siderúrgica, caracterización mecánica, caracterización estructural, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X, tracción mecánica.

ABSTRACT

This doctoral thesis aims to develop and apply advanced manufacturing techniques for the recycling of steel slag in the Peruvian context, evaluating the impact of chemical composition variability on the consistency and quality of the steel produced. Additionally, it examines the implications of these effects on compliance with international standards and their potential adoption in the steel industry.

The developed process consists of four key stages: milling homogenization, reduction, element inclusion, and compaction/extrusion. The structurally characterized metallic pieces identified Fe-α as the predominant component, with 98% Fe-α phase and 2% Fe^{3+}, confirmed through X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. Furthermore, scanning electron microscopy (SEM) analysis detected the presence of Si, Mn, and C.

Mechanical tests revealed that the fabricated pieces exhibited a yield strength of 236 MPa, a maximum stress close to 493 MPa, and a maximum strain of 27%, meeting international construction standards. Additionally, they demonstrated a notable post-maximum plastic behavior, indicating good ductility.

This study validates the feasibility of using steel slag as a raw material for metallic construction materials, proposing an optimized process for its recovery and reuse. The research highlights the importance of innovation in recycling processes and its contribution to sustainable development, offering a practical and effective solution for the Peruvian steel industry.

Keywords:

Steel slag recycling, mechanical characterization, structural characterization, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, mechanical tensile testing.

1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

La motivación del presente trabajo es proponer técnicas de reciclaje de escoria siderúrgica para mejorar tanto la sostenibilidad ambiental como la calidad de vida de los pobladores de bajos recursos económicos en el Perú. Con ello se obtendría:

1. Impacto ambiental positivo: El reciclaje de escoria siderúrgica es crucial para reducir la cantidad de desechos que terminan siendo enterrados o apilados, lo que puede tener consecuencias negativas para el medio ambiente a largo plazo. Tu investigación podría explorar métodos innovadores para reciclar esta escoria y reutilizarla de manera efectiva en nuevos procesos de fabricación, minimizando así la generación de desechos y contribuyendo a la conservación del medio ambiente.
2. Beneficios económicos para pobladores de bajos recursos: Al desarrollar técnicas de reciclaje de escoria siderúrgica que sean más eficientes y rentables, se podrían abaratar los costos de construcción de viviendas, especialmente en zonas donde los recursos económicos son limitados. Esto podría mejorar la accesibilidad a la vivienda para comunidades desfavorecidas, promoviendo un desarrollo más equitativo y sostenible.
3. Avance tecnológico y desarrollo industrial: Investigar y desarrollar nuevas técnicas de manufactura avanzada para el reciclaje de escoria siderúrgica puede impulsar la innovación tecnológica en el sector industrial del país. Esto no solo podría beneficiar a las empresas siderúrgicas como SIDERPERU y Aceros Arequipa, sino también a otras industrias relacionadas y a la economía en general, creando nuevas oportunidades de empleo y promoviendo el crecimiento económico.

En resumen, este trabajo propone un impacto positivo tanto en el medio ambiente como en la calidad de vida de los pobladores de bajos recursos económicos en el Perú, al mismo tiempo que impulsa el avance tecnológico y el desarrollo industrial del país. Siendo estos impactos mi mayor motivación como científica en el Perú.

1.2 Situación problemática

El aumento de la inmobiliaria en el Perú requiere cada vez de más materiales metálicos de construcción. Estos incrementan su precio en alrededor de 1.2 % cuatrimestralmente, afectando a las zonas de bajos recursos económicos. La Empresa Siderúrgica del Perú S.A.A. (SIDERPERU) y Aceros Arequipa son las principales compañías siderúrgicas del Perú y tienen sus complejos siderúrgicos en las ciudades de Chimbote y Pisco, respectivamente. Sus correspondientes capacidades de producción superan las 500 mil toneladas de productos terminados de acero.

Por otro lado, en las plantas de fusión y reducción se genera, cada 40 minutos, un lote de acero líquido y en este proceso se elimina escoria la cual contiene polvos de óxidos de hierro, calcio y magnesio. Son alrededor de 4 toneladas de escoria por colada. De estas, sólo una es devuelta al horno para reutilizar. Las otras tres toneladas ya no sirven, hay que tomar en cuenta que por día se realizan 30 coladas. Eso alcanza un total de 90 toneladas de escoria, por día, que acaban siendo enterradas o apiladas.

Actualmente, existe una gran preocupación por el reciclaje de metales en estado sólido, pues este puede ofrecer una cantidad significativa de beneficios ambientales (Buléon et al., 1998). La literatura reporta la viabilidad del reciclaje de chatarra de metal ligero "sin derretimiento" (Balajee e Iwasaki, 1969), así como la influencia de algunas aleaciones versus tratamiento térmico y su influencia en propiedades mecánicas (Ragheb et al., 1995). En las últimas décadas, la técnica de reciclaje de estado sólido y su consolidación ha atraído la atención científica en todo el mundo. Se han llevado a cabo varias investigaciones sobre la evolución microestructural y las propiedades mecánicas correspondientes de metales ligeros como el Mg, Ti y sus aleaciones como Mg-Al-Ca, $AZ_{91}D$, $AZ_{31}B$, ZK_{60} (mg-Zn-ZR) etc. (Weissenborn et al., 1995) literatura basada en la fusión de materiales, mostrando que las aleaciones recicladas presentan excelente resistencia, ductilidad y súperplasticidad.

Sin embargo, hasta el momento se han realizado estudios muy limitados en el caso del acero para seguir la ruta de reciclaje de estado sólido y su consolidación debido a dificultades como su gran resistencia a la

deformación y las complejidades para su procesamiento por compresión en métodos calientes.

Entre los estudios reportados hasta el momento se encuentran: El trabajo sobre el procesamiento termomecánico de algunos grados de acero, como que, al aumentar la relación de extrusión en muestras metálicas de magnesio y aluminio, aumenta el límite elástico, así como la resistencia a la tracción (Wang et al., 2006). También se viene estudiando la evolución microestructural en muestras extruidas y sometidas a prensado angular (SPD) (Zhang et al., 2011), así como la relación entre la temperatura de formación, la velocidad de tiemple y el grado de deformación y la resistencia a la deformación en el acero X80 (Reggiani et al, 2010). Además, el incremento en el límite de dureza, desgaste y corrosión en materiales metálicos nitrurados de plasma, etc. Todas estas investigaciones son pruebas de logros avanzados.

La pérdida de minerales portadores de hierro en la escoria siderúrgica constituye un problema que habrá de ser enfrentado por la industria.

SIDERPERU y Aceros Arequipa cuentan con altos hornos y hornos eléctricos en los que se ingresa mineral en forma granulada o de tallos. Ambas siderúrgicas realizan reciclaje aprovechando la chatarra urbana y residuos sólidos. En la ciudad de Lima, alrededor de 5,000 personas recorren diariamente las calles para recoger desechos (chatarra de hierro) transformando el acero en desuso en una actividad que contribuye al medio ambiente y, adicionalmente, a la fuerza laboral.

En la planta de fusión y reducción el alto horno arrabio y hierro esponja a 1600 °C se genera cada 40 minutos un lote de acero líquido que es depositado en recipientes (coladas) donde se controlan las características y temperatura para luego pasar a los hornos cuchara. Allí se inyecta oxígeno y cal (CaO) y Mg, al hierro líquido, que permite que el acero alcance un mayor grado de homogeneidad y mayor calidad ajustando su composición química. En este proceso se elimina escoria la cual contiene óxidos de hierro, calcio y magnesio que se evapora y acaba condensado en un polvo que resulta desechado. Son varias toneladas de escoria las que terminan siendo enterradas.

Posteriormente, mediante la buza u orificio ubicado en la base de la cuchara, el acero pasa por una colada continua, formada por 4 líneas de colada a través de moldes de cobre a temperaturas de 1550 °C. La superficie del acero es entonces solidificada mediante un proceso de enfriamiento con agua hasta tener un semiproducto en forma de palanquillas. Durante este proceso se produce más escoria, pues al contacto con el agua se generan restos finos (de mineral de hierro, de hierro esponja y cascarilla de acero) que no se utilizan debido a que son partículas muy pequeñas.

En la empresa Siderperu, identificaron 4 puntos específicos en los cuales, indican los trabajadores, que se encuentra la mayor pérdida de material. Estos puntos están ubicados tanto en el horno eléctrico (emisiones de polvos rojos y escoria), como en la muestra del horno cuchara y escamas laminadas de la producción de palanquillas. In situ, el grupo de investigación obtuvo 15 kg de muestra de cada punto de mayor aglomeración de escoria. Con este material, se procedió a caracterizar cada muestra con diversas técnicas tales como: DRX, SEM, espectroscopia Mössbauer, entre otras. Líneas abajo se presenta la caracterización realizada y se resume en la Tabla 1.1.

El estudio de caracterización realizado por Borja-Castro (Borja-Castro et al., 2021) muestra que la escoria Tipo I proveniente del horno eléctrico SIDERPERU tiene una composición elemental y estructura cristalina, así como su comportamiento magnético. En el trabajo presentado por Borja-Castro menciona que la estructura cristalina encontrada en el difractograma de rayos X revela la presencia de magnetita, simonkolleita, zincite y sylvite, con la magnetita y la hematita como las principales fases de hierro, consistentes con investigaciones previas (Nyrienda, 1991; Martins et al., 2008). Como parte del estudio, para conocer su composición elemental el artículo presenta resultados usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) donde se discute la presencia predominante de Ca, K, Zn, Fe y Cl, sugiriendo una posible relación con el uso de chatarra galvanizada. Por otro lado, Borja-Castro indica la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+}, con la magnetita mostrando un ordenamiento

magnético de los espines, todo ello gracias a su estudio usando espectroscopia Mössbauer. Las mediciones de magnetización, usando SQUID, demostraron un comportamiento complejo, posiblemente debido a nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético, corroborando estudios anteriores sobre escorias de acero (Dyar et al., 2006; Yoshida y Langouche, 2013; Leon Felix, 2017).

El análisis estructural de la escoria Tipo II, fue realizado por el Bach. R. Valencia, aún sin publicar. Las muestras provenientes del horno de arco eléctrico revelan una composición elemental principal de Ca, Si y Fe, indicando un alto contenido de este último. La presencia de fases mineralógicas como magnetita, srebrodolskita, larnita y wüstita confirmaron esta abundancia de compuestos de hierro, haciéndola adecuada para el reciclaje en la industria siderúrgica (Smith et al., 2020). La micrografía SEM proporciona información valiosa sobre la morfología de la escoria, destacando su porosidad y la presencia de láminas y pliegues, sugiriendo eventos de ebullición y explosiones durante la fundición a alta temperatura. Los análisis de EDX y XRF brindan detalles sobre la composición elemental, identificando elementos principales como Fe, Ca, Si y Mn, junto con trazas de Cr, Ti y otros elementos (Chiang y Pan, 2017). El análisis de DRX revela la presencia de compuestos característicos de las escorias negras formadas en hornos de arco eléctrico, como wüstita, magnetita, larnita y srebrodolskita, proporcionando información sobre los procesos de formación y las condiciones de reacción durante la fundición (Menad et al., 2021; Teo et al., 2020). El espectro Mössbauer muestra la presencia de wüstita no estequiométrica, lo que indica intercambios electrónicos entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos, lo que es relevante para comprender la estructura y las propiedades magnéticas de la escoria (Yi et al., 2012; Yoshida y Langouche, 2013).

La muestra de escoria Tipo III, fue estudiada por el Bach. Borja-Castro y publicada (Domínguez, 2022). En este estudio se caracteriza detalladamente para su diagnóstico estructural y posible reciclaje. Los análisis realizados incluyeron técnicas como microscopía electrónica de barrido

(SEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Mössbauer y magnetometría con SQUID. Se identificó una composición rica en hierro y calcio, con la presencia de otros elementos como Mn, Cr y Zn, corroborada por análisis de SEM-EDX y XRF. La presencia de nanopartículas y diversas fases cristalinas, como larnita, ankerita, wustita, hematita, magnetita, srebrodolskita y kirschteinita, detectadas mediante análisis de DRX; siendo estos resultados consistentes con estudios previos sobre escorias de acero Vandenberghe et al. (2000); Wang (2016); Martins et al. (2008) y García-Martínez et al. (1994). La espectroscopia Mössbauer reveló la presencia de diferentes fases de hierro, como wustita, hematita, magnetita y srebrodolskita, mientras que las mediciones magnéticas sugirieron la presencia de una fase superparamagnética. Además, se observó un estado de bloqueo aparente a bajas temperaturas en las curvas de magnetización, indicando la presencia de dominios magnéticos en las muestras. (Domínguez et al., 2022).

El análisis de la muestra Tipo IV, de las cascarillas de palanquilla de acero, realizado por Borja-Castro y publicado en el 2021 (Borja-Castro et al., 2021), revela la presencia predominante de wustita, magnetita y hematita como las principales fases cristalográficas, lo que indica un contenido significativo de hierro y sugiere su idoneidad para el reciclaje siderúrgico (García y Pérez, 2018). La escoria negra, recolectada después del primer proceso de fundición en el horno de arco eléctrico, muestra una composición química dominada por hierro, calcio, silicio y manganeso, junto con trazas de otros elementos. Además, identificaron diferentes fases cristalinas como wustita, magnetita, larnita y srebrodolskita mediante difracción de rayos X (García et al., 2022). Si bien la wustita es el componente predominante, la presencia de magnetita y hematita indica un contenido significativo de hierro, lo que la convierte en un material apto para el reciclaje siderúrgico (García y Pérez, 2018). La micrografía reveló una morfología compuesta por capas de apilamiento y partículas aglomeradas. La composición elemental mostró una alta concentración de hierro (Fe) y calcio (Ca), junto con trazas de otros elementos como silicio (Si), manganeso (Mn),

cromo (Cr) y cobre (Cu). Por otro lado, la muestra Tipo IV, que consiste en cascarillas de palanquilla de acero, caracterizadas por Borja (2021), presenta wustita, magnetita y hematita como las principales fases cristalográficas. Si bien la wustita es el componente predominante, la presencia de magnetita y hematita indica un contenido significativo de hierro, lo que la convierte en un material apto para el reciclaje siderúrgico (García y Pérez, 2018).

La producción de acero es una actividad industrial fundamental para diversas economías, pero también genera una cantidad significativa de desechos, incluida la escoria de acero, que puede contribuir a la contaminación ambiental y a las emisiones de CO^2. La gestión adecuada de estos residuos es crucial para reducir el impacto ambiental de la industria siderúrgica (Pauliuk, 2013).

La cascarilla de laminación es otro subproducto de la industria siderúrgica que se genera durante el proceso de laminación en caliente. A pesar de su alto contenido de hierro y su composición de minerales de óxidos de hierro, estas cascarillas a menudo se tratan como residuos, lo que representa una oportunidad perdida para su valorización y reciclaje (Jikar y Dhokey, (2020); Ruhiyuddin, Iwao y Kaneko, (2014); Cho y Lee (2008); Cunha, Toledo Filho, Fairbairn y Silva, (2006).

El resultado de cada una de las caracterizaciones realizadas se muestra en la Tabla 1, cada uno de los estudios proporciona una comprensión detallada de la composición y las propiedades de la escoria y las escamas de palanquillas de acero generadas por SIDERPERU, y destaca su potencial para el reciclaje y la reutilización en diversas aplicaciones industriales, lo que podría contribuir a una gestión más sostenible de los residuos en la industria siderúrgica.

Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas técnicas de manufactura avanzada para el reciclaje de escoria siderúrgica.

Tabla 1. 1 *Caracterización de la escoria encontrada en planta siderúrgica Siderperu, Chimbote, Perú*

	Tipo I		**Tipo III R**		**Tipo III D**		**Tipo II**		**Tipo IV**	
	EDS	**XRF**	**EDS**	**XRF**	**EDS**	**XRF**	**EDS**	**XRF**	**EDS**	**XRF**
Energía Dispersiva de rayos X (EDX) **Fluorescencia de rayos X (XRF)**	Zn (59%)	Zn (49%)	Fe (47%)	Fe (47%)	Fe (27%)	Fe (36%)	Fe (33%)	Fe (38%)	Fe (73%) O (25%)	Fe (98%)
	Fe (23%)	Fe (21%)	Ca (30%)	Ca (30%)	Ca (53%)	Ca (33%)	Ca (48%)	Ca (30%)		
	Cl (15%)	Cl (11%)	Si (12%)	Si (18%)	Si (9%)	Si (10%)	Si (11%)	Si (17%)		
					Mn (10%)	Mn (10%)				
Difracción de rayos X (DRX)	Fe_3O_4		Ca_2SiO_4 (50%)		$Ca_2Fe_2O_5$ (45 %)		FeO		FeO	
	ZnO		$Ca_{2.32}Mn_{0.68}Si_2O_7$ (23%)		$Ca_{2.32}Mn_{0.68}Si_2O_7$ (26 %)		Fe_3O_4		Fe_3O_4	
	$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$		FeO (12 %)		$CaFeSiO_7$ (17%)		Ca_2SiO_4		Fe_2O_3	
			Fe_2O_3 (8%)		Fe_3O_4 (7 %)		$Ca_2Fe_2O_5$			
			Fe_3O_4 (7%)		FeO (5 %)		CaSi			
Espectroscopia Mössbauer (EM)	**RT**	**50k**	**RT**		**RT**		**RT**		**RT**	
	Fe^{2+} (64%)	Fe^{2+} (53%)	$Fe_{1-x}O$ (Fe^{2+}) (53%)		Fe^{2+} (34%)		$Fe_{1-x}O$ (Fe^{2+}) (57%)		FeO (39%)	
	Fe_3O_4 (34%)	Fe_3O_4 (39%)	$Fe_{1-x}O$ (Fe^{3+}) (8%)		Fe_3O_4 (32%)		Fe_3O_4 (30%)		Fe_3O_4 (36%)	
	Fe_2O_3 (2%)	Fe_2O_3 (8%)	Fe_3O_4 (37%)		$Ca_2Fe_2O_5$ (16%)		$Fe_{1-x}O$ (Fe^{3+}) (6%)		Fe_2O_3 (25%)	

			Fe_2O_3 (2%)	$CaFeSiO_4$ (Fe^{2+}) (11%)	$Ca_2Fe_2O_5$ (7%)	
				Fe^{3+} (7%)		

1.3. Formulación pregunta problematizadora

¿De qué manera la variabilidad en la composición química de la escoria siderúrgica influye en la calidad y consistencia del acero reciclado, y cuáles son sus implicaciones para el cumplimiento de estándares internacionales y su adopción en la industria?

1.4 Justificación teórica

La pérdida de minerales de hierro en la escoria siderúrgica constituye para el país un problema económico y ambiental.

Es necesario mejorar la eficacia del proceso de separación de los metales y la reutilización de los residuos, así como la formación de especialistas en el área.

El sector inmobiliario en el Perú ha experimentado un crecimiento sostenido en los últimos años, lo que ha incrementado la demanda de materiales metálicos de construcción. Según la Cámara Peruana de la Construcción (CAPECO), los precios de estos materiales aumentan en un promedio del 2 % cada cuatro meses. Este incremento representa un desafío significativo para las poblaciones de bajos recursos, que se ven limitadas en el acceso a materiales de calidad y recurren a opciones como la madera, el adobe y el barro para la construcción de viviendas. En este contexto, la presente investigación busca desarrollar y aplicar técnicas avanzadas de manufactura para el reciclaje de escoria siderúrgica, con el fin de evaluar cómo la variabilidad en su composición química afecta la calidad del acero recuperado. A partir de este conocimiento, se pretende optimizar su reutilización en la industria siderúrgica y promover su posible aplicación en la construcción.

En el ámbito académico y de recursos humanos, es necesario contar con especialistas en eficacia y aprovechamiento en la recuperación de escoria siderúrgica; capacitar a jovenes investigadores en esta temática.

En el ámbito científico, es necesario una mejor comprensión de los fenómenos de superficie que ocurren en el proceso de separación y de los mecanismos de absorción de los minerales de hierro, así como delimitar las mejores condiciones de operación para el perfeccionamiento del proceso siderúrgico a gran escala.

1.5 Justificación Práctica

- Mejorar los procesos de recuperación de residuos.
- Fortalecer la rama de la Física aplicada a la industria.
- Usar la técnica de espectroscopia Mössbauer en la metalurgia para el estudio de la presencia de las fases características de hierro para caracterizar aceros.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Desarrollar y aplicar técnicas avanzadas de manufactura para el reciclaje de escoria siderúrgica en el contexto peruano, con el objetivo de evaluar cómo la variabilidad en su composición química afecta la consistencia y calidad del acero producido, y determinar las implicaciones de este impacto para el cumplimiento de normas internacionales y su potencial adopción en la industria siderúrgica.

1.6.2. Objetivos específicos

1. Consolidar piezas metálicas de acero a partir de escoria siderúrgica por reducción y consolidación, utilizando técnicas de manufactura avanzada.
2. Caracterizar estructuralmente las piezas metálicas consolidadas a partir de escoria siderúrgica mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Mössbauer para entender su composición y microestructura.
3. Comparar las propiedades mecánicas de las piezas metálicas consolidadas, obtenidas mediante ensayos de tracción, con las propiedades de las piezas de construcción convencionales disponibles en el mercado internacional, con el fin de evaluar su calidad y rendimiento.
4. Sugerir el proceso óptimo para la reutilización de la escoria siderúrgica, considerando el tipo de desecho y basándose en los resultados estructurales y propiedades mecánicas obtenidas de las piezas metálicas fabricadas, con el objetivo de maximizar su aprovechamiento en la industria de la construcción.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Marco Filosófico o epistemológico de la investigación

La investigación está enmarcada en el paradigma lógico-positivista o empírico-analítico (empírico), debido a que es una Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas (Básicas) donde se usará el método científico (Monismo metodológico) para la construcción del conocimiento del proceso de reutilización de escoria siderúrgica.

2.2. Antecedentes de investigación

Trabajo sobre reciclaje de aluminio

Esta investigación versa sobre la recuperación del material de aluminio, trabajo escrito por Paraskevas et al. (2017) titulado “Reciclado de estado sólido de aleaciones de aluminio a través de un proceso de extrusión en caliente”, este artículo menciona que mientras la simbiosis industrial ha llevado a una mayor eficiencia energética y de recursos en las industrias de procesos, el concepto aún no se ha aplicado en la fabricación de productos discretos. Los autores explican que la chatarra de metal primero se recicla de manera convencional por lo que, en su búsqueda de un mejor proceso de reutilización, puntualizan que existen pérdidas sustanciales de eficiencia energética y de recursos. Sin embargo, discuten que investigaciones recientes han demostrado la viabilidad del reciclaje "sin fundir" la chatarra de metal ligero (propuesta de esta investigación), lo que permite vislumbrar por primera vez para estos investigadores, en el 2017, una posible simbiosis industrial. Para ello, proponen varias técnicas de reciclaje de estado sólido (como el reciclaje a través de extrusión en caliente o sinterización por plasma de chispa) para la consolidación de chatarra, directamente en productos a granel mediante la interrupción física y la dispersión de la película superficial de óxido al imponer una tensión plástica y de corte significativa. Los métodos de reciclaje de estado sólido pueden omitir pérdidas sustanciales de material ya que evitan el paso de reciclaje metalúrgico. En este contexto, en el mencionado artículo se demuestra el caso de la producción directa de perfiles

de aluminio a granel mediante extrusión en caliente a escala industrial. Las pruebas de extrusión las realizaron directamente en la línea de producción, lo que destaca los potenciales de escalamiento y la relevancia industrial de la investigación. Los investigadores recolectaron una cantidad significativa de virutas de mecanizado, las limpiaron químicamente y compactaron en frío las palanquillas basadas en virutas con una densidad relativa de ~80 %. Posteriormente, describen la consolidación de la chatarra imponiendo una deformación plástica y de cizallamiento significativa en el material durante la extrusión en caliente. El artículo presenta la secuencia del proceso de producción junto con las investigaciones microestructurales y la comparación de las propiedades mecánicas en fundición, utilizando como referencia el perfil trabajado.

El impacto ambiental para procesar la chatarra de aluminio en diferentes aleaciones es crucial y se hace necesario desarrollar una estrategia de gestión de chatarra sostenible para cerrar los ciclos de reciclaje. La chatarra de producción de aluminio se recicla convencionalmente por refundición, un procedimiento para el cual se han informado pérdidas sustanciales de eficiencia energética y de recursos. Sin embargo, el reciclaje a través de la extrusión en caliente ha demostrado la viabilidad del reciclaje 'sin fusión' con un alto potencial en la implementación directa al nivel de producción, lo que brinda un primer vistazo de la posible simbiosis industrial sistemática a gran escala.

En este trabajo se ilustra la aplicabilidad y la eficacia de la extrusión en caliente como técnica para producir perfiles a granel directamente a partir de chatarra de mecanizado. Esta investigación se ha centrado en ampliar las técnicas de reciclaje y acercarlas un paso más al nivel de producción. Se cree que la implementación y ampliación de los enfoques desarrollados es una contribución de gran importancia para el reciclaje sostenible de metales. Se presenta como propuesta el continuar la investigación centrada en mejorar las propiedades mecánicas de los perfiles reciclados mediante la utilización de rutas de deformación más complejas o una relación de extrusión más alta para inducir una mayor deformación plástica en el material.

Reciclaje de aleación de magnesio

El proceso de extrusión ha sido usado en la presente investigación, debido a su respuesta en rangos de extracción en caliente. El trabajo desarrollado por Hu et al. (2012), en el artículo llamado “Reciclaje de estado sólido de chips de aleación de magnesio AZ91D” donde se estudió un método para reciclar chips de aleación de magnesio AZ91D mediante reciclaje en estado sólido demustra los beneficios de este proceso. Con respecto a los experimentos de Hu (2012) adopta la presión de prensado en frío y la extrusión en caliente, tal como este trabajo plantea. Los resultados de Hu indican que las muestras recicladas de aleación de magnesio AZ91D presentan mejores propiedades mecánicas que consisten en granos finos debido a la recristalización dinámica. Los mecanismos de recristalización dinámica dependen del proceso de deformación plástica y cambia con la temperatura de deformación.

Entre 300-350 °C, se asocian mecanismos de deformación debido al deslizamiento basal y maclas, formándose las estructuras de “collar”. Entre 350-400 °C se da un deslizamiento cruzado como resultado de la formación de nuevos granos y refinamiento del mismo. Por encima de 400 °C; las dinámicas de los mecanismos de recristalización están controladas por el ascenso de dislocaciones y los granos recristalizados son homogéneos. La resistencia a la tracción de especímenes reciclados aumenta con el incremento de la velocidad de deformación. Cuando la rapidez de deformación es demasiado alta, aparecen grietas y fracturas en la superficie y afectan la resistencia a la tracción de las muestras recicladas.

El trabajo de Hu et al. (2012) investiga el efecto de la temperatura de extrusión y la velocidad de deformación sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación de magnesio $AZ_{91}D$ reciclada, concluyendo que los especímenes reciclados de aleación de magnesio $AZ_{91}D$ muestran mejores propiedades mecánicas. Los investigadores mencionan que el reciclaje de estado sólido es un método eficiente para el reciclaje de chips de aleación de magnesio y agregan que la resistencia a la tracción de las muestras recicladas aumenta con el incremento de la velocidad de deformación. Reportan que cuando la velocidad de deformación es demasiado alta, aparecen grietas y fracturas en la superficie que afectan la resistencia a la tracción de las muestras recicladas.

Tasa de reducción del mineral de hierro

Kawanari et al. (2011) realizó un trabajo sobre procesos térmicos del acero llamado “Mejora de la tasa de reducción del mineral de hierro mediante la utilización de compuestos de mineral de hierro/carbono que consisten en partículas finas de mineral de hierro y material de carbono altamente termoplástico” donde los autores discuten que la disminución de la temperatura de la zona de reserva térmica aumenta la eficiencia energética de la fabricación de hierro en altos hornos. La velocidad de la reacción es de reducción directa y la velocidad de la reacción de gasificación del coque debe aumentar significativamente por debajo de 1000 °C en una atmósfera pobre en CO. Por ello, este trabajo ha propuesto un compuesto de mineral de hierro/carbono (llamado IOC) como nueva materia prima que puede mejorar la tasa de reducción del mineral de hierro. En la investigación de Kawanari examinaron la posibilidad de mejorar la tasa de reducción mediante la preparación de una especie de muestra IOC ideal, que consiste en partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) de tamaño nanométrico (10-70 nm de diámetro) y un material de carbono (C) preparado a partir de una resina termoplástica. Las partículas de Fe_2O_3 de tamaño nanométrico en la muestra del IOC se redujeron sorprendentemente a Fe, en unos pocos minutos, a una temperatura baja como 650 °C en una atmósfera inerte. Esto ocurrió aumentando el área intersticial entre las partículas de Fe_2O_3 y el carbono y estableciendo un contacto íntimo entre los dos.

El carbono de la muestra IOC también se gasificó por completo en menos de 10 minutos a una temperatura tan baja como 750 °C en una atmósfera de dióxido de carbono (CO_2). El documento reporta que descubrió una mejora espectacular de la tasa de gasificación y que se logra mediante la mejora de una de las reacciones de reducción directa, la reacción entre las partículas de magnetita (Fe_3O_4) y el carbono, con la ayuda de la medición XRD *in situ.* Esto sugirió que la mejora tanto de la velocidad de reacción de reducción como de la velocidad de reacción de gasificación se realiza mediante el mismo mecanismo. Estos nuevos hallazgos darán una pista para diseñar muestras IOC aplicables a la fabricación de hierro en altos hornos. Aquí se tuvo como objetivo examinar la posibilidad de mejorar la tasa de

reducción del mineral de hierro a bajas temperaturas mediante la reacción de reducción directa o de gasificación del coque mediante el uso de una especie de muestras IOC ideales.

Por lo tanto, se demostró que la tasa de reducción se puede mejorar drásticamente si la IOC se diseña para maximizar el área intersticial entre las partículas de mineral de hierro y el carbono, logrando así un contacto íntimo entre los dos.

Bhatta et al. (2021) en su artículo titulado “Microestructura y propiedades mecánicas del acero $4Cr_5MoSiV$ (H11) reciclado en estado sólido preparado por pulvimetalurgia” muestra el mecanizado de virutas de acero $4Cr_5MoSiV$ (H11 o ASTM A681), las cuales fueron trituradas y luego consolidadas en discos mediante prensado en caliente. En el artículo se presentan las propiedades mecánicas de tracción y su comportamiento a la fractura de las muestras tratadas. Además, se comenta sobre la conformación de la microestructura compuesta por hierro alpha (Fe-α) como matriz, junto con inclusiones no metálicas distribuidas heterogéneamente y fases secundarias precipitadas. Determinaron el límite elástico, la resistencia a la fractura y el alargamiento a la fractura de los discos consolidados que se encuentran en el rango de 215~264 MPa, 344~415 MPa y 1,2~2,6 %, respectivamente. La resistencia del acero H11 reciclado fue comparable con la del acero H11 metalúrgico en lingotes, pero la ductilidad a la tracción del primero fue significativamente menor que la del segundo, principalmente causada por la fractura de las inclusiones no metálicas a lo largo con las partículas duras de la fase secundaria en el acero. El objetivo del trabajo fue estudiar la microestructura y las propiedades mecánicas (tracción, dureza y fractura) de aceros 4Cr5MoSiV (H11) reciclados preparados mediante la técnica de reciclado sin fusión. En el artículo concluyen que se ha investigado la microestructura, propiedades mecánicas y comportamientos de fractura de muestras de acero reciclado $4Cr_5MoSiV$ (H11) consolidadas mediante prensado en caliente. El acero reciclado presenta una respuesta mecánica ligeramente inferior en términos de límite elástico, resistencia máxima a la tracción y ductilidad a la tracción. La matriz de ferrita (Fe-α) es desordenada y discontinua, causada predominantemente por inclusiones no metálicas oxidadas y fases secundarias ricas en cromo, aunque la inclusión oxidada y la

fase secundaria precipitada conducen a una disminución del límite elástico, la resistencia a la tracción y la ductilidad a la tracción. La factografía de la superficie de fractura del espécimen de tracción revela falla por fractura de manera frágil.

2.3. Bases Teóricas

2.3.1. Dinámica de las transiciones de fase

2.3.1.1. El fenómeno de difusión: ley de Fick

Los fenómenos de difusión (Papon, 2006), es decir, el movimiento de átomos o moléculas dentro de un gas, un líquido o un sólido en una distancia más o menos larga, determinan la dinámica de un gran número de transiciones de fase y hacen posible la nucleación.

Observamos que la difusión es un fenómeno que permite a un sistema físico alcanzar un estado de equilibrio a partir de un estado inicial de no equilibrio. Por lo tanto, hay difusión de calor entre las partes de alta y baja temperatura de un sólido (por un mecanismo de conducción) y difusión de materia en una solución cuando hay una diferencia de concentración en ella. Las variaciones espaciales y temporales en la temperatura y densidad de las partículas en un sistema obedecen a ecuaciones que tienen la misma forma.

La nucleación en una fase pura o en una fase con un solo constituyente, denominada nucleación homogénea, implica autodifusión (difusión de partículas idénticas).

Designando el número de partículas por unidad de volumen por n(r,t) y el flujo de átomos o moléculas por J, es decir, el número de partículas que cruzan una unidad de superficie por unidad de tiempo en gradiente de concentración ∇n, entonces tienen la siguiente ecuación, que es la primera ley de Fick para la difusión:

$$\vec{J} = -D\nabla n \qquad \ldots (2.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión. El signo **-** explica el hecho de que el flujo D y el gradiente de concentración tienen signos opuestos. Si la fase es pura, D es el coeficiente de autodifusión. Teniendo en cuenta la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla . J = 0 \qquad \ldots (2.2)$$

tenemos la ecuación general para la difusión tridimensional

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \qquad \ldots (2.3)$$

La ecuación (2.3) es la segunda ley de difusión de Fick.
La ecuación (2.3) no tiene una solución particular para un sistema 3D. Para un sistema unidimensional y con transformación de Fourier:

$$n(x,t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}\, exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right\} \qquad \ldots (2.4)$$

N es el número total de partículas en un volumen infinito paralelo al eje **x** y la sección unitaria perpendicular a este eje, donde todas las partículas están concentradas en x_0 para t = 0. El cuadrado medio del movimiento de las partículas está escrito con (2.4):

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0)^2 n(x,t)dx = 2Dt \ldots (2.5)$$

Observe que para partículas de radio que se mueven en un fluido de viscosidad **n**, el coeficiente de difusión de partículas con radio **r** viene dado por la Ley de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{kT}{6\pi rn} \ldots \qquad (2.6)$$

Para un medio isotrópico tridimensional, (2.4) se generaliza en la forma

$$n(r,t) = N(4\pi Dt)^{\frac{-3}{2}}\left(\frac{r^2}{4Dt}\right) \qquad \ldots (2.7)$$

Para partículas de radio = 0.2μ disueltas en agua a temperatura ambiente, **r** encontramos que su desplazamiento promedio al final de 30 segundos es 8μ. Este es el fenómeno del movimiento browniano.

2.3.1.2. Coeficiente de difusión y energía de activación

La difusión de materia implica el movimiento de átomos o moléculas dentro de un sólido o fluido que debe tener energía suficiente para mover partículas desde su posición de equilibrio.

La existencia de un sitio vacío, una vacante, facilita la difusión en sólidos.

En un líquido, la teoría de Frenkel se basa en la hipótesis de la existencia de agujeros en el líquido que facilitarían los movimientos moleculares dentro de él.

La difusión requiere que las partículas crucen una barrera de energía potencial para que puedan moverse dentro de una fase (Figura 2.1).

Si ΔG_0 designa la variación en la entalpía libre por partícula necesaria para cruzar la barrera de potencial, la probabilidad P_0 de que las partículas tengan energía suficiente para hacer esto viene dada por:

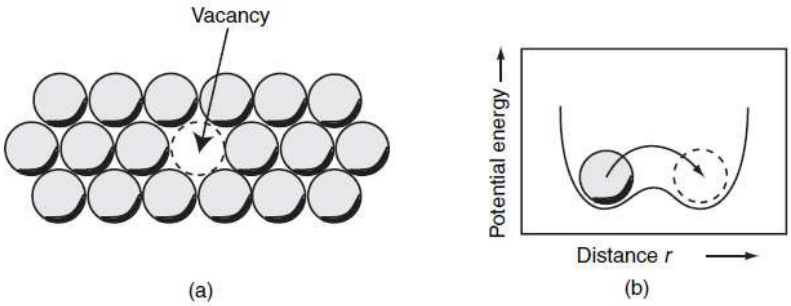
$$P_0 = C^{st} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \tag{2.8}$$

Siendo *k* la constante de Boltzmann

Si $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$, (2.8) puede ser escrito como:

$$P_0 = C^{st} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT} + \frac{\Delta S_0}{k}\right) = C^{st} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) \tag{2.9}$$

Figura 2. 1 *Vacante en una celdilla de cristal La vacante (a) debe superar una barrera potencial (b) para moverse, asociada con la variación de la entalpía libre ΔG_0 (Papon, 2006)*



En el caso de un sólido, las partículas se difunden ocupando los vacíos presentes en el material. Si ΔHL es la entalpía de formación de estas vacantes, la probabilidad de la existencia P_L de una vacante en la vecindad de una partícula es una función de Boltzmann del tipo:

$$P_L = C^{st} \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{kT}\right) \qquad (2.10)$$

La probabilidad de P_D asociada con este mecanismo de difusión es así:

$$P_D = C^{st} P_0 \; P_L = C^{st} \exp\left(-\frac{\Delta H_0 + \Delta H_L}{kT}\right) \qquad (2.11)$$

La P_D se puede interpretar como la frecuencia de "saltos" de una partícula de una posición de equilibrio a otra.

El coeficiente de difusión D de una partícula es inversamente proporcional al "tiempo de vida", es decir, el tiempo de residencia en una posición de equilibrio. Por tanto, D también es proporcional a la frecuencia de los saltos P_D de una vacante a otra.

Entonces tendremos:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0 + \Delta H_L}{kT}\right) \tag{2.12}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \tag{2.13}$$

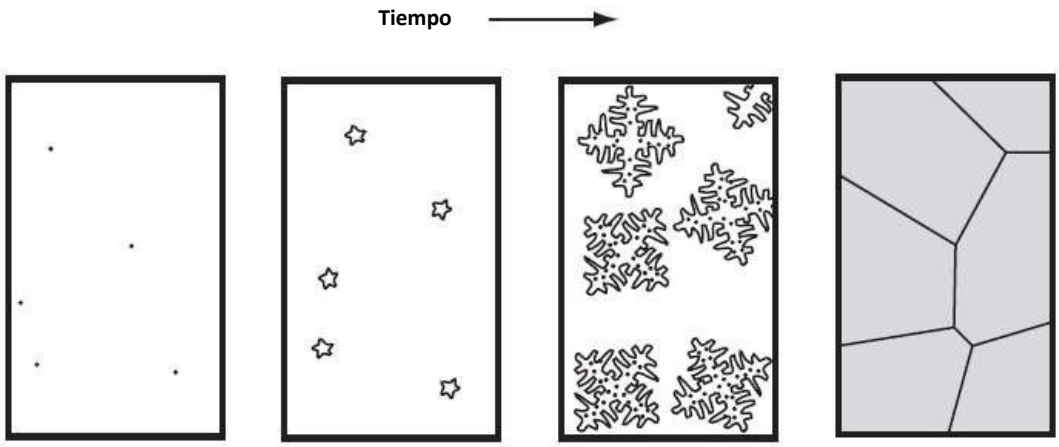
Esta relación se puede generalizar y D se puede escribir como:

W es la energía de activación asociada con el mecanismo de difusión. Su valor está en función del tipo de mecanismo y, por tanto, de la naturaleza de la fase.

2.3.1.3. Nucleación de una nueva fase

Una transición de fase a menudo se inicia mediante un proceso de nucleación, que se manifiesta por la aparición de gérmenes o núcleos de la nueva fase. Este proceso es posible gracias a la difusión de átomos o moléculas que se agregan para formar los núcleos de la nueva fase (formación de gotas de líquido, por ejemplo). El tamaño de estos núcleos aumenta con el tiempo y al final del proceso (condensación de vapor o solidificación de un líquido, por ejemplo), se forma una nueva fase homogénea (Figura 2.2).

Figura 2. 2 *Formación de microcristalitos en un líquido*



Desde el punto de vista termodinámico, un cambio en la entalpía libre ΔG_n está asociado con la nucleación y con estos dos procesos:

- Paso de átomos o moléculas de una fase a otra o de un estado a otro (por ejemplo, de la fase líquida a los núcleos sólidos), que corresponde a la variación de la entalpía libre ΔG_V.

- Creación de una interfaz entre los núcleos de la nueva fase y la fase inicial, asociada a un cambio en la entalpía libre ΔG_S.

Así tenemos:

$$\Delta G_n = \Delta G_V + \Delta G_S \qquad (2.14)$$

Si Δg_V designa la entalpía libre de formación de la nueva fase por unidad de volumen, donde V es el volumen de la nueva fase, podemos escribir:
$\Delta G_V = V\, \Delta g_V$, supondremos que el proceso de nucleación se inicia con núcleos esféricos de radio **r.**

Daremos el principio del modelo de Volmer para la nucleación, aplicándolo específicamente a la transición líquido/sólido (cristalización) en este acápite.

Si **γ** (gamma) designa la tensión superficial (por ejemplo, entre sólido y líquido cuando se forma un interfaz sólido/líquido con microcristalitos), tenemos:

$$\Delta G_V = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V \qquad \Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma \qquad (2.15)$$

Y

$$\Delta G_n = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma \qquad (2.16)$$

Δg_V es positivo si $T > T_0$, donde T_0 es la temperatura de transición (por ejemplo, la temperatura de solidificación). En estas condiciones, aplicando el principio de Gibbs-Duhem, la nueva fase no es estable. Dado que **γ** es una cantidad positiva, ΔG_n es entonces positivo: los núcleos de la nueva fase no son estables y no tienden a crecer.

Por el contrario, si $T < T_0$, Δg_V es negativo, la nueva fase (el sólido en el caso de solidificación) es estable. Existen valores de **r** para los cuales $\Delta G_n <$

0, y los núcleos correspondientes tenderán a estabilizar la nueva fase ya que su formación reduce la entalpía libre del material.

Si Δh_V y Δs_V son respectivamente los cambios en entalpía y entropía asociados con la formación de una unidad de volumen de la nueva fase,

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T\Delta s_V \tag{2.17}$$

podemos escribir:

A la temperatura de solidificación T_m, podemos postular $\Delta h_V = -L_f$, donde L_f es el calor latente de fusión del material por unidad de volumen (Δh_V es negativo) y $\Delta s_V = -L_f / T_m$.

En general, podemos escribir:

$$\Delta h_V = -L_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p \mathrm{d}T' \tag{2.18}$$

Y

$$\Delta s_V = -\frac{L_f}{T_m} - \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T'} \mathrm{d}T' \tag{2.19}$$

donde ΔC_p es la diferencia de calor específico entre las fases líquida y sólida.

Por lo tanto:

$$\Delta g_V = -\frac{L_f \Delta T}{T_m} - \int_T^{T_m} \Delta C_p \, \mathrm{d}T' + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T'} \mathrm{d}T' \tag{2.20}$$

Supusimos $\Delta T = T_m - T$, y esta cantidad es una medida del grado de sobreenfriamiento del líquido.

En una primera aproximación, se hipotetiza que $\Delta C_p = 0$, entonces tenemos:

$$\Delta g_V = -L_f \frac{\Delta T}{T_m} \tag{2.21}$$

Esta aproximación está totalmente justificada en el caso de los metales, pero está mucho menos justificada para los polímeros. En el último caso, las integrales en (2.20) se pueden calcular asumiendo que ΔC_p es constante. Entonces obtenemos:

$$\Delta G = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_m} - \frac{1}{2}\Delta C_p^f \frac{\Delta T^2}{T_m - \Delta T} \qquad (2.22)$$

Tomamos la diferencia en los calores específicos en el punto de fusión ΔC_p^f como el valor de ΔC_p. Para el resto de los cálculos, se asume que $\Delta C_p = 0$ y, por lo tanto, despreciando los términos de segundo orden en ΔT. Se reescribe la ecuación (2.16):

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi}{3} r^3 L_f \frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma \qquad (2.23)$$

Cuando $T \langle T_m \ (\Delta T \rangle 0)$, ΔG_n tiene un máximo para $r = r^*$. Para $r > r^*$, la formación de núcleos de tamaño creciente da como resultado la estabilización de la fase sólida ya que ΔG_n disminuye e incluso se vuelve negativo.

El radio **r^*** se denomina radio crítico (no corresponde a un fenómeno crítico, es decir, una transición de fase de segundo orden en el sentido definido anteriormente).

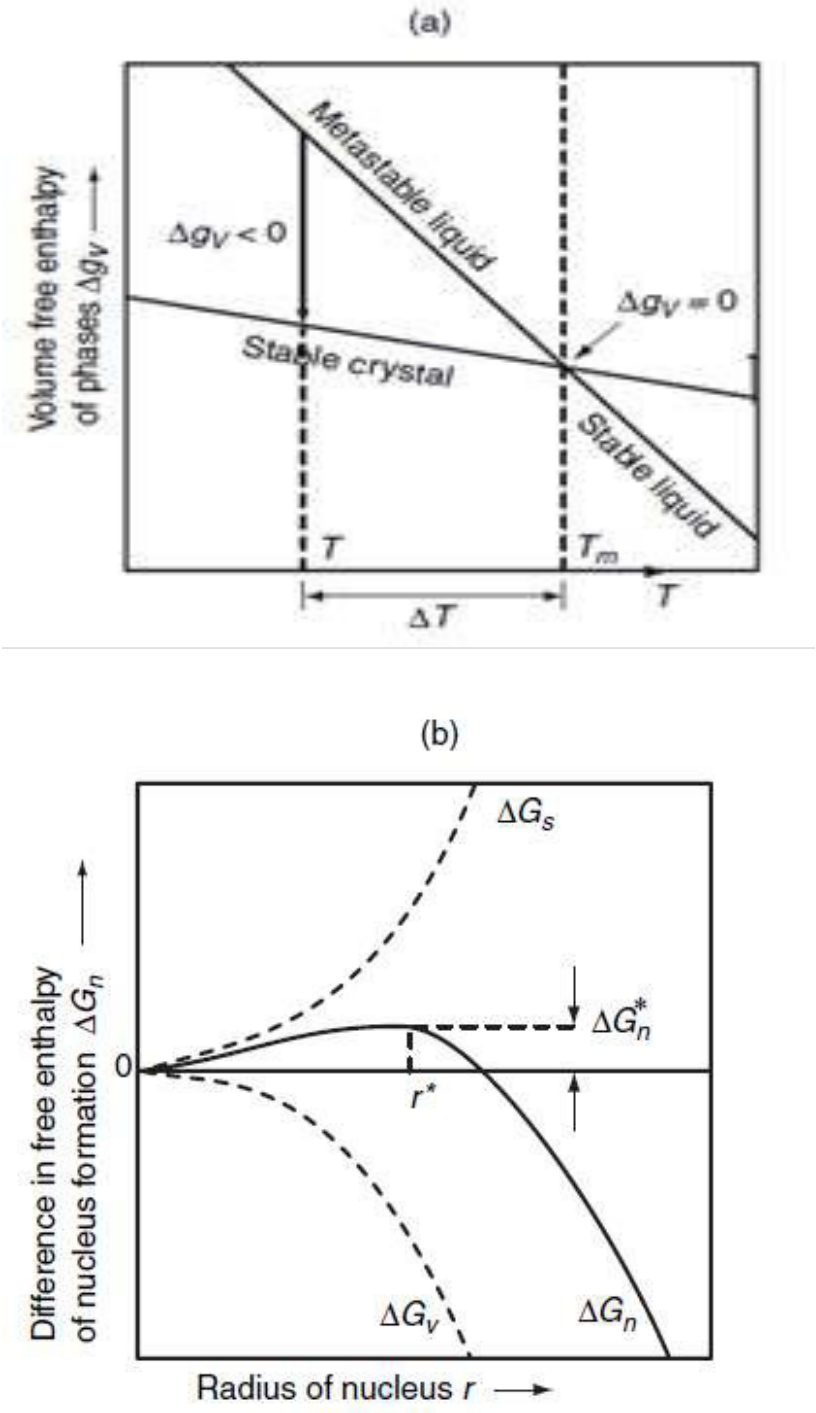
Encontramos fácilmente en (2.23):

$$r^* = \frac{2\gamma}{L_f}\frac{T_m}{\Delta T} \qquad \Delta G_n^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3 \, T_m^2}{L_f^2 \, \Delta T^2} \qquad (2.24)$$

Los gráficos de la Figura 2.3 ilustran la situación. $\Delta G_n(r^*) = \Delta G^*n$ es equivalente a la barrera potencial que debe reducirse para que los núcleos de tamaño

crítico r^* se formen más fácilmente. Vemos en (2.24) que cuanto más importante es el sobreenfriamiento, más se baja esta barrera. El modelo termodinámico de Volmer muestra que una transición de fase completa por nucleación sólo es posible si el líquido está sobreenfriado.

Figura 2. 3 *Nucleación de cristalitos(a) Variación de ΔgV frente a temperatura, ΔgV = 0 en Tm. (b) Variación de ΔGn (Papon, 2006)*



El cálculo anterior no es suficiente para dar cuenta de la nucleación.

Independientemente de su radio **r**, los núcleos no se forman aislados de su entorno en el líquido. Se debe calcular la probabilidad de que se forme un núcleo de radio **r** a la temperatura T. De la misma manera, se debe calcular la variación de la entropía configuración ΔS_n asociada con la formación de $\mathbf{n_r}$ núcleos de radio **r** en el material (esta es la entropía de mezcla en termodinámica clásica).

Suponga que hay $\mathbf{n_r}$ núcleos mezclados con n_0 átomos o moléculas de líquido; entonces tenemos:

$$\Delta S_n = k \ln \frac{(n_0 + n_r)!}{n_0!\ n_r!} \qquad (2.25)$$

La variación total de entalpía libre asociada con la formación de núcleos se escribe:

$$\Delta G = n_n \Delta G_n - kT\ \ln \frac{(n_0 + n_r)!}{n_0!\ n_r!} \qquad (2.26)$$

O

o

$$\Delta G = n_r \Delta G_n - kT[(n_0 + n_r)\ln(n_0 + n_r) - n_0 \ln n_0 - n_r \ln n_r] \quad (2.27)$$

El valor de **n** correspondiente al equilibrio satisface la relación

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_r} = 0 \quad \text{that is} \quad \frac{n_r}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right) \qquad (2.28)$$

Asumimos que $n_0 >> n_r$. Obtenemos una función de distribución clásica de Maxwell-Boltzmann. La ecuación (2.28) da la función de distribución del tamaño del núcleo.
Puede aplicarse a núcleos de tamaño crítico **r*.**

Un ejemplo numérico da una idea de las concentraciones de núcleos presentes en una fase líquida.

De hecho, la nucleación se inicia con un sobreenfriamiento menor (varios grados) porque las impurezas presentes en la fase líquida, incluso en baja concentración, inducen la nucleación: esto se denomina nucleación heterogénea. En un sólido, puede inducirse tanto en impurezas como en defectos como dislocaciones, provocando así la fusión.

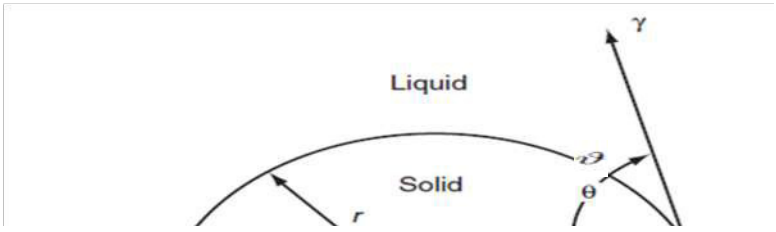
En una situación en que la nucleación es heterogénea, se debe tener en cuenta la intervención de nuevas interfaces: aquellas entre el núcleo sólido de la nueva fase y la impureza, por un lado, y entre la fase líquida y la impureza por otro (Figura 2.4). Si ϑ es el ángulo de humectación entre el núcleo sólido, que se supone que es una masa esférica, y la superficie de la impureza (un catalizador, por ejemplo), se puede mostrar que el radio crítico **r*** no cambia, pero que, por otro lado, la expresión de la barrera de potencial ΔG_n^* dada por (2.24) se reemplaza por:

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 T_f^2}{L_f^2 \, \Delta T^2} f(\vartheta) \qquad (2.29)$$

Donde:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\vartheta)(1 - \cos\vartheta)^2 \qquad (2.30)$$

Figura 2. 4 *Nucleación heterogénea (Papon, 2006)*



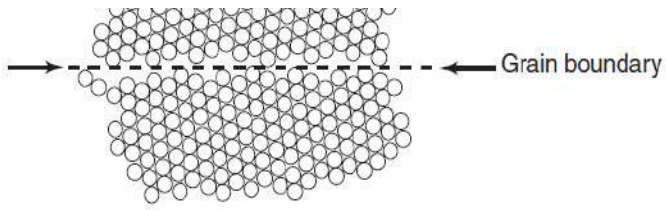
Si $\vartheta = 180°$, el factor geométrico es menor que 1 y la barrera de nucleación se reduce, lo que resulta en un aumento en el número de núcleos $\mathbf{n_r}$ formados (para $\vartheta = 60°$, $f(\vartheta) = 0{,}16$ y para $\vartheta = 30°$, $f(\vartheta) = 1.3x10^{-2}$).

Existen pocas situaciones ideales como las que acabamos de describir: en el caso de un sólido cristalino formado a partir de un líquido que puede ser binario, mezcla ternaria, etc., casi nunca existe un sistema monocristalino correspondiente a un cristal perfecto. En general, se trata de un material sólido policristalino formado a partir de una gran cantidad de pequeños cristales o granos unidos entre sí por lo que se les denomina límites de grano (Figura 2.5). En primer lugar, los límites de los granos establecen un enlace entre dos cristales, por lo que los átomos están mucho menos ordenados en esta región del material donde los enlaces interatómicos son mucho más débiles; por tanto, hay una característica de energía superficial del límite de grano.

En segundo lugar, dado que la estructura del límite de grano es mucho menos densa, favorece una difusión más importante de átomos, pero también la disolución y unión de átomos de impurezas cuya concentración puede ser localmente importante.

Las propiedades de un material, en particular las propiedades mecánicas, son una función importante de su estructura policristalina y, por tanto, de la densidad de los límites de grano. Los microcristales de metales, aleaciones o metaloides se pueden cultivar para aplicaciones específicas (por ejemplo: álabes de turbinas, semiconductores), pero estas son operaciones costosas.

Figura 2. 5 *Estructura de un límite de grano (Papon, 2006)*



2.3.1.4. Tasa de nucleación

La formación de núcleos, particularmente aquellos que alcanzan el tamaño crítico **r∗**, es la etapa previa a la transición de fase, independientemente de si la solidificación de un líquido, la condensación de un vapor en forma líquida o sólida, una transición sólido-sólido en una aleación, o si se trata de la fusión de un sólido, que es un fenómeno más complejo. Obviamente, esta etapa por sí sola no es suficiente para producir una nueva fase: los núcleos formados deben crecer dentro de la fase inicial. El crecimiento se produce por agregación de átomos o moléculas de la fase que se transforma en núcleos críticos. Esto sólo es posible si los átomos o moléculas se difunden dentro de esta fase y chocan con los radios críticos.

Una velocidad o tasa de nucleación se define por la relación:

$$I = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \nu \; n_s \; n^* \tag{2.31}$$

donde N(t) es el número de núcleos formados en el sistema en el tiempo **t**, **ν** es la frecuencia de colisión de átomos o moléculas con núcleos críticos, $\mathbf{n^*}$ es el número de núcleos de tamaño crítico $\mathbf{r^*}$ dado por (2.28) y (2.24), y $\mathbf{n_s}$ es el número de átomos o moléculas en la superficie de un núcleo. Por tanto, expresa la velocidad a la que los núcleos críticos se transforman y crecen mediante la adición de partículas de la fase inicial. Los núcleos formados a partir de núcleos críticos son estables.

La frecuencia de las colisiones es obviamente proporcional a la probabilidad P_0 de que las partículas puedan cruzar la barrera de potencial ΔG_0 oponiéndose a la difusión (2.8). Así tenemos:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \tag{2.32}$$

ΔG_0 es la energía de activación involucrada en el proceso de difusión y en el coeficiente de difusión D que definimos (2.12 y 2.13).

En el caso de la nucleación de una fase líquida, tenemos:

$$I = \nu_0 \; n_s \; n_0 \; \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \tag{2.33}$$

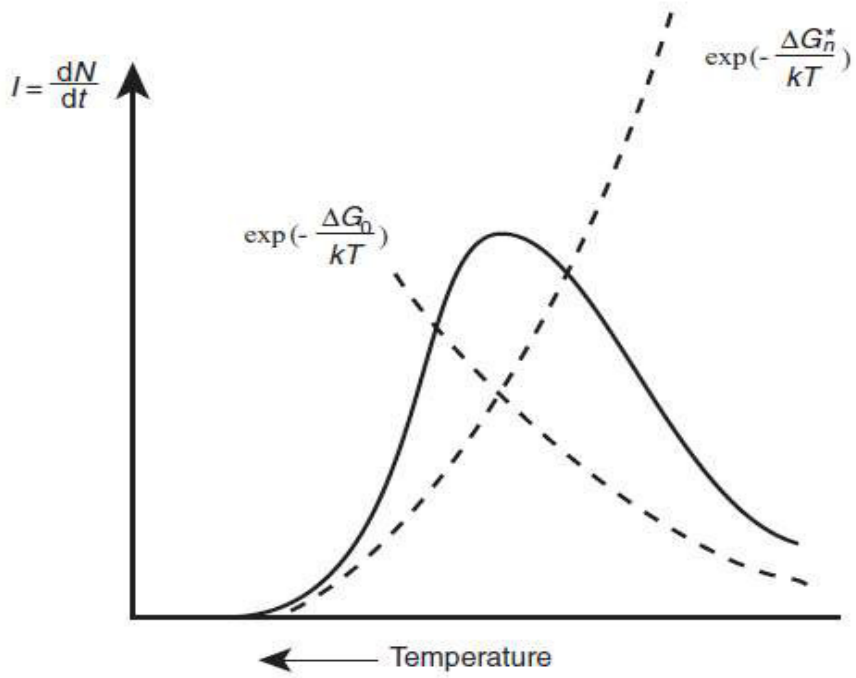
Los dos términos exponenciales varían de forma diferente con la temperatura.

El primero aumenta cuando la temperatura desciende por debajo del punto de fusión Tm, ya que ΔGn^* es una función decreciente de ΔT (2.24). Por otro lado, si asumimos que ΔG_0 no varía con la temperatura, el segundo término exponencial disminuye. El producto de estas dos funciones pasará por tanto a través de un T_M máximo en la región de temperatura por debajo de Tm. El gráfico de variación de la tasa de nucleación ***I*** en función de la temperatura se muestra en la Figura 2.6.

Por tanto, vemos que si un líquido se enfría (apaga) muy rápidamente, se puede alcanzar una región de temperatura más allá de la velocidad máxima de nucleación y, en principio, se puede bloquear la transición de fase.

Las consideraciones anteriores se pueden trasponer al caso de transiciones de fase sólida iniciada por nucleación de microcristales de una fase sólida a la otra.

Figura 2. 6 *Tasa de nucleación (Papon, 2006)*



En el caso de la transformación de la fase cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.) del hierro a la fase cúbica centrada en las caras (f.c.c.), la transición se inicia a 914 °C y la velocidad de nucleación pasa por un máximo a 700 °C.

El problema de la cinética de nucleación se puede tratar precisamente con el modelo de reacciones bimoleculares de Volmer y Weber (1926), se supone que los núcleos de la nueva fase (microcristales, por ejemplo) sufren una serie de transformaciones similares a las de las especies moleculares durante reacciones químicas.

Si E_{n-1}, En y E_{n+1}, respectivamente, designan núcleos con n−1, n y n+1 átomos o moléculas y E_1 designa la partícula individual, podemos suponer que todo “sucede como si”, pudiéramos representar la evolución de los núcleos por las siguientes reacciones:

$$E_{n-1} + E_1 \leftrightarrow E_n \tag{2.34}$$

$$E_n + E_1 \leftrightarrow E_{n+1} \tag{2.35}$$

Estas "reacciones" son equivalentes en cierto modo a las reacciones de polimerización, donde E_1 sería un monómero, E_n y E_{n+1} serían polímeros.
Si consideramos más específicamente la transformación representada por (2.35), tenemos un primer proceso durante el cual el núcleo E_n se transforma en el núcleo E_{n+1} con una velocidad de reacción q_0A_n y un segundo proceso en la dirección opuesta donde el núcleo E_{n+1} pierde una partícula con tasa q_{n+1} A_{n+1}, y A_n y A_{n+1} son las áreas de los núcleos correspondientes. La tasa de transferencia neta I_n (t) asociada con (2.35) se escribe:

$$I_n(t) = N_n(t)\ A_n\ q_0 - N_{n+1}(t)\ A_{n+1}\ q_{n+1} \tag{2.36}$$

N_n (t) es el número de núcleos con n partículas en el tiempo **t**. En el equilibrio, tenemos In(t) = 0 (la transición de fase no ocurre). Así tenemos la relación:

$$N_n^e\ A_n\ q_0 = N_{n+1}^e\ A_{n+1}\ q_{n+1} \tag{2.37}$$

Los valores de equilibrio están dados por (2.28) (el radio **r** de un núcleo esférico supuesto es proporcional a $n^{1/3}$, $An \propto n^{2/3}$). Así podemos reescribir:

$$I_n(t) = N_n^e \; q_0 \; A_n \left\{ \frac{N_n(t)}{N_n^e} - \frac{N_{n+1}(t)}{N_{n+1}^e} \right\} \qquad (2.38)$$

Se propone la hipótesis simplificadora de que no hay reacción de destrucción de núcleos con n+1 partículas si $n>n^*$ en (2.36), donde $\mathbf{n^*}$ corresponde a núcleos críticos de radio r^*. Entonces tomaremos Nn(t)=0 para $n> n*$ y Nn(t) = N^e_n para $n<n*$. A continuación, se escribe la tasa de nucleación para el estado estacionario:

$$I^S = N_n^* \; A_n^* \; q_0 = A_n^* \; q_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_n(r^*)}{kT}\right) \qquad (2.39)$$

Se vuelve a encontrar una ecuación similar a (2.33).

Si partimos de una fase inicial condensada, un líquido, por ejemplo, el equilibrio no se alcanza rápidamente y, por tanto, es necesario tener en cuenta algunos estados transitorios. Estos estados son importantes en numerosas transformaciones de fase de primer orden como la nucleación de un líquido en un vapor, cristalización de fases líquidas o superenfriadas, desvitrificación (cristalización de un vidrio), nucleación de una nueva fase cristalina dentro de un sólido cristalino, etc.

Si consideramos más específicamente la tasa de transformación de núcleos sólidos En con **n** partículas ∂Nn/∂t, está escrito:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = I_{n+1}(t) - I_n(t) \qquad (2.40)$$

La ecuación (2.38) se puede reescribir en forma diferencial:

$$I_n(t) = -N_n^e \; q_0 \; A_n \frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{N_n(t)}{N_n^e}\right] \tag{2.41}$$

sabiendo que

$$N_n^e = N_0 \; \exp\left(-\frac{\Delta G_n(n)}{kT}\right)$$

y postulando $D_n = q_0.A_n$, tenemos:

$$I_n(t) = -D_n \frac{\partial N_n(t)}{\partial n} - D_n \frac{N_n(t)}{kT} \frac{\partial \Delta G_n(n)}{\partial n} \tag{2.42}$$

Y por lo tanto:

$$\frac{\partial N_n(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n}\left(D_n \frac{\partial N_n}{\partial n}\right) + \frac{1}{kT}\frac{\partial}{\partial n}\left(D_n N_n \frac{\partial \Delta G_n(n)}{\partial n}\right) \tag{2.43}$$

Esta ecuación, la ecuación de Zeldovitch-Frenkel, es el equivalente de la ecuación de Fokker-Planck que describe la evolución de un proceso de Markov en el tiempo. No es de extrañar que la concentración de núcleos con **n** partículas obedezca a una ecuación de este tipo, ya que un estado con **n** partículas sólo será función de un estado con n^{-1} partículas.

En (2.43), D_n es equivalente a un coeficiente de difusión, pero es una función de **n.**

El primer término es puramente difusional y de alguna manera representa la barrera cinética que dificulta la nucleación, mientras que el segundo representa la barrera termodinámica que se debe superar para crear núcleos (es una función de ΔG_n, el término de activación).

Observamos que, en una primera aproximación, el segundo término puede despreciarse (particularmente para $n \sim = n*$ ya que $\partial G_n/\partial n=0$ para $n=n^*$). Entonces se simplifica la ecuación (2.43):

$$\frac{\partial N_n(t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N_n(t)}{\partial n^2} \tag{2.44}$$

asumiendo que D no depende de **n**. Entonces tenemos una ecuación en forma de ley de Fick (2.3). Si **t** es pequeño, entonces tendremos una solución especial:

$$N_n(t) \propto \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{4Dt}\right) \tag{2.45}$$

Para núcleos de tamaño crítico **n***, el número sólo se vuelve significativo al final del tiempo característico $\tau = n*2/4D^*$, donde D^* es la tasa de difusión de los núcleos críticos.

La búsqueda de soluciones analíticas de (2.42) y (2.43) es complicada. En general, la tasa de nucleación se calcula para el núcleo crítico **n*.** D. Kashiew da la siguiente expresión para $I_n^*(t)$, por ejemplo:

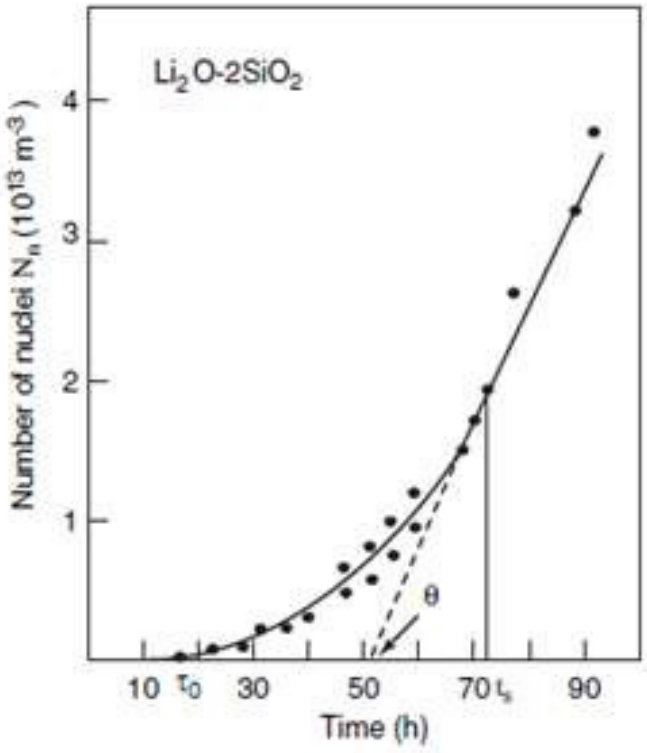
$$I_n^*(t) = I^S\left[1 + 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m e^{-m^2 t/\tau}\right] \tag{2.46}$$

donde I^S es la tasa de nucleación correspondiente al equilibrio dado por (2.39), por ejemplo; $\tau \approx n^*/\Delta G_n$ es el tiempo característico.

Varios investigadores, como Kantrowitz y Chem (1951), Wakeshima y Chem (1954), Chakraverty (1966), Feder et al., (1966), dan otra expresión simple:

$$I_n^*(t) = I^S[1 - e^{-t/\tau}] \qquad (2.47)$$

Figura 2. 7 *Nucleación en vidrio (Fokin, 1981)*



Por tanto, es posible resolver numéricamente las ecuaciones de evolución para **Nn**. Turnbull (1955) realizó los primeros cálculos para el aluminio a valores relativamente bajos de **n∗.** Estos cálculos dan cuenta satisfactoriamente de los resultados experimentales.

La variación en el tiempo del número de cristalitos formados en un vidrio, disilicato de litio (Li_2O-$2SiO_2$), se muestra en la Figura 2.7, medida por microscopía óptica o electrónica.

El vidrio cristaliza después del recocido. El número total de núcleos formados es

$$N = \int_0^t I(t)\ \mathrm{d}t = I$$

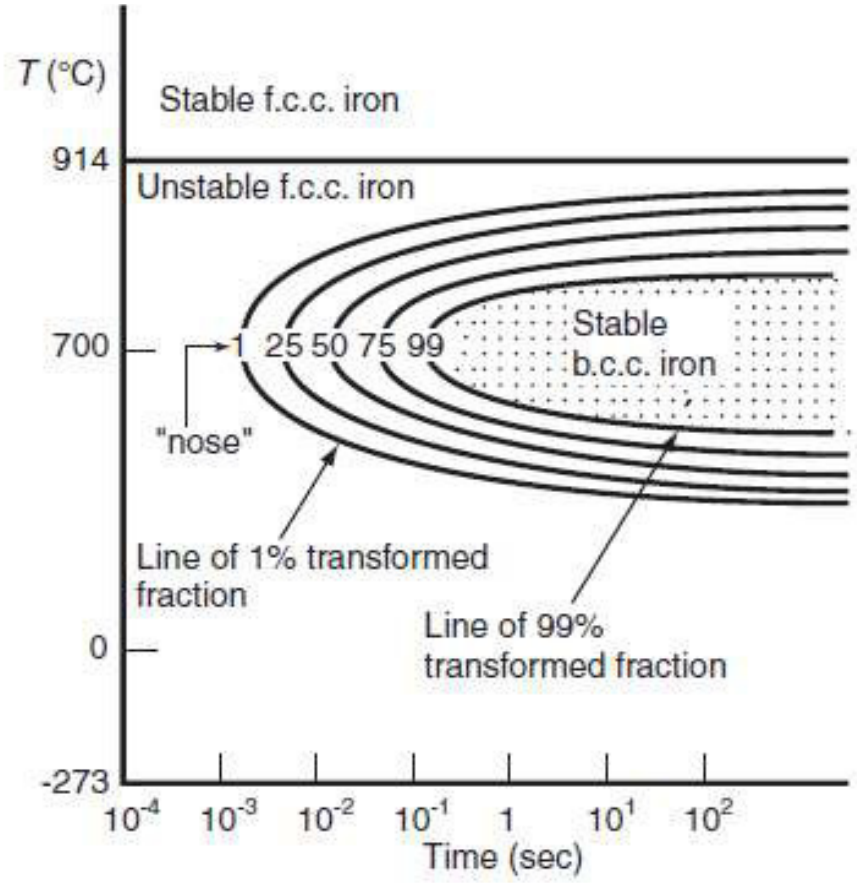
t en equilibrio con $I(t)=I^S$.

Durante períodos cortos, hay un período transitorio en el que N varía exponencialmente. Para tiempos largos, N varía linealmente como (t-θ), y θ se llama tiempo de inducción.

De manera más general, las tasas de transformación de fase con nucleación se representan con diagramas (transformación de tiempo-temperatura o T–T–T). Estos diagramas dan el tiempo necesario para obtener la transformación de una determinada fracción (1 %, 5 %, ... 99 %) de la fase inicial a una temperatura determinada.

En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo de un diagrama correspondiente a una transformación sólido/sólido en hierro. En este diagrama, el tiempo requerido para transformar una fracción dada del sólido es mínimo a 700 °C, lo que indica que la tasa de nucleación es máxima a esta temperatura. Estos diagramas son generalmente difíciles de obtener experimentalmente, de manera particular, en el caso de metales donde la cinética es rápida.

Figura 2. 8 *Transformación sólido-sólido (Jones, 1991)*



2.3.1.5.Transformación de fase global - Modelo Avrami

En la mayoría de los materiales, cuando ocurren fenómenos de difusión, se producen transformaciones de fase debido a dos procesos sucesivos:

- Formación de gérmenes o núcleos de la nueva fase: nucleación.

- Crecimiento de núcleos desde los sitios iniciales.

Los núcleos de la nueva fase crecen a costa de la fase inicial (Figura 2.9), pero su crecimiento dentro de un líquido puede ser anisotrópico. Se pueden formar microestructuras de formas geométricas muy diferentes. En los metales líquidos, la nucleación conduce a la formación de dendritas, mientras que en las mezclas eutécticas se forman estructuras lamelares. Los polímeros fundidos cristalizan a partir de granos esféricos, llamados esferulitas.

La formación de dendritas (Figura 2.9 a) resulta de un fenómeno puramente térmico: durante su crecimiento, un núcleo cristalino libera su calor latente de cristalización, que tiende a aumentar su temperatura. Se establece un gradiente de temperatura negativo frente a la superficie del cristal favoreciendo la difusión del calor: se forma una protuberancia que permite una evacuación más rápida del calor y, por lo tanto, tiende a evolucionar induciendo el crecimiento de la dendrita.

Cuando los núcleos individuales (es decir, microcristalitos en un líquido, por ejemplo) crecen, el impedimento estérico se produce muy rápidamente; después de cierto tamaño, los núcleos tienden a ocupar volúmenes contiguos y se dificulta su crecimiento (Figura 2.10).

Para tener en cuenta este efecto, Avrami introdujo la fracción de volumen expandido de los núcleos $\varphi_x = V^{\beta}_e / V_0$, donde V^{β}_e es el volumen ocupado por los núcleos de la nueva fase β si pueden crecer sin verse obstaculizados por la presencia de otros núcleos; V_0 es el volumen total de las fases.

Teóricamente, por tanto, φ_x podría llegar a ser mayor que la unidad y cada núcleo podría en principio crecer indefinidamente en el volumen que ocupó totalmente al final de su proceso de crecimiento. De hecho, tal situación

es imposible debido a obstáculos estéricos. Se introduce así un nuevo parámetro: la fracción de volumen real que representa la porción del volumen que se cristaliza y que tiene en cuenta el impedimento estérico: $\varphi=V_\beta/V_0$, donde V_β es el volumen real ocupado por los núcleos de la nueva fase β.

Avrami plantea la hipótesis de que cuando aumenta el "volumen expandido" de los núcleos dV_β^e, sólo la parte no transformada del sistema (fase inicial α) contribuye a la variación del volumen real de los núcleos dV_β. Así podemos escribir:

$$(1 - V^\beta/V_0)\, \mathrm{d}V_e^\beta = \mathrm{d}V^\beta \qquad (2.48)$$

O por integración de (2.48):

$$\log(1 - V^\beta/V_0) = -V_e^\beta/V_0 \qquad (2.49)$$

Y

$$\phi = 1 - \exp(-\phi_x) \qquad (2.50)$$

Esta expresión es la ecuación de Avrami.

En (2.50), φ y φx son funciones del tiempo ty la temperatura T. Tiene dos situaciones extremas:

- Si $\varphi x >> 1$, $\varphi \approx 1$, la transición de fase es total;
- Si $\varphi x \approx 0$, $\varphi \approx 0$, la nucleación y la transición están comenzando.

Figura 2. 9 *Crecimiento de cristales (a) Formación de dendritas en un metal líquido. (b) Núcleos esferulíticos que crecen en un polímero líquido. (c) Formación de laminillas en una mezcla eutéctica (Papon, 2006)*

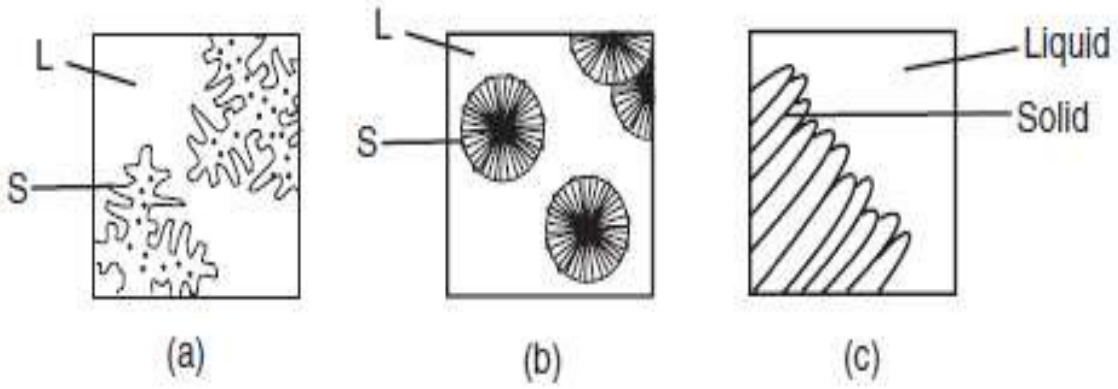
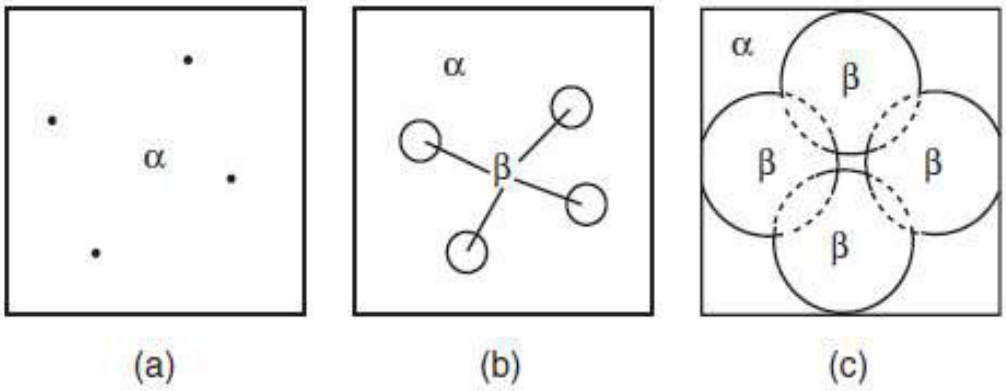


Figura 2. 10 *Diagrama de crecimiento de fase. (a) Nucleación rápida inicial de la fase β dentro de la fase inicial α. (b) Crecimiento de núcleos de fase β. (c) Volumen expandido de núcleos β: su crecimiento está impedido estéricamente*



La ecuación de Avrami ilustra el carácter exponencial de la nucleación. Cuando el crecimiento de un núcleo hipotéticamente esférico se controla mediante una transferencia de masa constante a la interfaz, el radio r (t) del núcleo aumenta linealmente con la tasa de crecimiento G.

$$\frac{dr}{dt} = G \qquad (2.51)$$

Si la nucleación, es decir, la formación inicial del núcleo, tuvo lugar en el tiempo τ a partir de un núcleo crítico **r***, tenemos:

$$r - r^* = G\,(t - \tau) \tag{2.52}$$

Para r>>r* y τ=0, el volumen del núcleo será:

$$V_e^{\beta} = \frac{4\pi}{3}\,G^3\,t^3 = K_3\,t^3 \tag{2.53}$$

Si asumimos que hay N_n núcleos en el sistema y que su nucleación ocurre al mismo tiempo τ = 0, la fracción de volumen φx ocupada por estos núcleos será:

Si I (τ) designa la tasa de nucleación, se formarán núcleos ***I*** dτ durante dτ;

$$\phi_x = N_n V_e^{\beta}/V_0 \tag{2.54}$$

crecerán y su volumen Vβe en el tiempo **t** será: $V_e^{\beta} = K_3\,(t-\tau)^3$ (r>>r∗). Así:

$$\phi_x = \frac{1}{V_0}\int_0^t V_e^{\beta}\,I\,\mathrm{d}\tau = \frac{K_3}{V_0}\int_0^t (t-\tau)^3\,I(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{2.55}$$

Si asumimos que ***I*** = Const. y, por tanto, independiente del tiempo, obtenemos mediante la integración de (2.55):

$$\phi_x = K_3\frac{I\,t^4}{4V_0} \tag{2.56}$$

Haciendo

$$\phi = 1 - \exp\left(-K_3 \frac{I\ t^4}{4V_0}\right) \qquad (2.57)$$

Sin embargo, si la tasa de nucleación es una función del tiempo $I \propto C^{st}t^{\alpha}$, vemos en (2.55) que φ se puede escribir como

$$\phi \propto 1 - \exp(-K\ t^n) \qquad (2.58)$$

donde K es una constante que es función de la temperatura y también de la geometría a través de G. Esta ecuación también se llama ecuación de Avrami:

- Si ***I*** es una función decreciente del tiempo (α < 0), entonces n < 4;
- Si ***I*** es una función creciente del tiempo (α > 0), entonces n > 4.

El exponente **n** se llama exponente de Avrami y es característico del modo de crecimiento de fase.

Si el núcleo no es esférico y si el proceso de nucleación está controlado por la interfaz, el exponente se modifica. Si la nucleación ocurre a través de la superficie de un cilindro de radio **r**, su volumen aumentará como r^2 y tendremos $V\beta^e = K_2t^2$. Si la tasa de nucleación ***I*** es constante, n = 3; si es una función del tiempo que disminuye rápidamente cuando t^{-1}, n = 2. En el caso de una placa donde el crecimiento ocurre en las caras, $V_\beta{}^e = K_1t$ y n = 2 para una tasa de nucleación constante.

Otro proceso de crecimiento ocurre por difusión de átomos o moléculas de la fase inicial a los sitios de nucleación. En este caso, el proceso de difusión controla el crecimiento de los núcleos. Su tamaño aumenta con $t^{1/2}$ y su volumen aumenta con $t^{3/2}$.

Para núcleos esféricos con una tasa de nucleación constante, encontramos fácilmente que n = 5/2 y si el crecimiento es una función del tiempo que disminuye rápidamente, $I \propto t^{-1}$ y n = 3/2.

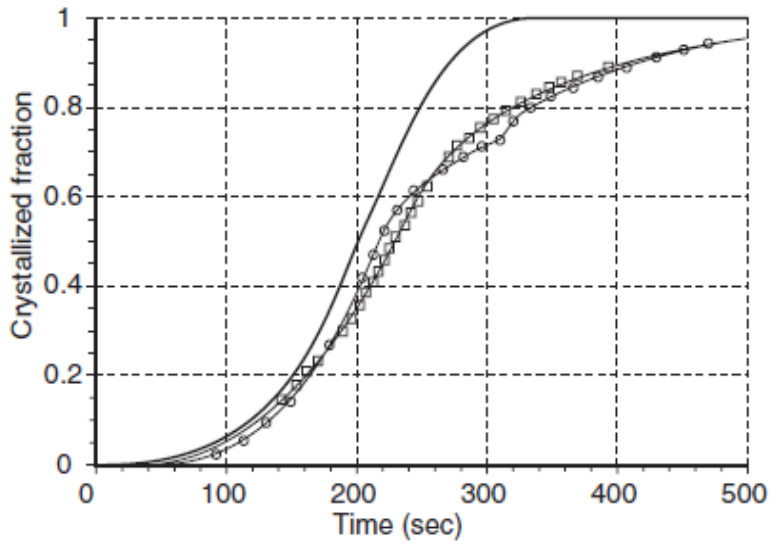
Los valores del exponente de Avrami para diferentes tipos de crecimiento y geometría se resumen en la Tabla 2.1. Un exponente de Avrami que será característico del modo de crecimiento de un material se puede encontrar midiendo la fracción no transformada (o transformada) de un material que experimenta una transición de fase, cristalización, por ejemplo.
Como (1-φ) es la fracción sin transformar, obtenemos de (2.58):

$$\log\left[\log(1-\phi)\right] \propto -n\log t$$

Tabla 2. 1 *Exponentes de Avrami n para varias geometrías y modos de nucleación*

	Geometría	**Tipo de nucleación**	**N**
Crecimiento controlado por interfaz	Plano	agotado rápidamente	1
	Cilíndrico	agotado rápidamente	2
	Esfera	agotado rápidamente	3
	Esfera	tasa constante	4
Crecimiento controlado por difusión	Plano	agotado rápidamente	½
	Cilíndrico	agotado rápidamente	1
	Esfera	agotado rápidamente	3/2
	Esfera	tasa constante	5/2

Figura 2. 11 *Recristalización de $NiZr_2$ (Brauer, 1992)*



2.3.2. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es una forma de procesamiento de piezas a partir de polvos metálicos cuya secuencia de producción inicia con la compresión de los polvos a la forma deseada para luego ser calentados resultando la unión de estas partículas en una masa dura y rígida. La compresión o prensado se realiza en una máquina tipo prensa como troqueles o punzones, sin embargo, debido a sus altos costos son adecuados para niveles de producción altos o medios. El tratamiento térmico de sinterizado se realiza después de la compresión a temperaturas inferiores al punto de fusión del material. Es necesario tener en cuenta los siguientes puntos:

- ✓ Las piezas pulvimetalúrgicas se producen masivamente en forma neta o casi neta siendo innecesarios procesos posteriores.
- ✓ Los procesos pulvimetalúrgicos no generan desperdicios en cantidades considerables, casi el 97% de los polvos iniciales se convierten en producto. Haciendo ventajoso este proceso en

comparación con el de la fundición. (Groover, 2017).

2.3.3.1. Técnicas de producción de polvos metálicos

La producción de polvos metálicos constituye una de las bases importantes de todo el campo de la pulvimetalurgia y el envío total de los polvos metálicos está controlado por su uso en la fabricación de productos sinterizados. Los polvos metálicos más importantes son: hierro y acero, cobre y base de cobre, aluminio, níquel, molibdeno, tungsteno, carburo de tungsteno y estaño (Espín, 2013).

2.3.3.2. Procesos mecánicos

La reducción del tamaño de los polvos metálicos por procesos mecánicos, así como de fundidos, es realizada en estado sólido. El último es llamado atomización y es de especial significancia en la producción en masa de polvos metálicos. Líneas abajo, mencionamos algunos procesos:

Trituración y molienda

La trituración y molienda son los procesos más antiguos en pulvimetalurgia y cerámicos para la producción de materiales particulados. Su uso en pulvimetalurgia es más limitado ya que en la desintegración de los materiales metálicos, que en su mayoría presentan una plasticidad considerable, es menos eficaz para los fines de mecánica del presente trabajo. Sin embargo, materiales como los compuestos intermetálicos y las ferroaleaciones pueden triturarse eficazmente por medios mecánicos. Los fenómenos generales durante la reducción de tamaño en el estado sólido se basan en la mecánica de la fractura: la nucleación de grietas, seguida de la propagación de grietas y la fractura, por la que se forman nuevas superficies. Una mayor disminución del tamaño medio de las partículas sólo puede tener lugar cuando se producen estos procesos. La energía cinética dentro del agregado de molienda se transforma parcialmente en tensiones mecánicas en el

material a desintegrar. Las fuerzas que actúan en estos procesos causan principalmente tensiones de compresión y cizallamiento, aplicadas como tensiones de impacto o de acción lenta por las bolas de molienda durante la rotación o vibración del recipiente, o por los brazos giratorios en un molino Attritor. En los materiales plásticos, se induce la formación y el movimiento de dislocaciones gruesas, es decir, la deformación plástica, antes de que se produzca el agrietamiento y la fractura. Sin embargo, el principal fenómeno del proceso, para todos los procesos de trituración y molienda, es la propagación de grietas y la fractura, que va acompañada de aumentos locales, no bien definidos, de la temperatura. A menudo se denominan "picos" térmicos y pueden dar lugar a estructuras anómalas.

El límite del tamaño mínimo de partícula obtenible depende de las condiciones del proceso mecánico, así como del propio material. Este llamado equilibrio de molienda o trituración ha sido investigado para muchos polvos metálicos y no metálicos y oscila aproximadamente entre 0,1 y 1 um y puede explicarse mediante varios procesos independientes, como se indica a continuación:

En un material sólido no existe una fuerza de unión constante dentro del volumen, sino sólo un espectro de unión, que depende de los tipos de defectos locales y de la concentración de estos. Estos pueden ser macro, micro o a escala atómica. Sólo la parte más débil del espectro de unión puede destruirse por medios mecánicos, y una mayor reducción del tamaño de las partículas pequeñas resulta cada vez más difícil.

Cuanto menor es el tamaño de las partículas, más difícil es la aplicación de la tensión de cizallamiento necesaria en cada partícula para lograr una mayor fractura de esta. Con las partículas pequeñas, la respuesta elástica o elastoplástica a los esfuerzos mecánicos pasa a ser dominante. Las partículas pequeñas presentan una mayor actividad superficial que las grandes y, por tanto, tienen una mayor probabilidad de volver a soldarse. Anteriormente se creía que esta era la principal razón del "equilibrio de molienda".

La eficacia de los procesos mecánicos de reducción de tamaño es

generalmente muy baja.

Sólo un 0,1 % de la energía gastada en el proceso convencional de molienda por bolas se encuentra en las nuevas superficies generadas de las partículas finas. Las fuentes de "energía perdida" son muchas: incluyen la deformación elástica y plástica de las partículas, la energía cinética de las partículas en movimiento, la energía de impacto y de fricción en forma de calor fuera del polvo, etc. Sin embargo, la principal causa de pérdida de energía es la generación de calor. Para optimizar la eficacia de la molienda hay que establecer condiciones especiales.

En los molinos de bolas de acero convencionales, definiendo el tamaño y el número de bolas de molienda que ocuparán el 40 – 50 % del volumen del recipiente. El tamaño de las bolas suele oscilar entre 12 y 16 mm, unas 10 - 20 veces mayor que el tamaño inicial de las partículas a moler. A veces son aconsejables los revestimientos de goma y las bolas de cerámica, que provocan menos contaminación. La mejor solución, aunque la más cara, es utilizar camisas y bolas de composición similar a la del material que se muele (por ejemplo, la molienda de polvos cerámicos especiales, como el Si_3N_4).

Equipos de molienda por bolas y por vibración

En los molinos vibratorios el diseño del recipiente es similar al de los molinos de bolas de rotación, pero el recipiente está montado sobre muelles de acero especiales. La amplitud y la frecuencia de la vibración pueden ajustarse en función de las características del mecanismo vibratorio y de los muelles. Los molinos vibratorios se utilizan a menudo con tiempos de molienda cortos en investigación y desarrollo para la reducción de tamaño de productos inorgánicos y orgánicos. La Figura 2.12 muestra un molino planetario. La diferencia con el molino de bolas convencional es la superposición de la rotación de un solo recipiente por la rotación de la mesa que soporta los recipientes fijos, lo que acelera el movimiento de las bolas de molienda. Son posibles aceleraciones centrífugas de hasta 20 g (aceleración debida a la gravedad).

Figura 2. 12 *Molino planetario (Grueso; 2005)*



Molienda en molino Attritor

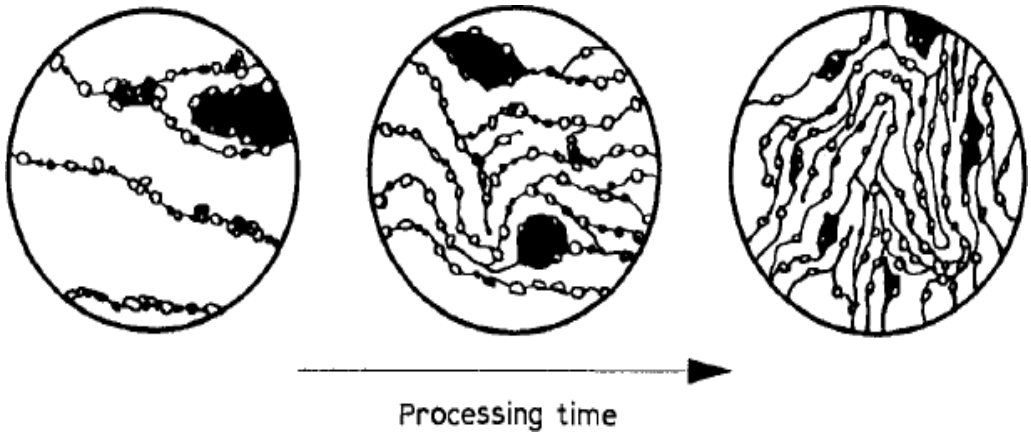
Un molino Attritor es un sistema de molienda por bolas en el que las bolas, junto con el material a moler, se ponen en movimiento mediante un eje con brazos agitadores, que gira de 100 a 300, unidades pequeñas hasta 2000 rpm. El recipiente cilíndrico que lo contiene suele estar refrigerado por agua debido al considerable calor que genera el proceso. Dicho proceso puede llevarse a cabo en seco o en húmedo con agua o líquidos orgánicos. Para el procesamiento de materiales con especial sensibilidad a la oxidación (por ejemplo, polvos para imanes de tierras raras), el molino Attritor puede estar equipado con un suministro de gas inerte, lo que generalmente es aconsejable en la molienda en seco. Para obtener una eficacia óptima, es esencial que exista una relación definida entre las bolas de molienda y el material molido.

Aleación mecánica

La aleación mecánica es un proceso de molienda de bolas de alta energía para producir compuestos con una distribución controlada y uniforme de una segunda fase en una matriz metálica. El proceso consiste en una molienda de larga duración de mezclas, en las que el componente principal (posteriormente la matriz) es dúctil. Como resultado de la interacción permanente bola-polvo de alta energía, la fase dúctil experimenta un ciclo continuo de procesos de deformación plástica, fractura y re-soldadura, mediante el cual los dispersos finos se implantan paso a paso en el interior de la fase dúctil. Esto puede entenderse como un proceso de tres etapas.

En la primera etapa predomina la fuerte deformación de las partículas ("miniforja") y la soldadura de estas, mientras que el dispersoide se ve obligado a cubrir la superficie cada vez mayor de la fase dúctil, que se fragmenta continuamente. Durante la segunda etapa, las grandes partículas laminares formadas se fracturan, formando nuevamente nuevas superficies, que pueden recoger más partículas del dispersoide, volver a soldarse y formar láminas más finas. En la tercera fase se alcanza (más o menos) un equilibrio entre la deformación y la soldadura, por un lado, y la fractura, por otro, mientras se produce la homogeneización y finaliza el proceso de aleación mecánica.

Figura 2. 13 Implantación de partículas dispersas en una matriz dúctil y formación de estructuras laminares durante la aleación mecánica. Tomado de Mecanosíntesis del Compuesto Carburo de Silicio (SiC) y su caracterización. (Ramírez, 2006),



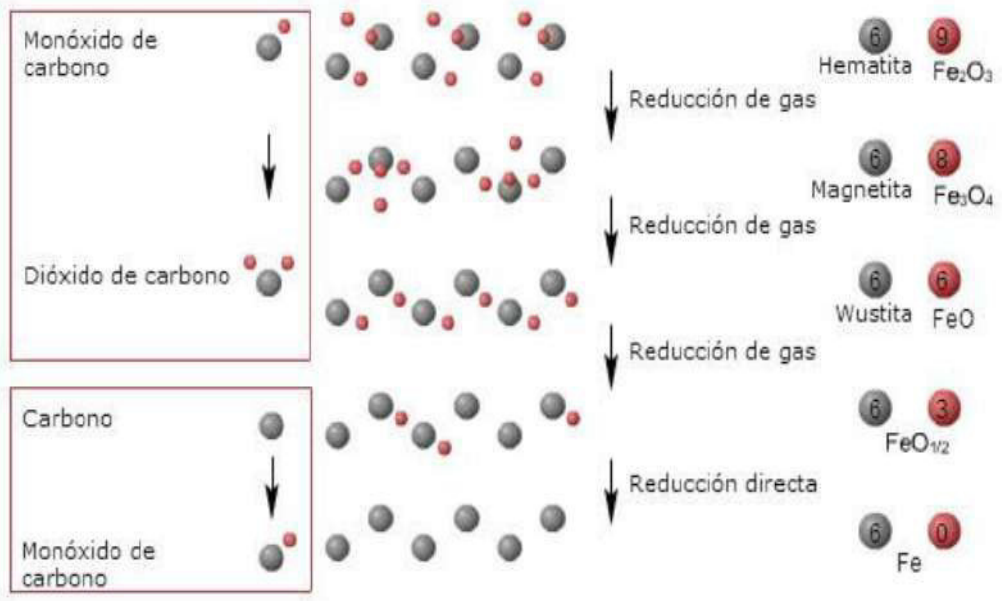
Puede producirse un considerable engrosamiento inicial de la fase dúctil, cuando el tamaño inicial de las partículas del polvo metálico es muy fino (ver Figura 2.13), mientras que el tamaño del cristalito disminuye. Se ha conseguido una aleación mecánica muy eficaz mediante la molienda con Attritor, pero también pueden tener éxito otros procesos de molienda más económicos. Sin embargo, hay que permitir tiempos más largos con molinos de bolas de baja energía. La aleación mecánica es aplicable a casi todas las combinaciones de fases frágiles (óxidos, carburos, nitruros, carbono, intermetálicos) y polvos metálicos dúctiles, lo que demuestra las posibilidades de desarrollo de amplios materiales compuestos.

2.3.3. Proceso químico

2.3.3.1. Reducción con carbono

Uno de los procesos más importantes de producción de polvo es la reducción directa de los minerales como hematita (Fe_20_3) o magnetita (Fe_30_4) por el carbono. El producto final, el polvo de hierro esponjoso, es uno de los materiales de partida para la producción en masa de piezas de hierro y acero sinterizadas, y más del 50% del polvo de hierro utilizado se produce mediante este proceso que se muestra en la Figura 2.14. El mineral se muele hasta alcanzar un tamaño de partícula de ~ 0,5 mm y se purifica mediante separación magnética, hasta alcanzar un contenido de hierro de aproximadamente 71,5 % (el valor teórico es del 72,5 %). Tras el secado, el mineral se vierte en cápsulas cilíndricas de cerámica, junto con mezclas de coque de mina y cal en capas concéntricas. La cal se utiliza para extraer las impurezas de azufre. Un número de cápsulas se dispone en una unidad de transporte que se desplaza a través de un horno de túnel de reducción, calentado por gas natural. El horno está dividido en una zona de calentamiento, una zona de reducción con una temperatura máxima de unos 1250° C y una zona de enfriamiento, con una longitud total de unos 270 m. El proceso de reducción, que comienza a 650-700° C, dura de dos a tres días, funciona de forma continua y está totalmente automatizado. El producto de la reacción es una esponja de hierro formada por una ligera sinterización de reacción, que luego se tritura, se clasifica y se somete a un tratamiento final para ajustar los contenidos de carbono y oxígeno y reducir las tensiones residuales (Arango, 2007).

Figura 2. 14 *Proceso de reducción para la obtención de partículas de hierro o pélets*



La mayor parte del polvo se muele hasta alcanzar las distribuciones de tamaño de partícula adecuadas para la producción de piezas pulvimetalúrgicas. Es muy importante reducir el carbono y el contenido de oxígeno (y especialmente las inclusiones de óxidos no metálicos) a niveles aceptables para las piezas sinterizadas. El proceso de reducción se produce, tras una primera reacción en estado sólido, principalmente a través de la fase gaseosa, aunque no se introduce ningún gas reductor: La reacción global es

$$Fe_3O_4 + 4CO < - > 3Fe + 4CO_2$$

mientras que el carbono está en equilibrio según la ecuación de Boudouard

$$C + CO_2 \sim 2CO$$

que depende en gran medida de la temperatura. Las reacciones secundarias, como la formación de Fe_3C, no son importantes en las condiciones de procesamiento. El polvo de hierro esponjoso tiene cierta porosidad interna, es de forma irregular y tiene una buena compresibilidad, aunque la densidad prensada está influida por su

microporosidad. Esto es un residuo del proceso de reducción y contrasta con la microestructura casi sin poros de las partículas atomizadas con agua.

En la Tabla 2.2 se enumeran diversos polvos de hierro comerciales basados en este proceso, además del polvo atomizado, y se muestran algunas de sus propiedades. La mayoría de las piezas de hierro y acero sinterizadas se fabrican a partir de estos polvos, que pueden obtenerse, en parte también, con densidad reducida. Además, se ha intentado reducir la "cascarilla" de laminado para la producción de polvo de hierro. La cascarilla es un producto de oxidación a alta temperatura del hierro y el acero y tiene una composición global cercana al Fe_3O_4. El tratamiento de reducción es sencillo en principio, pero sólo es viable técnica y comercialmente cuando la cascarilla está disponible en grandes cantidades, es decir, en grandes plantas de laminación, produciendo una alta pureza y una calidad uniforme durante largos periodos. Esto no puede lograrse cuando se muelen en la misma planta diferentes aceros (no aleados y aleados) que contienen Mn, Si, Cr, Al, que forman óxidos en la cascarilla y que no pueden ser reducidos completamente por el carbono ya que el polvo de hierro resultante contiene cantidades incontrolables de inclusiones no metálicas.

Tabla 2. 2 *Propiedades de algunos polvos comerciales de hierro y aleaciones de hierro*

Grade	Composition (wt%)	Approximate Particle size Range (μm;%)	Apparent Density (g/cm^3)	H_2 loss (%)	C (%)	Compressibility at 600 MPa 1 % Zinc stearate[1] .8 % Zinc stearate[2]
WP 200[1]	Iron	-63;25-45 63;20-40		0.2	0.02	7.02-7.07
WP 200HD[1]	Iron	+100;25-45	2.8-3.1	0.15	0.01	7.12-7.17
WP 200SD[1]	Iron	+160;<15		0.15	0.01	7.17-7.20
Ultrapac A [1,3]	Cu 1.5; Ni 1.75	-63;20-40				
	Mo 0.5; Mn<0.2 +iron	+63;25-45 +100;20-40 +160;<10	3.0±0.1	<0.2	<0.2	>7.02
MSP 2[1,3]	Ni 1.7-2; Mo 0.4-0.6	-63;20-50				
	Mn 0.2 +iron	+63; 20-40 +100;15-40 +160;<15	2.8-3.0	0.2	0.02	>6.8
SC 100.26[2]	Iron	20-180	2.65	0.12	<0.01	7.10
ASC 100.20[2]	Iron	20-180	2.95	0.1	<0.01	7.18
ABC 100.30[2]	Iron	30-200	3.0	0.05	<0.01	7.25
PASC-45[2]	P 0.45 +iron	20-180	3.15	0.10	0.02	7.14
Distaloy AE [2,3]	Ni 4.0; Cu 1.5+iron	20-180	3.0	0.10	<0.01	7.15
Astaloy Mo [2,4]	Mo 0.5+iron	20-180	3.25	0.10	<0.01	7.11

[1] Mannesmann Demag; [2] Honagas AB; [3] Diffusion stabilized; [4] Prealloyed powder

2.3.3.2. Proceso carbonil

Varios metales reaccionan con el monóxido de carbono (CO) en determinadas condiciones para formar carbonilos metálicos ($Me(CO)_x$). Mediante su descomposición térmica se pueden obtener polvos metálicos finos. Esto es especialmente importante con el carbonilo de hierro ($Fe(CO)_5$, punto de ebullición = 102,7°C) y el carbonilo de níquel ($Ni(CO)_4$, punto de ebullición = 43°C), a partir de los cuales se obtienen polvos de carbonilo de hierro y de carbonilo de níquel. Debido al bajo punto de ebullición de los carbonilos (que son tóxicos e inflamables) pueden purificarse fácilmente por destilación. Los polvos resultantes son metálicos, con algunas impurezas de carbono y oxígeno.

Para la producción de hierro carbónico, se requiere hierro esponjoso, el cual contiene oxígeno para una velocidad de reacción adecuada. La reacción y la descomposición se produce:

- Reacción (-200 bar, 200°C) Fe + 5 CO < - > $Fe(CO)_5$;
- Descomposición (1 bar, 250°C)

La descomposición se lleva a cabo en un reactor cilíndrico, vertical, de tipo tubular, bajo presión atmosférica, en un proceso trabajado en la planta de BASF, en Ludwigshafen por el año 1924 (Shonnard et al, 2003). El CO se recicla continuamente. Las reacciones secundarias que se producen son:

$$Fe+CO \rightarrow FeO+C$$

$$3Fe + 2\ CO \rightarrow Fe_3C+C0_2\ Fe + CO_2 \rightarrow FeO+CO_3Fe + C \rightarrow Fe_3C$$

Estas son las responsables de las impurezas de carbono y oxígeno de los polvos crudos. Estas reacciones pueden suprimirse introduciendo amoníaco (NH_3) durante la descomposición, lo que disminuye el carbono y el oxígeno, pero aumenta el contenido de nitrógeno (fases $Fe_{1-x}N_x$) de los polvos. Una reducción con hidrógeno del polvo crudo disminuye igualmente el contenido de carbono, oxígeno y nitrógeno. El rango de

diámetro de las partículas es normalmente de 2 a 10 um. La microestructura de la partícula es de tipo cáscara de cebolla y esférica. Los polvos de hierro carbonilado se producen en diferentes grados, principalmente para las industrias electrónicas y las aplicaciones pulvimetalúrgicas. Se utilizan, por ejemplo, como componente del Fe-Ni y otras aleaciones magnéticas blandas. En la actualidad, la técnica de moldeo por inyección de metales (siglas MIM) es un campo de aplicación importante y creciente.

2.3.3.3. Reducción de escorias

El proceso de reducción de hierro sigue una serie de transformaciones hematita: magnetita: wustita: hierro metálico, las reducciones pueden ocurrir de manera simultánea, por ejemplo, la transformación de hematita a magnetita puede ocurrir a la misma temperatura que la reducción de magnetita a wustita. Mediante el análisis de los gases producidos en la reducción de óxidos de hierro con grafito en relación 1:1 y 2:1… en un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se encontró que el dióxido de carbono se forma en los rangos de 975-1100 °C y 975-1111 °C para las relaciones de óxido-carbón respectivamente, mientras que en los rangos de 1101-1200 °C y 1112-1150 °C se formó dióxido y monóxido de carbono (Calleja, 1982).

En el primer rango de reducción, Calleja (1982) menciona que se realiza de la siguiente manera:

$$6Fe_2O_3 + C \rightarrow 4Fe_3O_4 + CO_2$$
$$2Fe_3O_4 + C \rightarrow 6FeO + CO_2$$
$$2FeO + C \rightarrow 2Fe + CO_2$$

En el segundo rango de temperaturas la reducción puede ser directa con grafito como reductor sólido

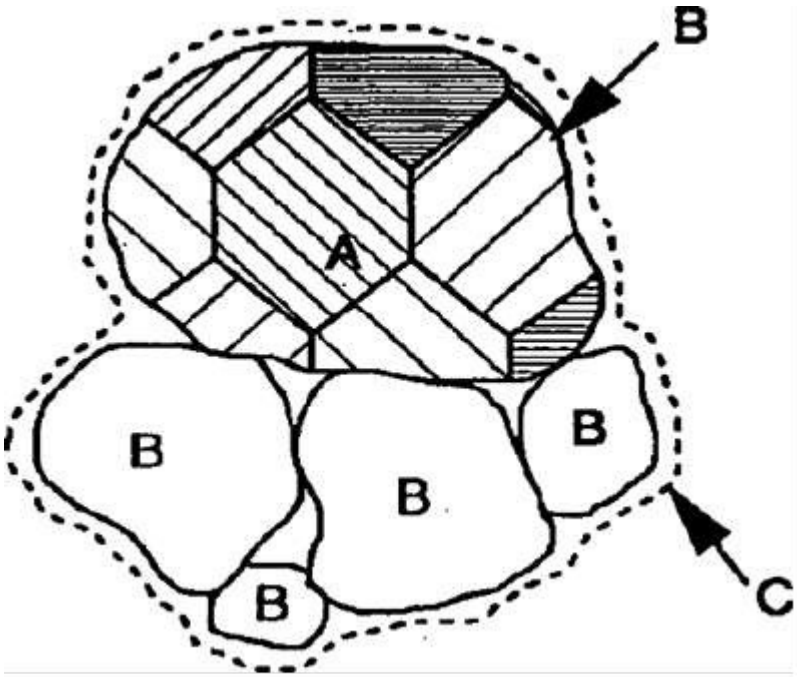
$3\ Fe_2O_3 + C \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO\ Fe_3O_4 + C \rightarrow 3\ FeO + CO\ FeO + C \rightarrow Fe + CO$

O indirecta mediante reducción gaseosa del monóxido de carbón (Ramírez, 2019) y (Ubando et al, 2019).

$$3\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\ FeO + CO_2\ FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Figura 2. 15 *Elementos del polvo en la terminología común de la pulvimetalurgia con A = Grano, B = Partícula de polvo, C = Aglomerado (Torkamani, 2018).*



2.3.4. Propiedades de los polvos metálicos

Las propiedades iniciales de los polvos determinan en gran medida las propiedades de las piezas pulvimetalúrgicas finales. Por lo tanto, es esencial conocer bien el papel de las propiedades del polvo en el proceso pulvimetalúrgico y aplicar métodos adecuados para una caracterización cuantitativa, al menos de las propiedades más importantes del polvo. En los polvos metálicos o cerámicos pueden aparecer diversos elementos dispersos o partículas. La terminología habitual de la pulvimetalurgia para la descripción de estos elementos se recoge en la Figura 2.15. El término partícula de polvo se refiere siempre a las partículas primarias, que no se

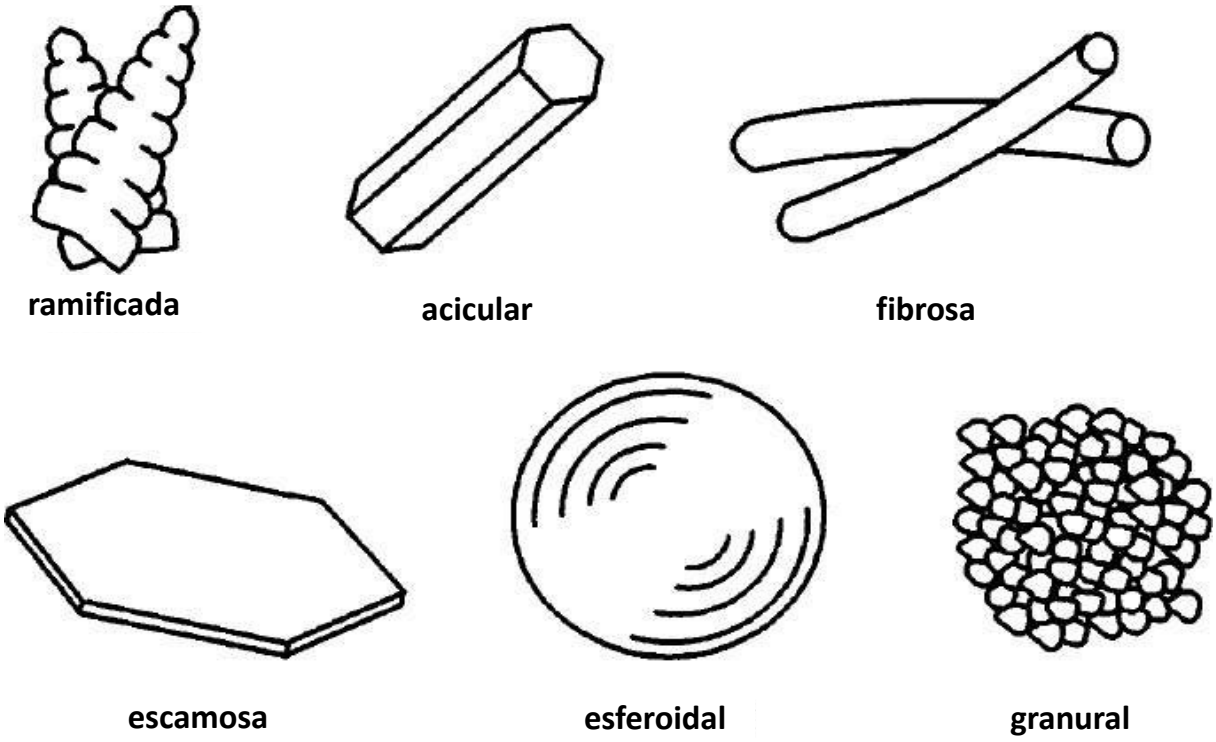
desarrollan por aglomeración de otras partículas, sino que se forman directamente como partículas individuales durante el proceso de producción. Estas partículas de polvo pueden ser amorfas o cristalinas. Las partículas cristalinas son cristales individuales o están formadas por varios cristales o granos (policristalinos). Los polvos policristalinos pueden ser monofásicos o multifásicos. Las partículas de polvo pueden formar partículas secundarias o aglomerados, como se muestra en la Figura 2.15. En el proceso pulvimetalúrgico, la aglomeración suele producirse de forma no intencionada, pero también puede producirse intencionadamente mediante etapas controladas. Los aglomerados se definen como partículas sólidas que se componen de otras partículas.

Las características de las partículas son propiedades medibles de los elementos dispersos, que permiten una secuenciación de los elementos de acuerdo con estas propiedades. La característica más importante de las partículas es su finura. Además de las dimensiones geométricas reales de la partícula o de su proyección, se puede utilizar cualquier propiedad física que esté relacionada con las dimensiones mediante una función de un solo valor, por ejemplo, la masa de la partícula, la velocidad de sedimentación, etc. El tamaño de la partícula es una de estas características. La longitud de las partículas de los polvos metálicos y cerámicos oscila entre menos de un um y varios cientos de um, El rango < 40 um se denomina a veces rango de subtamizado, ya que el tamizado normal en seco es difícil de aplicar a partículas tan pequeñas. El rango > 40 um es, por tanto, el rango de tamizado. Si se miden las propiedades físicas relacionadas con las dimensiones, las partículas suelen considerarse como esferas y el tamaño de la partícula se define como el diámetro equivalente de una esfera con las mismas propiedades físicas medidas. Algunos ejemplos son el diámetro volumétrico, que representa el diámetro de una esfera con el mismo volumen que la partícula considerada; el diámetro superficial (esfera con la misma superficie); el diámetro de Stokes (esfera con la misma densidad y velocidad de sedimentación en un campo de fluido de Stokes) y el diámetro de dispersión de la luz (esfera con la misma intensidad de dispersión de la luz). Sin embargo, dicho diámetro ignora la forma. Por tanto, la forma de la

partícula es importante. Según las normas nacionales e internacionales, se utilizan términos como nodular, dendrítico, acicular, fibroso, escamoso, esferoidal, angular, irregular y granular para una caracterización cualitativa simple de la forma de las partículas de polvo. La Figura 2.16 muestra algunos ejemplos típicos. Para la caracterización cuantitativa, se suelen aplicar factores de forma que representan relaciones de parámetros característicos lineales, bidimensionales o tridimensionales (es decir, la relación de aspecto).

Las características estructurales describen las disposiciones tridimensionales de los elementos dispersos en el sistema. No suelen ser importantes para los polvos a granel, pero sí para las suspensiones de polvo, que son dispersiones de polvos en un líquido.

Figura 2. 16 *Caracterización cualitativa de la forma de las partículas de polvo con las diversas formas que pueden adquirir*



2.3.4.1. Distribución de tamaño de partícula

Para un número de esferas o cubos de igual tamaño, las características del tamaño de las partículas vienen dadas simplemente por una medida. Las partículas individuales de los polvos prácticos suelen tener formas y dimensiones diferentes. La forma de las partículas puede desviarse considerablemente de las geometrías ideales mencionadas anteriormente. Por lo tanto, las características de tamaño de los polvos deben tratarse bajo dos aspectos: en primer lugar, el significado real del parámetro de tamaño determinado y, en segundo lugar, la distribución estadística de este parámetro, que debe representar el número total de partículas del polvo.

El parámetro de tamaño es idéntico a una dimensión lineal real de las partículas sólo en algunos casos excepcionales. La mayoría de los métodos de medición del tamaño de las partículas arrojan una propiedad de la partícula que depende del tamaño. Esta propiedad se relaciona con una dimensión lineal. El diámetro del tamiz, por ejemplo, es la longitud de la abertura cuadrada mínima por la que pasará una partícula. La partícula puede ser una esfera con el diámetro de esta abertura o una plaqueta alargada con un solo eje correspondiente al diámetro del tamiz, un segundo eje mucho mayor y un tercer eje posiblemente menor que el diámetro del tamiz.

2.3.4.2. Impurezas

Debido a la elevada superficie específica de un polvo, una gran cantidad del material está directamente expuesta al entorno durante las diferentes etapas de producción y procesamiento del polvo. Por tanto, el contenido de impurezas de los polvos suele ser mayor que el de los materiales sólidos. En muchos casos, estas impurezas permanecen concentradas en la superficie, lo que da lugar a un segundo problema específicamente pulvimetalúrgico: el efecto de las impurezas en las propiedades finales del material. Incluso concentraciones de impurezas muy pequeñas pueden a veces cambiar completamente estas propiedades. Un ejemplo práctico es

la sinterización supersólida de los aceros para herramientas de alta velocidad, donde la interacción entre los óxidos superficiales y el carbono añadido rige el contenido final de carbono y, por tanto, la cantidad de fase líquida. Por lo tanto, ligeras variaciones pueden cambiar completamente la microestructura final. El oxígeno es la impureza más importante en los polvos cerámicos metálicos y no oxidados.

La norma ISO 4491 cubre la determinación del contenido de oxígeno de los polvos metálicos mediante métodos de reducción y distingue entre: pérdida de hidrógeno, oxígeno reducible por hidrógeno y oxígeno total. La pérdida de hidrógeno de un polvo se define como la pérdida de masa dividida por la masa total durante el recocido con hidrógeno de una muestra. Otra impureza importante, o dopante, es el carbono. El contenido total de carbono suele determinarse mediante la oxidación de una muestra en una corriente de oxígeno y la medición cuantitativa del producto de reacción resultante, el CO_2, En el caso de los polvos de carburo, interesa especialmente el carbono libre. Los métodos de análisis del carbono libre se basan en la insolubilidad del carbono libre en el ácido nítrico y fluorhídrico. Por lo tanto, el carbono libre puede determinarse a partir del residuo de filtración que queda tras la disolución de los polvos.

Este residuo se analiza por los mismos métodos que se utilizan para la medición del carbono total.

La espectrometría de absorción atómica es un método estándar para la determinación del contenido de impurezas metálicas en los metales duros, pero pueden aplicarse otros métodos comunes de análisis químico en húmedo. Debido a los problemas derivados de la segregación de impurezas, los métodos microanalíticos se utilizan ampliamente en el control de impurezas, pero todavía no pueden considerarse como métodos estándar. Especialmente aquellos métodos sensibles a la superficie, como la espectroscopia de electrones Auger (AES), la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS), etcétera, son herramientas adecuadas.

2.3.4.3. Estándares, polvos metálicos normalizados

La terminología, los procedimientos de prueba y la evaluación de los resultados en la caracterización del polvo están regidos por normas nacionales e internacionales, como la ASTM (estadounidense), la BS (británica), la AFNOR (francesa), la DIN (alemana) y la ISO (internacional).

2.3.4.4. Acondicionamiento y tratamiento químico de los polvos

Durante el procesamiento de los polvos metálicos, estos tienen que ser manipulados, transportados y llenados en matrices o moldes, y generalmente compactados en frío o en caliente. Los polvos deben ser preparados para estas operaciones, ya que sus características son la base de las propiedades deseadas del componente verde (compactado) y del componente finalmente sinterizado. Este último suele requerir aditivos que, o bien están presentes temporalmente durante algunas etapas del proceso y se eliminan en el procesamiento posterior, o bien son adiciones de aleación que permanecen en el material durante todo el proceso. Por lo tanto, los problemas fundamentales del acondicionamiento del polvo son la introducción de estos aditivos y el comportamiento del polvo acondicionado durante su transporte y su comportamiento de compactación o conformación.

Tabla 2. 3 *Estándares ISO en caracterización de polvos metálicos (Powder, 2000).*

ISO	AÑO	TITULO
2395	1972	Tamices de prueba y tamizado de prueba; vocabulario
9276	1987	Representación de los resultados del análisis granulométrico
2591	1973	Tamizado de prueba
3954	1977	Polvos para la pulvimetalurgia: muestreo
4497	1983	Polvos metálicos: determinación de la granulometría por tamizado en seco
4490	1978	Polvos metálicos: determinación de la fluidez mediante un embudo calibrado (flujómetro Hall)
3923	1986	Polvos metálicos: determinación de la densidad aparente (3 partes, 1979-1986)
3953	1985	Polvos metálicos: determinación de la densidad de toma
3927	1985	Polvos metálicos, excepto polvos para metales duros: determinación de la compactibilidad en compresión uniaxial
4491	1989	Polvos metálicos: determinación del contenido de oxígeno por métodos de reducción (4 partes)
3907	1985	Metales duros: determinación del contenido de carbono total método gravimétrico
3908	1985	Metales duros: determinación del contenido de carbono insoluble (libre) insoluble (libre), método gravimétrico
4503	1978	Metales duros: determinación del contenido de elementos metálicos por fluorescencia de rayos X, método de fusión
7627	1985	Metales duros: análisis químico por absorción atómica de llama (6 partes, 1983 y 1985)

2.3.4.5. Mezcla, combinación y segregación

La mezcla se define como el entremezclado de polvos de la misma composición nominal. Se utiliza para conseguir una distribución de tamaño de partícula deseada. La mezcla implica entremezclar polvos de diferente composición química. El cambio de concentración se produce por un transporte convectivo o dispersivo de las partículas. Este último modo puede subdividirse en transporte difusor y en un movimiento estocástico de las partículas, causado por un aporte de energía a través de la agitación u otras medidas. La dispersión óptima que puede esperarse de un proceso de mezcla es una distribución aleatoria de los distintos tipos de partículas, frente a algunos otros tipos de distribución. La calidad de una mezcla suele describirse mediante la desviación estándar (S), concentración de una serie de muestras de volumen fijo. Hay que reconocer que S es sensible al propio volumen de la muestra, si la muestra es lo suficientemente grande, S se aproxima a cero y es independiente de las variaciones locales de concentración. Por lo tanto, el volumen de muestra necesario para una desviación estándar máxima tolerable es otra característica de la homogeneidad de la mezcla.

2.3.4.6. Aglomeración

Como ya se ha mencionado, la aglomeración (granulación) permite ampliar los polvos muy finos para evitar la aglomeración incontrolada y hacer que los polvos fluyan libremente y sean seguros. Los mecanismos de unión para la aglomeración (tanto controlada como incontrolada) pueden ser:

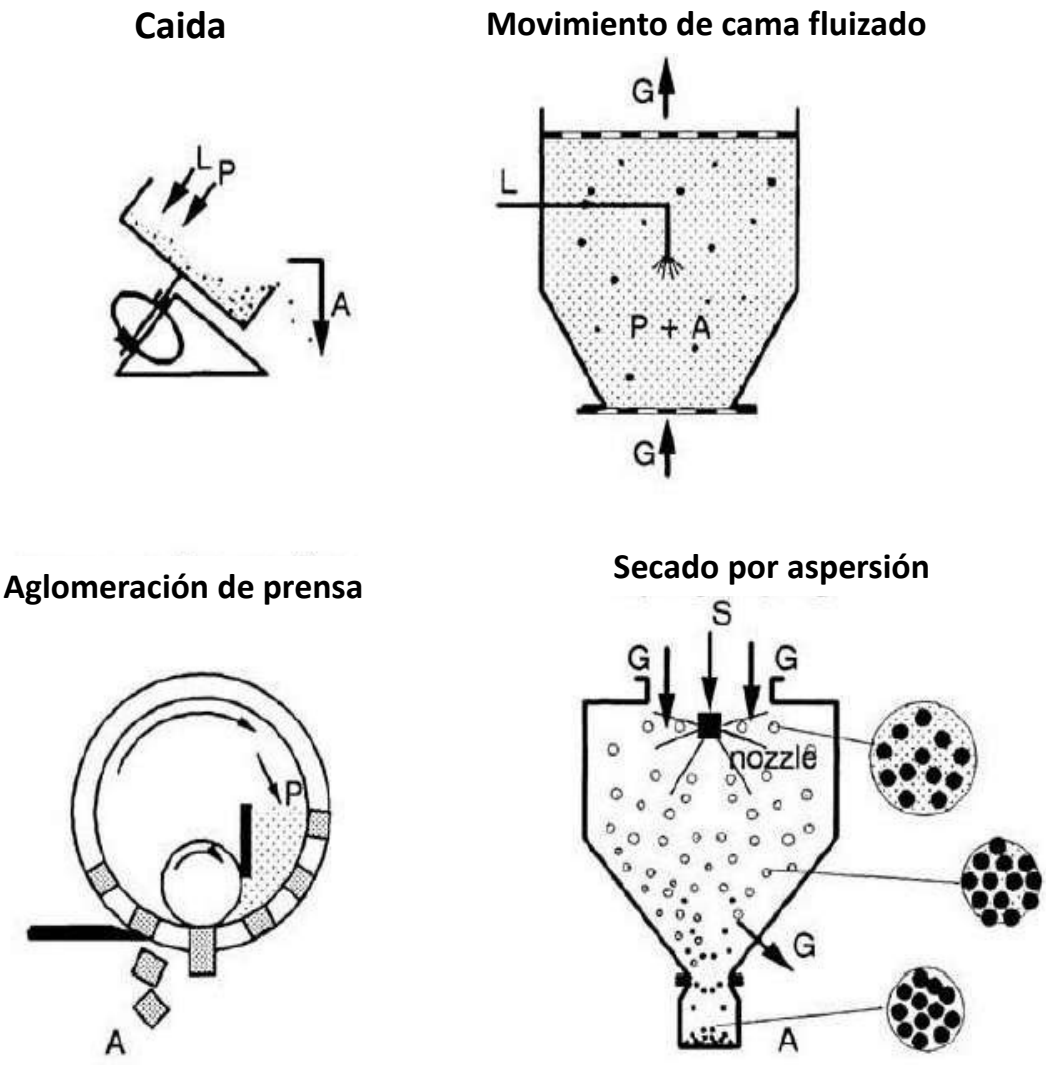
- Puentes sólidos formados por sales cristalizadas o contactos de sinterización.
- Puentes líquidos inmóviles formados por aglutinantes viscosos, adhesivos y capas de adsorción.
- Puentes líquidos móviles (fuerzas capilares).
- Fuerzas de Van Der Waals y electrostáticas.

- Entrelazamiento mecánico de polvos.

Las fuerzas de adhesión disminuyen en la secuencia indicada anteriormente y aumentan con la disminución del tamaño de las partículas primarias.

Los métodos de granulación son la aglomeración por capas, la aglomeración por prensado y el secado por aspersión. Algunas de las variantes del proceso se indican en la Figura 2.17. En la aglomeración por capas, la fragmentación y la aglomeración se producen simultáneamente y, esta última, tiene una mayor probabilidad de aumentar el tamaño del aglomerado con el tiempo de procesamiento. La aglomeración por capas da lugar a una disposición relativamente homogénea de las partículas primarias y a la distribución del agente aglutinante añadido para la granulación (así como para el procesamiento posterior). Se pueden producir gránulos de hasta varios mm de diámetro mediante métodos de estratificación. La aglomeración por prensado se produce a alta presión y da lugar a aglomerados de alta resistencia y baja porosidad de tamaño y forma bien definidos. En el secado por pulverización, las suspensiones de polvo se atomizan en gotas, que se secan por evaporación del líquido durante la caída libre de las gotas. La atomización de las suspensiones se realiza mediante atomización centrífuga (disco giratorio) o mediante boquillas de uno o dos fluidos, de forma similar a la atomización por fusión. El tamaño de los gránulos viene determinado por el tamaño de las gotas y el contenido de sólidos de la suspensión.

Figura 2. 17 *Métodos de aglomeración (Martínez, 2007)*



L=líquido; P=particulas; S=suspensión; A=aglomerado; G=gas

En el proceso específico de secado de gotas, los aglomerados secados por pulverización a menudo no son homogéneos y a veces incluso adoptan la forma de esferas huecas.

2.3.5. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de los polvos se realiza con diversos fines: reducción química, descarburación, recocido, desgasificación, aumento de tamaño. Los polvos brutos resultantes de los distintos procesos de

producción presentan a menudo una compresibilidad reducida, debido al enfriamiento rápido durante la atomización, al endurecimiento por trabajo debido a la trituración mecánica, a las impurezas intersticiales residuales como el oxígeno, el carbono o el nitrógeno, y a las capas de óxido formadas durante la producción o el almacenamiento. Por ello, el recocido es habitual en muchos polvos metálicos cuando se requiere una buena compresibilidad posterior. Durante el recocido, las tensiones residuales se alivian por recuperación y recristalización. Los elementos de aleación en sobresaturación pueden precipitarse en forma de partículas relativamente gruesas, reduciendo así la tendencia al endurecimiento por trabajo durante la compactación del polvo.

Además de estos efectos microestructurales, el recocido puede reducir los niveles de impurezas de nitrógeno, carbono y oxígeno. En muchos casos, la descarburación se realiza simultáneamente con la desoxidación por reacción del carbono y el oxígeno en el polvo para formar monóxido de carbono. El uso adicional de atmósferas reductoras como el hidrógeno o el amoníaco disociado reduce aún más el contenido de oxígeno y evita la oxidación. Ejemplos prácticos de hierro, en el que el 0,8% de carbono y el 2% de oxígeno del polvo inicial se reducen al 0,02%. El polvo inicial se reduce al 0,02% y al 0,15%, respectivamente, mediante el recocido con hidrógeno. Los polvos de hierro electrolítico se endurecen fuertemente mediante molienda y contienen 0,2% de C y, aproximadamente, 1% de O_2 antes del recocido. Esto se reduce a 0,02% de C y < 0,6% O2 mediante un tratamiento de recocido en atmósferas que contienen hidrógeno. Los polvos de acero inoxidable martensítico y ferrítico se recuecen después de la atomización para mejorar la compactibilidad, mientras que los aceros inoxidables austeníticos se utilizan, generalmente, en el estado de "atomización". Los polvos de acero para herramientas atomizados rápidamente en agua se recuecen en vacío o en hidrógeno para transformar la martensita y la austenita retenida en Fe-α y carburos esferoidales y también para reducir el contenido de oxígeno. Sólo después de estos procedimientos de recocido, los polvos se pueden compactar con éxito mediante prensado en matriz.

Los polvos esféricos de superaleación o de alto rendimiento, como

el titanio o los polvos de acero para herramientas atomizados con gas, suelen consolidarse mediante compactación en caliente en revestimientos sellados. Los gases absorbidos por la atomización y la posterior manipulación, como el argón, el nitrógeno o el oxígeno, deben eliminarse, ya que de lo contrario se convierten en parte del producto consolidado y pueden formar poros no deseados. Esto se hace mediante métodos de desgasificación por evacuación, ya sea a temperatura ambiente o mejorada. El aumento de tamaño mediante el tratamiento térmico es el resultado de la sinterización de las partículas de polvo. En la mayoría de los casos, se trata de una consecuencia no deseada de los tratamientos térmicos mencionados, que hace necesaria una posterior trituración de los aglomerados del producto recocido. Por lo tanto, los tratamientos térmicos se realizan a temperaturas lo más bajas posible, para minimizar la sinterización y permitir una posterior trituración suave sin un endurecimiento por deformación significativo.

2.3.6. Compactación y moldeo

Los polvos se convierten a una forma y densidad deseadas mediante la compactación o el moldeado. Se suele distinguir entre procesos con y sin la aplicación de una presión externa. Algunas variantes del proceso combinan la operación de conformación con la etapa de sinterización y terminan con la pieza sinterizada en lugar de una preforma.

2.3.6.1. Moldeo con presión asistida

Las operaciones de conformación asistida por presión pueden subdividirse en métodos de compactación en frío y en caliente. Desde el punto de vista del material, la compactación en frío tiene lugar en un intervalo de temperaturas dentro del cual pueden despreciarse los mecanismos de deformación a alta temperatura, como la dislocación o la fluencia difusional.

En la mayoría de los casos prácticos, la compactación en frío se produce a temperatura ambiente, mientras que la compactación en caliente se lleva a cabo a temperaturas elevadas. Sin embargo, los materiales de baja fusión, como el plomo, se compactan en caliente incluso a temperatura ambiente.

2.3.6.2. Compactación en caliente

Una mezcla de polvos puede tomar la forma y densidad deseada mediante compactación. Algunas variaciones del proceso combinan la compactación con la sinterización como paso final. La compactación puede ser subdividida en compactación fría y caliente. Hablando técnicamente, la compactación fría se realiza en un rango de temperaturas en el que los mecanismos de deformación, como las dislocaciones, se pueden despreciar. En muchos casos la compactación fría se realiza a temperatura ambiente mientras que la compactación caliente se realiza a elevadas temperaturas. Sin embargo, los materiales de bajo punto de fusión se pueden compactar en frio incluso a temperatura ambiente.

2.3.6.3. Sinterizado

Después de la compactación el lingote formado tiene poca fuerza y resistencia ya que se puede desmoronar al menor esfuerzo. El sinterizado es un tratamiento térmico que se aplica después del compactado para unir las partículas metálicas e incrementar su fuerza y resistencia. Esta operación se realiza generalmente a temperaturas entre 0.7 y 0.9 del punto de fusión del metal. También se llama sinterizado en estado sólido o sinterizado en fase sólida para referirse al sinterizado convencional donde el metal no llega a fundirse a la temperatura del tratamiento.

El tratamiento térmico consiste en tres pasos que se realizan en tres cámaras de hornos continuos: 1) precalentado, en el cual se queman los lubricantes y aglutinantes, 2) sinterizado y 3) enfriado. (Jenkins, 1955).

2.3.6.4. Extrusión

En el proceso de extrusión, el polvo puede tener formas diferentes. El método más común consiste en colocar los polvos en un recipiente hermético que se calienta y luego extruye. De forma parecida se preforman los tochos por un proceso de conformado convencional y sinterización, después se extruyen en caliente. Los productos obtenidos tienen alto grado de densificación.

La extrusión puede clasificarse según la configuración física como extrusión directa e indirecta. La extrusión directa consiste en un hierro fundido primario (moldeado al aire libre) cargado en un recipiente y un pistón que lo comprime forzándolo a fluir a través de una o más aberturas. Cuando el pistón se aproxima al troquel, hay una porción que queda como tope o cabeza y que se diferencia del producto facilitando un corte limpio (Vargas, 2018).

2. 4. Técnicas de Caracterización y Ensayos de Propiedades Mecánicas

2.4.1. Ensayos para determinar propiedades mecánicas

Aquí listaré los diversos ensayos para determinar la resistencia

2.4.1.1. Límite elástico

El límite elástico es una propiedad mecánica de los materiales que describe la máxima tensión que un material puede soportar sin experimentar deformaciones plásticas permanentes (Cooke,1988). En otras palabras, es la máxima tensión que puede aplicarse a un material y aún permitir que se recupere completamente su forma original una vez que se retira la carga.

Cuando un material está sometido a tensiones por debajo de su límite elástico, sigue la ley de Hooke, que establece que la deformación es proporcional a la tensión aplicada. En este rango elástico, el material exhibe un comportamiento reversible, es decir, una vez que se elimina la

carga, el material vuelve a su forma original sin deformaciones permanentes.

Sin embargo, cuando se supera el límite elástico, el material comienza a deformarse plásticamente, lo que significa que la deformación no se puede recuperar por completo y se producen cambios permanentes en la forma del material. En este punto, el material ha entrado en el rango plástico y la ley de Hooke ya no se aplica.

El límite elástico es una medida importante en la caracterización de materiales, ya que indica la capacidad del material para soportar cargas sin deformarse permanentemente. Se determina mediante pruebas de tensión, donde se aplican cargas crecientes al material y se mide la tensión correspondiente. El límite elástico se define como el punto en el cual la relación entre la tensión y la deformación deja de ser lineal y comienza la deformación plástica.

2.4.1.2. Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción es una medida de la capacidad de un material para resistir fuerzas de tracción o estiramiento sin romperse. Es una propiedad mecánica importante que se utiliza para caracterizar la resistencia de los materiales a las cargas aplicadas en dirección opuesta.

La resistencia a la tracción se expresa típicamente en unidades de fuerza por unidad de área, como megapascales (MPa) o libras por pulgada cuadrada (psi). Se determina mediante pruebas de tracción, donde se aplica al material una fuerza de tracción gradualmente creciente hasta que se produce la fractura.

Durante la prueba de tracción, se registra la fuerza aplicada y se mide el cambio en la longitud del material a medida que se somete a la carga. Estos datos se utilizan para calcular la resistencia a la tracción, que es el punto máximo de la curva de tensión-deformación obtenida durante la prueba.

Es importante tener en cuenta que la resistencia a la tracción puede variar según el tipo de material y su proceso de fabricación. Por ejemplo, los aceros de alta resistencia suelen tener una mayor resistencia a la tracción que los aceros de baja resistencia. Además, otros factores

como la temperatura, la velocidad de carga y la presencia de defectos o imperfecciones en el material pueden afectar la resistencia a la tracción.

La resistencia a la tracción es una propiedad fundamental utilizada en el diseño y la selección de materiales en numerosas aplicaciones, como la construcción de estructuras, la fabricación de componentes mecánicos y la ingeniería de materiales (Askeland, 2010).

2.4.1.3. Elongación (porcentaje)

La elongación, en el contexto de la caracterización mecánica de materiales, se refiere al cambio de longitud que experimenta una muestra de material bajo carga. Se expresa típicamente como un porcentaje y se calcula utilizando la fórmula:

$$\textit{Elongación (\%)} = [(L_f - L_i) / L_i] \times 100$$

donde L_f es la longitud final de la muestra y L_i es la longitud inicial de la muestra.

La elongación porcentual es una medida importante de la ductilidad o capacidad de deformación plástica de un material. Indica la cantidad de deformación que puede soportar un material antes de fracturarse o romperse. Los materiales dúctiles, como algunos metales, tienen una alta elongación antes de la fractura, lo que significa que pueden deformarse considerablemente sin romperse. Por otro lado, los materiales frágiles, como algunos cerámicos, tienen una elongación muy baja y se rompen con poca deformación.

Es importante tener en cuenta que la elongación se refiere en específico al cambio de longitud y no tiene en cuenta otros tipos de deformaciones, como la deformación lateral o el cambio de forma. Para obtener una caracterización mecánica más completa, a menudo se realizan pruebas adicionales, como ensayos de tracción o de compresión, que permiten obtener información sobre la resistencia, la rigidez y otras propiedades mecánicas del material Ashby, 2018).

2.4.2. Técnicas de caracterización estructural

2.4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento ampliamente utilizado para la caracterización de elementos metálicos. El MEB permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de muestras sólidas (Dunlap y Adaskaveg, 1997), lo que permite examinar la morfología, composición y propiedades de los elementos metálicos.

El funcionamiento básico de un MEB implica el bombardeo de la muestra con un haz de electrones altamente energéticos. Estos electrones interaccionan con la muestra y generan diferentes señales, que se pueden recopilar y analizar para obtener información detallada sobre la muestra.

Como afirman Klein et al., (2012) algunas de las aplicaciones comunes del MEB para la caracterización de elementos metálicos incluyen:

a) Observación de la morfología de la superficie: El MEB permite obtener imágenes en alta resolución de la superficie de los elementos metálicos, lo que permite observar detalles como la textura, la rugosidad, las características de fractura, entre otros aspectos morfológicos relevantes.
b) Análisis de composición: Mediante el uso de detectores de rayos X (EDS) acoplados al MEB, se puede realizar un análisis de composición elemental de los elementos metálicos. El EDS permite identificar los elementos presentes en la muestra y determinar su distribución espacial.
c) Caracterización de estructuras y fases: El MEB también puede utilizarse para estudiar la estructura cristalina de los elementos metálicos. Por ejemplo, mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), es posible obtener información sobre la orientación cristalina, las características de deformación y las fases presentes en la muestra.
d) Análisis de fallas y desgaste: El MEB es una herramienta útil para investigar las causas de fallas y desgaste en elementos metálicos. Permite examinar las características de fractura, la presencia de fisuras, la corrosión y otros fenómenos relacionados con la degradación de los materiales metálicos.

Es importante mencionar que el MEB requiere un adecuado manejo y preparación de las muestras metálicas antes de su análisis. Estas preparaciones pueden incluir el pulido, el recubrimiento con una capa

conductora y otras técnicas de preparación específicas según el tipo de muestra y los objetivos del análisis.

El microscopio electrónico de barrido tiene una resolución de aproximadamente 10 nm (100 Å) y posee una capacidad desde muy baja magnificación (aproximadamente 10 aumentos) hasta un aproximado de 50.000 aumentos, o que permite medir partículas dentro del rango de 0,1 µm a 1 mm. Las partículas más pequeñas que 0,1 µm presentan, generalmente, muy bajo contraste con el fondo como para poder ser medidas con eficiencia (Mohammed, 2018). La profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido es aproximadamente 300 veces la del microscopio óptico. La imagen en el SEM se obtiene, por lo general, usando electrones secundarios generados por la muestra cuando es barrida por un haz muy reducido de electrones. El contraste de la imagen depende más de la topografía de la muestra que de las diferencias del número atómico. Por lo tanto, los polvos no deben estar embebidos en una película, sino dispersos en un sustrato plano. Puede utilizarse cualquier superficie plana, sin embargo, si quiere realizarse un análisis químico cualitativo como esta investigación, para identificación de la muestra mediante dispersión de energía de rayos X (EDAX), se prefiere una superficie de carbono o poliestireno (Cribb, 2013). Si bien los substratos para SEM no tienen que ser tan delgados como los substratos para TEM, deben, sin embargo, ser conductores.

Consecuentemente, si se usa vidrio o plástico, su superficie tiene que ser recubierta con una película de metal evaporado (o carbono, para análisis mediante EDAX). Este recubrimiento se aplica, generalmente, después de que las partículas han sido dispersas sobre la superficie. El conteo de partículas puede realizarse directamente sobre la pantalla, usando fotografías o empleando analizador automático de imágenes.

En resumen, el microscopio electrónico de barrido es una poderosa herramienta que permite la caracterización de elementos metálicos. Hace posible obtener imágenes de alta resolución de la morfología de la superficie, realizar análisis de composición elemental, estudiar la estructura cristalina y analizar fallas y desgaste en los elementos metálicos. El MEB es

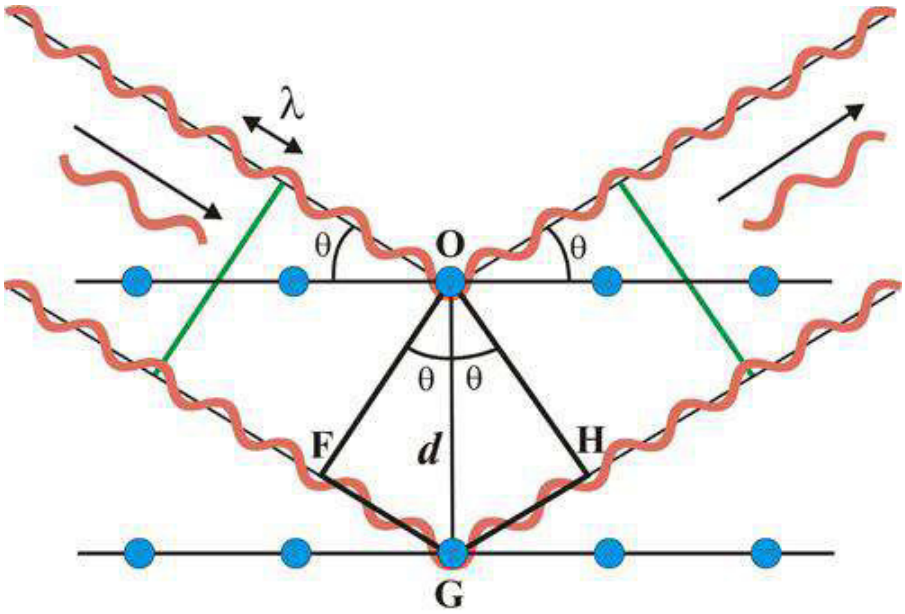
utilizado en la investigación y la industria para comprender mejor las propiedades y el comportamiento de los materiales metálicos.

2.4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la caracterización de metales y otros materiales cristalinos. Consiste en el fenómeno de interacción de los rayos X con una muestra cristalina, en el cual los átomos del cristal causan un patrón de interferencia en un haz incidente de rayos X. Este patrón de interferencia, conocido como el patrón de difracción, proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

En un experimento de difracción de rayos X, se dirige un haz de rayos X hacia la muestra y se mide la intensidad de los rayos X difractados en diferentes ángulos de dispersión. Según la ley de Bragg, los ángulos de dispersión en los que ocurren los máximos de intensidad están relacionados con la distancia entre los planos de átomos del cristal y la longitud de onda de los rayos X utilizados.

Figura 2. 18 *Fenómeno de Difracción (Singh, 2022)*



En la Figura 2.18 se representa el fenómeno de difracción de rayos X en un material cristalino, basado en la condición de Bragg. En este esquema, los átomos de la red cristalina están dispuestos en planos paralelos, separados por una distancia interplanar (d)

Los rayos X incidentes interactúan con los átomos en estos planos y son dispersados de manera coherente. En particular, los puntos **H** y **F** corresponden a posiciones específicas dentro de los planos atómicos donde ocurre la reflexión parcial de los rayos X incidentes. Estas reflexiones siguen la ecuación de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$, lo que permite que las ondas reflejadas interfieran constructivamente cuando se cumple esta condición, generando los picos característicos en un patrón de difracción.

Este fenómeno es fundamental para la determinación estructural de los materiales, ya que proporciona información sobre la disposición atómica y la periodicidad de la red cristalina.El análisis del patrón de difracción permite determinar la posición y la intensidad de estos máximos (Figura 2.18), lo que a su vez proporciona información sobre los parámetros cristalográficos, como la estructura de la red cristalina, los tamaños y las orientaciones de los cristales, y la presencia de impurezas en la muestra.

La difracción de rayos X es ampliamente utilizada en la caracterización de metales porque los metales suelen tener una estructura cristalina bien definida. Esta técnica permite determinar la estructura cristalina de los metales, identificar las fases presentes en una muestra y analizar la calidad de los cristales. También se utiliza para investigar propiedades mecánicas de los metales, como la presencia de tensiones residuales en una muestra o la determinación de las orientaciones preferenciales de los granos cristalinos.

La difracción de rayos X ha sido una herramienta fundamental en numerosas áreas de la ciencia y la industria. Un ejemplo destacado de su aplicación es el descubrimiento de la estructura del ADN mediante la difracción de rayos X en 1953 (Pérez y Serrano, 2014). Además de la caracterización de metales, la difracción de rayos X se utiliza en la investigación y desarrollo de materiales, en la determinación de estructuras cristalinas de compuestos orgánicos e inorgánicos, en el análisis de

minerales y en la investigación de materiales avanzados como películas delgadas y nanomateriales (Aparicio, 2010).

Es importante destacar que la difracción de rayos X es una técnica no destructiva, lo que significa que no daña la muestra durante el análisis. Esto permite su aplicación en una amplia gama de campos, desde la investigación académica hasta el control de calidad en la industria.

2.4.2.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

La espectroscopia Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en el efecto Mössbauer, descubierto por Rudolf Mössbauer en 1958. Este efecto consiste en la emisión y absorción, casi sin retroceso, de rayos gamma nucleares en sólidos. La espectroscopia Mössbauer es muy sensible a los cambios en el entorno químico de ciertos núcleos y se utiliza para caracterizar diferentes tipos de hierro y otros elementos (Pérez,1989).

La espectroscopia Mössbauer es especialmente útil para caracterizar diversos tipos de hierro. Esta técnica identifica el ambiente químico de los núcleos de hierro en una muestra, incluyendo desplazamientos químicos y divisiones Zeeman, debido a campos magnéticos circundantes. Se identifican en los espectros resultantes la intensidad de los rayos gamma absorbidos como una función de la velocidad de la fuente. Estas inmersiones en los espectros, es decir, las caídas en la intensidad medida, proporcionan data sobre el entorno químico de los núcleos absorbentes y así se hace posible caracterizar la muestra. La espectroscopia Mössbauer es una técnica altamente sensible en términos de resolución de energía, capaz de detectar cambios de apenas algunas partes (González, 2011). El efecto Mössbauer, permite que una fracción significativa de los rayos gamma emitidos no pierda energía por retroceso y tenga aproximadamente la energía correcta para ser absorbida por los átomos de hierro en la muestra. Las diferencias en la energía absorbida están relacionadas con el entorno químico de los átomos de hierro en la muestra y son el objetivo principal de la caracterización.

En resumen, la espectroscopia Mössbauer es una técnica que se basa en la emisión y absorción resonante de rayos gamma en sólidos y es utilizada para caracterizar diversos tipos de hierro. Proporciona información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y es una técnica altamente sensible en términos de resolución de energía.

2.4.2.4. Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TG)

La caracterización de cambios de fase utilizando Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TG) es un tema importante en la química y la ciencia de materiales. El análisis térmico diferencial (DTA) y la termogravimetría (TG) son técnicas complementarias que se utilizan para estudiar cambios en las propiedades térmicas y gravimétricas de las muestras a medida que se someten a cambios de temperatura (Vásconez, 2017).

Vásconez (2017) menciona que el análisis térmico diferencial (DTA) es un método que mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia mientras se calienta o se enfría. Durante un cambio de fase, como la fusión de un material cristalino o una reacción química, se observa un pico en la curva DTA. Los picos negativos indican procesos endotérmicos (absorción de calor), mientras que los picos positivos indican procesos exotérmicos (liberación de calor). Los cambios en la línea base de la curva DTA pueden ser el resultado de una transición de fase simple sin cambio de calor. El DTA proporciona información sobre la temperatura a la cual ocurre el cambio de fase y la entalpía asociada con el proceso.

Por otro lado, la termogravimetría (TG) es una técnica que mide la pérdida de masa de una muestra a medida que gana o pierde calor. La termogravimetría se utiliza para determinar la composición y estabilidad térmica de una muestra. Durante un cambio de fase o una reacción química, se puede observar una pérdida de masa en la curva TG. La TG se utiliza ampliamente en la caracterización de materiales, como polímeros y nanotubos de carbono, para determinar la cantidad de residuos inorgánicos, la presencia de grupos funcionales y la pureza de las muestras (Gaisford et al., 2019). Tanto el DTA, que mencionan Gaisford et al., como el TG requieren equipos especiales, como calorímetros de barrido diferencial, que constan de bandejas de muestra y referencia que se calientan o enfrían mientras se registra la diferencia de temperatura o la pérdida de masa. Estos instrumentos están equipados con termopares y sensores de peso para medir con precisión los cambios de temperatura y masa.

En resumen, el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TG) son técnicas importantes para la caracterización de cambios de fase y propiedades térmicas de las muestras (Dodd et al.,1987). Estas técnicas proporcionan información sobre la temperatura de los cambios de fase, la entalpía asociada y la composición o pureza de las muestras. El DTA se centra en la diferencia de temperatura, mientras que la TG se enfoca en la pérdida de masa a medida que la muestra se somete a cambios de temperatura. Estas técnicas son ampliamente utilizadas en campos como la química, ciencia de materiales y análisis de polímeros.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA/ MÉTODOS

3.1 Tipo y diseño de investigación

La investigación aborda la problemática de cómo la variabilidad en la composición química de la escoria siderúrgica influye en la consistencia y calidad del acero producido mediante un proceso de reciclaje desarrollado, y las implicaciones de este fenómeno para el cumplimiento de normas internacionales y su adopción en la industria siderúrgica.

Para resolver la problemática, planteada en el Capitulo 1, se utilizaron muestras recolectadas de la planta SIDERPERU en Chimbote, Perú. Los materiales incluyen emisiones de polvos rojos, escorias negras y escoria desmetalizada, así como muestras provenientes del horno eléctrico, horno cuchara y escamas laminadas del proceso de formación de palanquillas.

El estudio propone desarrollar un proceso óptimo de recuperación de estos materiales. En cada fase del proceso se aplicaron diversas técnicas de caracterización estructural y mecánica, recolectando datos que permiten establecer patrones de comportamiento al cruzar procedimientos, composiciones y respuestas mecánicas. Por esta razón, la investigación se clasifica como de tipo cuantitativa (Hernández et al., 2018).

El objetivo del estudio es Desarrollar y aplicar técnicas avanzadas de manufactura para el reciclaje de escoria siderúrgica en el contexto peruano, con el objetivo de evaluar cómo la variabilidad en su composición química afecta la consistencia y calidad del acero producido, y determinar las implicaciones de este impacto para el cumplimiento de normas internacionales y su potencial adopción en la industria siderúrgica.

Dado que la investigación busca especificar propiedades mecánicas y estructurales para desarrollar un proceso de recuperación de escoria en SIDERPERU, se ha adoptado un diseño exploratorio (Bulla, 2010).

3.2 **Hipótesis**

La optimización del proceso de manufactura avanzada permitirá obtener piezas metálicas de acero que, a partir de escoria siderúrgica, cumplan con las normas internacionales, facilitando su adopción en la industria siderúrgica peruana y

maximizando el aprovechamiento de este subproducto en la producción de materiales de construcción sostenibles.

3.3 Unidad de análisis

Escoria descartada en plantas siderúrgicas

3.4 Población o universo de estudio

Escorias de la unidad de fundición SIDERPERU, Chimbote-Perú

3.5 Tamaño de muestra

El material extraído de la fundición SIDERPERU, que incluye remanentes o escorias, provino de dos tipos de muestra: el horno eléctrico y el punto de formación de palanquillas. Se recolectaron aproximadamente 15 kilogramos de material por cada punto de extracción, total 2 distintas, como se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 *Muestras remanentes o escorias recogidas de la acería extraídas de la planta de SIDERPERU, Chimbote – Perú*

.

Muestra	Descripción	Procedencia	Cantidad aproximada (kg)
Tipo II	Escorias negras	horno eléctrico	15
Tipo IV	escamas laminadas	palanquilla	15

3.6 Técnicas de recolección de muestras

Las muestras estudiadas son escorias de la unidad de fundición SIDERPERU donde el proceso de producción de la acería consta de varios hitos, que brevemente describiré para entender el porqué de la recolección en los puntos enunciados.

El proceso de producción industrial en esta empreas, se inicia recolectando la chatarra (acero reciclado) luego la misma es depositada en el horno eléctrico

donde se funde a una temperatura de 1640 °C. Con el hierro viejo fundido para producir la reducción se inyecta oxígeno y para una segunda reducción se adiciona cal, espato flúor y coque. Durante la fundición el material con mayor densidad queda en el fondo del horno y luego es retirado, inclinando el horno, estos remanentes son llamadas como escorias negras y constituye la mayor escoria generada en la acería, aproximadamente 100 Kg/Tm, y contiene 30 % de hierro (muestra llamada Tipo II). El líquido que queda en el horno eléctrico es trasladado al horno cuchara donde ocurre un proceso de desoxidación produciendo otro tipo de escoria. Se incrementa la basicidad añadiendo óxido de calcio, para bajar el porcentaje de azufre y mantener los niveles de fósforo. Esta escoria es más básica, debido a que contiene más óxido de calcio que sílice. Se da el paso de fase líquido a sólido del acero obtenido en el horno cuchara, el acero fundido es depositado en unos recipientes llamados lingoteras, donde se tiene un molde de cobre de sección cuadrada, el cual es oscilante para evitar el pegado de acero en sus paredes, las palanquillas, parte de este estudio, muestra llamada Tipo IV, salen de forma continua en el proceso de colada. Adicionalmente en el proceso de producción recibe inyección de agua a alta presión a las 4 caras de la palanquilla para poder solidificar hasta el centro y evitar que se mantenga líquido durante el corte y se pierda el acero. Durante el enfriamiento del acero por contacto con el medio ambiente y el agua se genera la escoria conocida como escamas (muestra tipo IV). Estas contienen un alto contenido de Fe. (Borja-Castro et al, 2021)

En la Tabla 3.1 se encuentran todas las muestras que se recogieron en cada parte del proceso de producción del acero en SIDERPERU. En la Figura 3.1 se observan las fotos de donde se recolectaron las muestras.

Figura 3. 1 *Lugares de recolección de cada muestra en SIDERPERU*



Tipo II – Horno eléctrico

- Escorias negras



Tipo IV – Colada Continua

- Escamas laminadas

3.7 Técnicas usadas

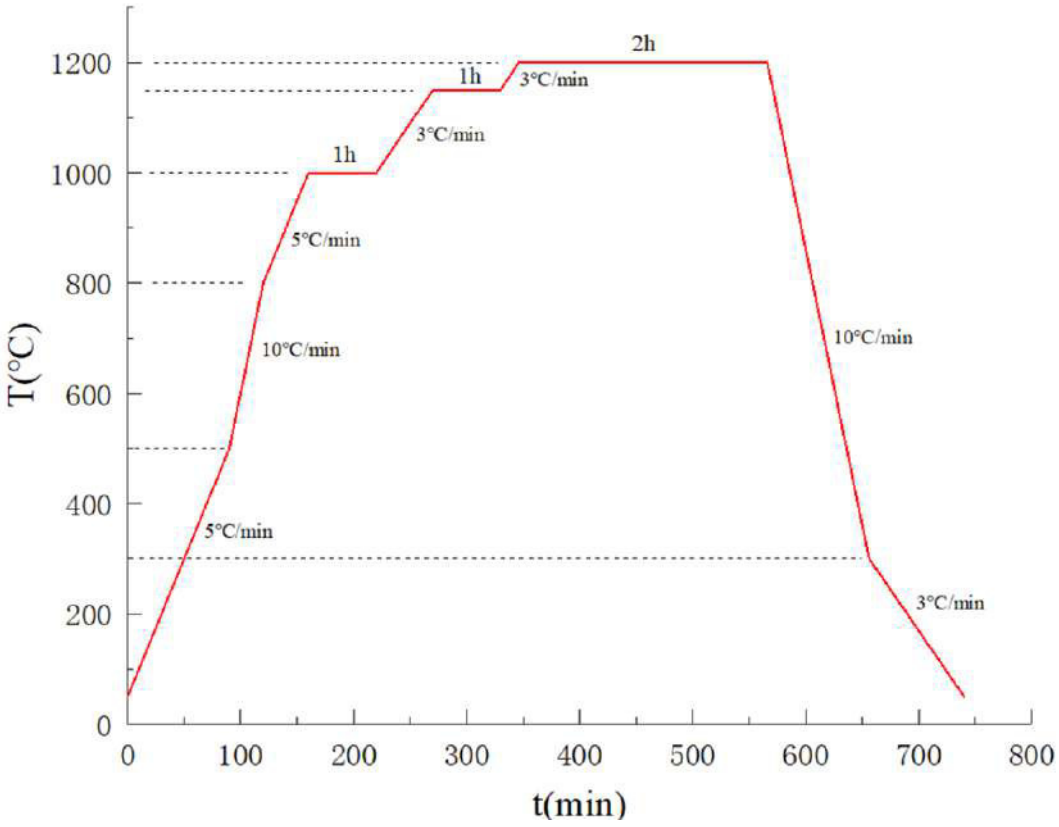
3.7.1 Método de fabricación

Las palanquillas recolectadas fueron trituradas hasta obtener partículas de un tamaño que oscila entre 600 µm y 53 µm, incluyendo las escamas que se forman en la superficie de las palanquillas, las cuales se trituraron y se les uniformizaron los granos usando un tamiz de 72 µm.

Las muestras recolectadas se pulverizaron y tamizaron hasta alcanzar un tamaño de partícula de 72 µm para facilitar un análisis de rendimiento más preciso. Los polvos obtenidos se almacenaron en dos tubos Eppendorf, cada uno conteniendo una muestra.

Para la reducción carbotérmica, las muestras se mezclaron con carbón en una proporción de 5:1 (50 g de óxido de hierro + 10 g de carbono) en un molino planetario de bolas durante 6 horas. Posteriormente, la mezcla se calentó a 1 200° C en un horno tubular en atmósfera de argón. El proceso de calentamiento comenzó a temperatura ambiente (TA) y se incrementó a una velocidad de 5° C/min hasta alcanzar los 500° C. Entre 500° C y 800°C, la velocidad de calentamiento se aumentó a 10° C/min. Luego, entre 800° C y 1 000° C, la velocidad se fijó en 5° C/min. La temperatura se mantuvo a 1 000° C durante 1 hora, luego se continuó calentando a 3°C/min hasta alcanzar los 1 140° C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora adicional. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 1 200° C a una velocidad de 3° C/min y se mantuvo durante 2 horas. Finalmente, la muestra se enfrió hasta los 300° C con una velocidad de enfriamiento de -10° C/min y, a partir de los 300° C hasta la temperatura ambiente, la velocidad se redujo a 3°C/min bajo presión normal (ver figura 3.2).

Figura 3. 2 Proceso de reducción cabotérmica



La técnica de sinterización por plasma descargado (SPS) se llevó a cabo utilizando un quemador LABOX-210. La síntesis de SPS es un método no convencional en el cual los polvos mezclados se introducen en un molde conductor. Esta mezcla de elementos permite la síntesis *in situ* de la segunda fase, lo que resulta en una estructura uniforme y compacta, sin poros, aunque con algunas desventajas en comparación con los aceros preparados por métodos convencionales.

3.7.2 Método de análisis de caracterización

Se emplearon varios métodos para caracterizar cada muestra, los cuales se detallan a continuación:

1. Termograma (TG - DTG/DSC):

El análisis térmico se llevó a cabo en un equipo SETSYS18 TG-DTA-DSC en atmósfera de argón, en un rango de temperatura desde la temperatura ambiente (RT) hasta 1 300° C, a presión normal. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Para el análisis, se utilizó un crisol de alúmina (Al_2O_3) con 9,7 mg de muestra y un crisol de referencia vacío para DSC. Las medidas se realizaron en la Universidad Northeastern, Facultad de Metalurgia, China.

2. Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Las muestras fueron inspeccionadas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, Philips XL30) con una resolución de 10 nm a 30 kV. El rango de tensión utilizado fue de 0,5 V a 30 kV, con un aumento de hasta 300 000x. El equipo estaba adaptado con un espectrómetro OXFORD Xplorer para la detección de rayos X de energía dispersiva (EDX). Las medidas se realizaron en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México.

3. Difracción de rayos X (DRX):

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (XRD) en difractómetros de la marca Rigaku utilizando fuentes de cobalto (Co) Kα y cobre (Cu) Kα. Los datos se recolectaron en un rango de ángulo de 20° a 80°, con un paso de 0,02° y una velocidad de 4 s/paso. Las medidas se realizaron en el Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

4. Espectroscopia Mössbauer:

Se realizaron espectros de transmisión de ^{57}Fe Mössbauer a temperatura ambiente y 50 K utilizando un espectrómetro Mössbauer con fuente de 57Co(Rh). Los datos fueron registrados en un analizador multicanal y se ajustaron utilizando el software WinNormos. Las mediciones se realizaron en la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG)

5. Espectroscopia Mössbauer de reflexión (CEMS):

Se utilizaron análisis de espectroscopía de conversión de electrones de Mössbauer. Las mediciones CEMS a temperatura ambiente (RT) se realizaron en la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando una fuente de ~80 mCi 57Co en matriz Rh, los espectros se ajustaron utilizando el Programa Normos.

6. Magnetometría SQUID:

Se obtuvieron curvas de magnetización versus temperatura (en los modos ZFC y FC) utilizando un magnetómetro SQUID Quantum Design MPEM-5S en un rango de temperatura de 5 a 400 K, con campos magnéticos aplicados de 500 Oe y 10 kOe. Se realizaron las medidas en el laboratorio Cavendish, Departamento de Física, Universidad de Cambridge

7. Ensayo de Tracción:

El ensayo de tracción realizado, es una prueba utilizada para medir la resistencia y la ductilidad de los materiales sometidos a tensión axial. Este ensayo se realiza de acuerdo con estándares internacionales como ASTM E8 o ISO 6892, entre otros. Se realizaron las pruebas de tracción usando una máquina de prueba universal electrónica Shimadzu AG100kN con una velocidad de tracción establecida de 0.05 mm/min. Las medidas se realizaron en la Universidad Northeastern, Facultad de Metalurgia, China y reproducidas en el Instituto Superior Tecsup, en Lima, Perú.

3. 8 Procedimiento Experimental

En esta sección se discutará el proceso de reducción y consolidación de las muestras

3.8.1. Reducción de las muestras provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú

Se discute a continuación el proceso de reducción de los componentes de óxido de hierro contenidos en las escorias negras. La reducción se llevó a cabo en una atmósfera de argón a altas temperaturas, utilizando grafito como agente reductor. A medida que aumentaba la temperatura en el horno, ocurrieron una serie de reacciones químicas que condujeron a la reducción del contenido de hierro en la muestra de escoria negra. Esto debería haber seguido un mecanismo de reducción de tres etapas, similar al sugerido en la literatura ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$) (Özdemir, et al., 2018) Aunque también existe la posibilidad de que algunas de las etapas no se den o se den simultáneamente (Benard, 1964; Gheisari, 2013).

Para dilucidar la secuencia de las reacciones que ocurren en el proceso, las energías libres de Gibbs y los cambios de entalpía de las reacciones se calcularon utilizando la ecuación de Shomate. Para cada componente del sistema, la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas se obtiene combinando las entalpías y entropías

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \tag{3.1}$$

$$H^0 - H^0_{298.5} = AT + \frac{BT^2}{2} + \frac{CT^3}{3} + \frac{DT^4}{4} + \frac{E}{T} + F - H \tag{3.2}$$

$$S^0 = A\ln(T) + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} + G \tag{3.3}$$

Siendo la capacidad calorifica en unidades J/mol*K (Cp), entalpia estandar kJ/mol (H^0), entropía estandar J/mol*K (S^0) y temperatura absoluta en K (T). Valores proporcionada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) (Doriguetto et al., 2003).

La relación de ambas cantidades termodinámicas con la temperatura se muestra en la Figura 3.3, que considera las condiciones durante el procedimiento experimental descrito anteriormente.

Dado que la escoria negra inicial no contiene hematita, el proceso carbotérmico comenzaría con la reducción del contenido de magnetita por grafito dada por las ecuaciones:

$$2Fe_3O_4 + C \rightarrow 6FeO + CO_2 \quad (3.4)$$

$$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO_2 \quad (3.5)$$

Las ecuaciones (3.4) y (3.5) son exergónicas (reacción química donde la variación de la energía libre de Gibbs es negativa) a temperaturas superiores a 500 °C (ver Figura 3.3 a). Entonces, el dióxido de carbono debería haber interactuado fácilmente con el grafito sólido porque está en estado gaseoso. Esto facilitaría la desproporción de dióxido de carbono a través de la reacción.

$$CO_2 + C \rightarrow CO \quad (3.6)$$

A 1000 °C, se realizó el presente trabajo usando el DSC (la última reacción sólo es posible a temperaturas superiores a 700 °C como se ve en la Figura 3.3 a). Eventualmente, la reducción del contenido de wüstita en la escoria negra debido a la interacción con el grafito sigue como

$$Fe_3O + C \rightarrow Fe + CO \quad (3.7)$$

$$2FeO + C \rightarrow 2Fe + CO_2 \quad (3.8)$$

el hierro se recuperó a partir de las escorias negras. Las reacciones descritas en las ecuaciones (3.7) y (3.8) se llevaron a cabo a una temperatura de 1 200 °C en esta investigación, dado que su espontaneidad ocurre a temperaturas superiores a 900 °C y 1 000 °C, respectivamente. (ver Figura 3.3 a) y se espera que ocurra a temperaturas más altas que las reacciones (3.4), (3.5) y (3.6).

Por otro lado, es importante tener en cuenta que las cinco ecuaciones anteriores son endotérmicas, como se observa en la Figura 3.3 b. Sin embargo, el aumento entrópico a altas temperaturas los hace viables. Esa es la razón por la que

no se considera la reducción por interacción gaseosa con el monóxido de carbono. De esta forma, las reacciones

$$2Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 6FeO + CO_2 \quad (3.9)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \quad (3.10)$$

Se descartan a pesar de que son exergónicos a altas temperaturas y requerirían un aumento de la concentración de monóxido de carbono en relación con la de dióxido de carbono para forzar la reducción (Benard, 1964; Yi et al., 2012; Yildirim y Prezzi, 2011). De lo contrario, la dirección de las reacciones (3.9) y (3.10) sería hacia atrás, es decir, el hierro se oxidaría, la reacción

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2 \quad (3.11)$$

Figura 3. 3 *Energía libre de Gibbs (a) y cambio de entalpía (b) de las reacciones ocurridas durante el proceso de reducción carbotérmica, simulación usando la ecuación de Shomate (Cabrera-Tinoco, 2022)*

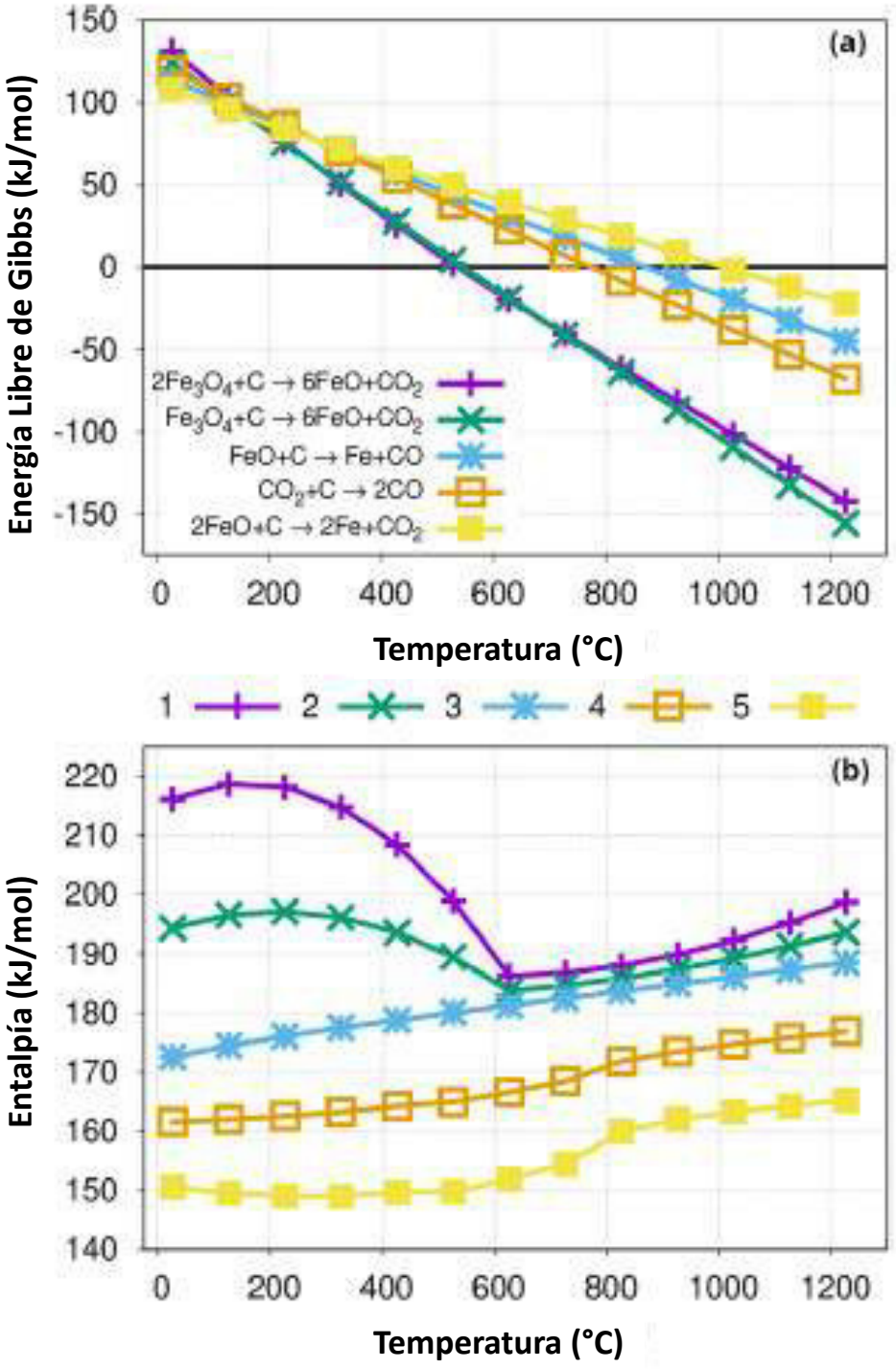
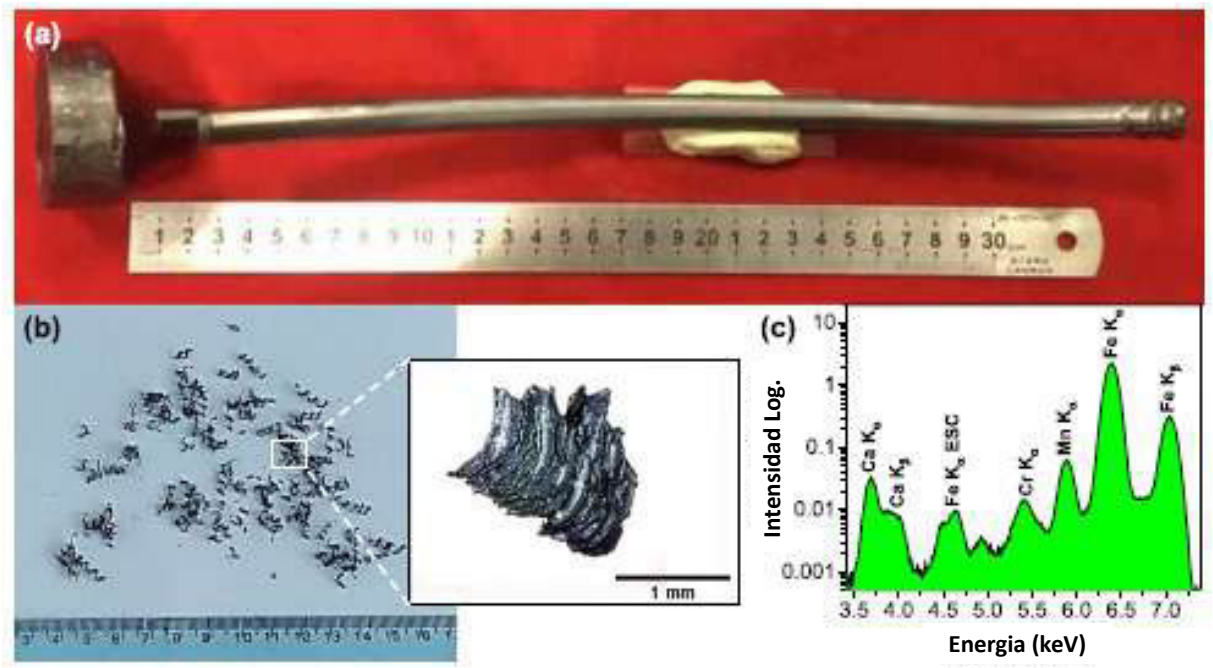


Figura 3. 4 *Varilla de acero elaborada a partir de escoria negra) Varilla elaborada a partir del polvo reducido que se obtuvo tras la reducción carbotérmica de la escoria negra b) Fotografía de las virutas de acero Tipo II recicladas y c) imagen de microscopio tomada a 40 aumentos*



También se descarta, aunque sea exergónico, pues esta ecuación implica la formación previa de monóxido de carbono que, a las temperaturas reportadas, no es suficiente para reducir la magnetita a wüstita. Por tanto, las ecuaciones (3.4) y (3.5) son las más probables.

3.8.2.1 Proceso termodinámico de reducción de la escoria negra

Las escorias negras reducidas se reciclaron en un lingote de acero A615 mediante el siguiente proceso que inicia a 400 °C. La Figura 3.4 a muestra la pieza de acero A615 donde queda un compacto de 5,8 cm de diámetro y 3 cm de espesor después del proceso de extrusión dando lugar a una barra de 30 cm de longitud y 19 mm de diámetro.

Tabla 3. 2 *Composición química elemental obtenida por XRF de monedas Tipo II recicladas a partir de escorias negras*

Elements	Fe	Ca	Mn	Cr
XRF (%)	96.41	1.70	1.67	0.22

La barra tiene una superficie lisa y se dobla debido a la contracción durante el enfriamiento en respuesta a la dilatación térmica durante el proceso de extrusión en caliente. En la Figura 3.4 b muestra las virutas, de color metalizado, forma rizada y de diferentes tamaños. Además, la superficie de las virutas es rugosa, tiene muchas grietas pequeñas y sus bordes no son uniformes, debido a las microvibraciones durante el corte por descarga eléctrica con hilo llamado WEDM.

La Figura 3.4 c muestra el espectro XRF de la viruta, los elementos detectados se enumeran en la Tabla 3.2, donde indican la presencia de Fe (96,41 %) como componente mayoritario y Ca (1,70 %), Mn (1,67 %) y Cr (0,22 %) en menores proporciones. El papel del manganeso es mejorar la dureza, mientras que el cromo aumenta la resistencia a la corrosión y oxidación (Wang, 2016).

3.8.2.2 Proceso termodinámico de reducción de escamas laminadas

La Figura 3.5 a muestra el termograma (TG – DTG/DSC) registrado durante la reducción carbotérmica de las cascarillas de acero laminado. Se realizó este paso para comprender el mecanismo de reducción de los componentes de óxido férrico. La Figura 3.5 b muestra la curva DSC en el intervalo 960 – 1 185° C. Los parámetros característicos de la curva TG – DTG/DSC se enumeran en la Tabla 3.3. El equipo rastreó el calentamiento desde RT hasta 1 300° C. La curva termogravimétrica (TG) de la Figura 3.5 a mide la pérdida de masa en función de la temperatura. Se verifica que la masa permanece uniforme desde RT hasta 960° C, lo que significa que la muestra está seca y no contiene agua. Sin embargo, por encima de 960 °C, se observan tres pasos de pérdida de masa: 27,20(3) % (paso I), 5,51(3) % (paso II) y 3,31(1) % (paso III). La pérdida de masa total durante el calentamiento fue de 36,02(4) %.

Antes de la reducción carbotérmica, las cascarillas de laminación en bruto contenían principalmente wüstita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) y una pequeña cantidad

de hematita (α-Fe_2O_3) (Doriguetto, 2003). En el presente trabajo, durante el proceso de reducción carbotérmica, el primer pico endotérmico en el gráfico DSC corresponde a la reducción en estado sólido de los óxidos con carbono a través de las ecuaciones (3.12) y (3.13) y como también se indica en la Figura 3.5 b. Dos procesos de reducción ocurren simultáneamente alrededor de 1 058.3° C: reducción de Fe_3O_4 a FeO y reducción de FeO a Fe_3C (cementita).

Este proceso se acompaña con la gasificación del carbono a través de la reacción de Boudouard que promueve la pérdida repentina de masa a través de la ecuación (3.9) (Martins et al., 2008) esta reacción controla el proceso global de la reducción.

La curva DSC también muestra un segundo pico endotérmico alrededor de 1 161,2° C. Esto debería corresponder a la reducción directa de la wüstita (previamente obtenida por reducción de la magnetita) con carbono a cementita a través de la ecuación 3.10. (Suárez et al, 2021). Esta cementita reacciona con el dióxido de carbono (generado en el paso I) siguiendo la ecuación (3.11) (Gheisari et al., 2013). En este paso se formarían menos gases que en el paso anterior, lo que se refleja en una menor pérdida de masa.

Por encima de 1 185° C no surgen otras reacciones. Sin embargo, debido a que no todos los componentes reaccionan con los gases de carbono, todavía queda cementita y carbono en el producto final, como lo confirma el análisis XRD a continuación.

El proceso de reducción se puede llevar a cabo a través de diversas reacciones químicas. La Tabla 3.3 enumera las posibles reacciones que ocurren durante el proceso de reducción en un alto horno reportadas en la literatura que usamos como punto de partida para nuestro análisis (Machado, 2004; Nyrienda, 1991). La reducción de los óxidos se produce por interacción con el grafito (directa) o por formación de monóxido de carbono (indirecta). Para dilucidar qué reacciones son las más probables, se realizó el cálculo usando la ecuación de Shomate para hallar la energía libre de Gibbs y los cambios de entalpía de las reacciones. La relación de estas cantidades termodinámicas con la temperatura se muestra en la Figura 3.3. La primera etapa de la reducción correspondería a las ecuaciones

$$2Fe_3O_4 + C \rightarrow 6FeO + CO_2 \quad (3.12)$$

$$6FeO + 5C \rightarrow 2Fe_3C + 3CO_2 \quad (3.13)$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad (3.14)$$

las reacciones (3.12), (3.13) y (3.14) son exergónicas a temperaturas superiores a 500° C, 740° C y 800° C, respectivamente, como se puede observar en la Figura 3.5 a. Cabe señalar que la realización de las tres ecuaciones implicaría la generación de monóxido y dióxido de carbono en forma de gases. Esto daría como resultado una gran pérdida de masa en la muestra, lo cual está de acuerdo con el análisis DTG (1056,6° C).

Figura 3. 5 *Termogravimetría* ***a)*** *Termograma (TG - DTG/DSC)* ***b)*** *Curva DSC ampliada del proceso de reducción carbotérmica de las cascarillas de laminación formadas en palanquillas de acero*

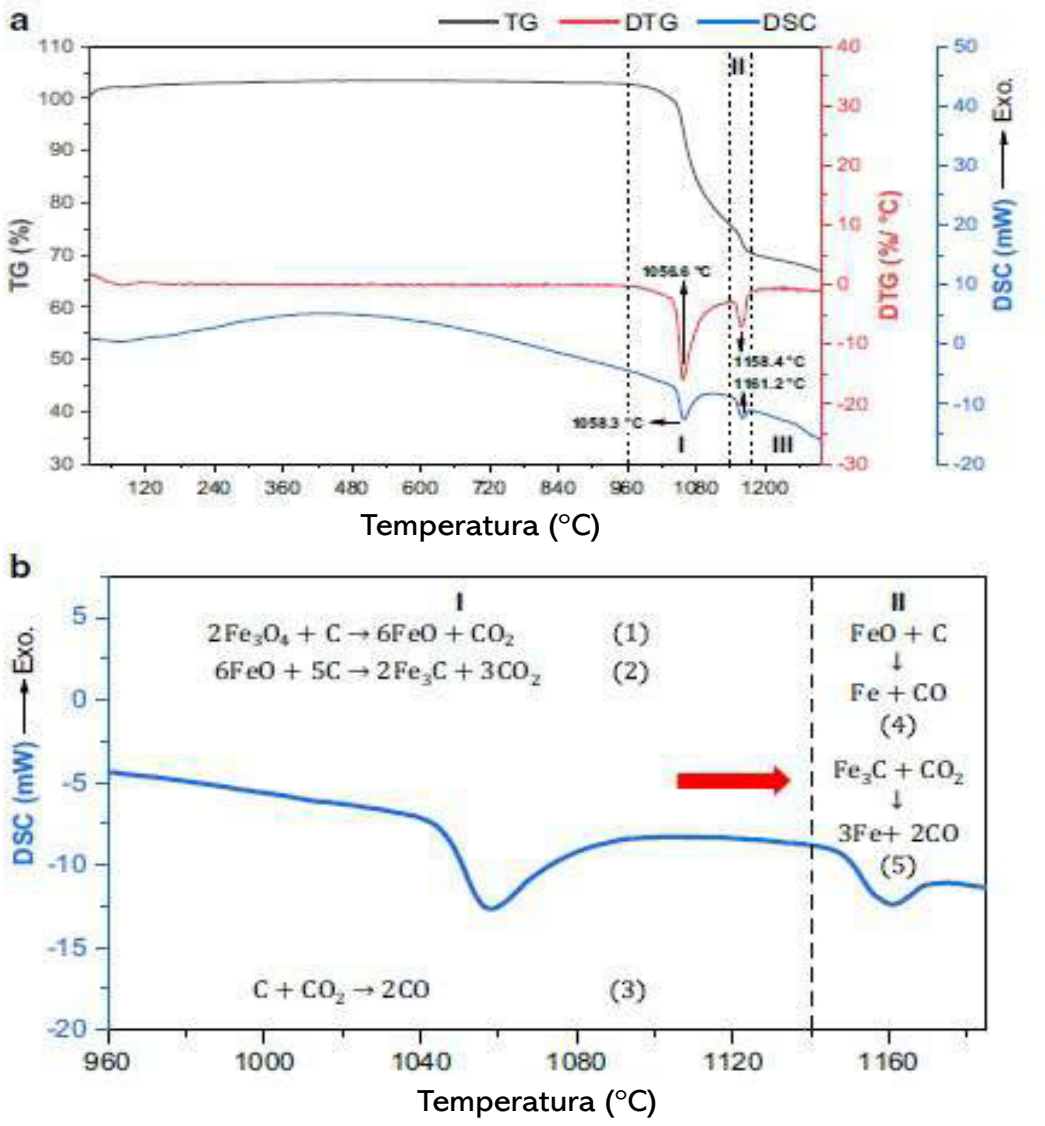


Tabla 3. 3 *Posibles reacciones del proceso carbotérmico de reducción de óxidos de hierro entre 975 y 1 100° C y 1 101 – 1 200° C*

Temperatura (975-1100) ° C	*Temperatura (1101-1200) ° C*
Reducción directa	Reducción indirecta
$6\ Fe_2O_3 + C \rightarrow 4\ Fe_3O_4 + CO_2$	$3\ Fe_2O_3 + C \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO$
$2\ Fe_3O_4 + C \rightarrow 6\ FeO + CO_2$	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3\ FeO + CO$
$2\ FeO + C \rightarrow 2\ Fe + CO_2$	$FeO + C \rightarrow Fe + CO$
Gasificación de carbono:	Reducción indirecta
$C + CO_2 \rightarrow CO$	$3\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$
	$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\ FeO + CO_2$
	$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

Además, estas tres reacciones son endotérmicas (ver Figura 3.5 b), lo que explicaría el primer pico endotérmico del análisis DSC. En este punto debemos suponer que las tres ecuaciones (3.12-15) se realizan simultáneamente, provocando que el primer pico de la curva DSC sea mayor que el segundo pico. La posibilidad de que estas reacciones ocurran simultáneamente se reporta en la literatura (Yi et al., 2012).

La segunda etapa del proceso de reducción ocurre a través de

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO \tag{3.15}$$

$$Fe_3C + CO_2 \rightarrow 3Fe + 2CO \tag{3.16}$$

Estas reacciones son espontáneas a temperaturas superiores a 900° C y 700° C, respectivamente (ver Figura 3.5 a). Se observa en la Figura 3.45 b que las reacciones son endotérmicas y que, por tanto, correspondería al segundo pico endotérmico de la curva DSC (1 161.2° C). En esta reacción también se espera una pérdida de masa de la muestra, pero no en la misma medida que en las reacciones de la primera etapa. Al final de esta etapa, se completa la recuperación del hierro.

Las reacciones

$$6Fe_2O_3 + C \rightarrow 4Fe_3O_4 + CO_2 \quad (3.17)$$

$$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO \quad (3.18)$$

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (3.19)$$

están siendo descartadas en nuestro procedimiento porque implicaría una tercera etapa adicional en el proceso de reducción, que no se observa en las curvas DTG y DSC. Entonces:

$$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3FeO + CO \quad (3.20)$$

es exergónica en el rango de temperatura de nuestro esquema, pero analizando el cambio de entalpía, la reacción (3.20) es tan endotérmica como la reacción (3.11). Esto debería aumentar el área del primer pico en la curva DSC en relación con el segundo pico incluso más de lo que se observa. Esto hace que la ecuación sea poco probable que ocurra, pero no se descarta por completo. Una situación similar ocurre con la reacción

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2 \quad (3.21)$$

que es espontánea, pero requiere monóxido de carbono para llevarse a cabo. El análisis informado en la referencia (Dorighetto, 2003) indica que la magnetita no es la fase predominante. Por tanto, se estima que cuando hay suficiente monóxido de carbono para que se produzca la reacción, la magnetita ya debe haberse reducido a wüstita. Finalmente, la reacción es endergónica.

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \quad (3.22)$$

Esto quiere decir que sólo es posible si la concentración de monóxido de carbono aumenta lo suficiente en relación a la concentración de FeO y CO_2 (Vandenberghe et al., 2000) lo cual no puede afirmarse con exactitud ya que las ecuaciones (3.18), (3.19) y (3.20) producen ambos compuestos.

Esto requeriría un estudio de la concentración de gas durante el proceso de reducción como se cita en el caso de la referencia a Suárez (2021).

Es importante tener en cuenta que la Figura 3.5 a plantea sólo un límite inferior para la temperatura de las reacciones. Esta temperatura puede ser incluso mayor hasta 200° C dependiendo de la velocidad de calentamiento (Wang, 2016). Esto explicaría que algunas reacciones pudieran ocurrir a temperaturas más altas, como es el caso de la ecuación (3.19).

3.8.3 Consolidación de las muestras provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú

El proceso se ha dado en cuatro pasos, que inició luego de la recolección de las palanquillas respectivas en la planta acerera (Figura 3.6):

PASO 1: Las palanquillas recolectadas fueron trituradas (ver Figura 3.7), donde el tamaño de la partícula oscila entre 600 um – 53 um (las escamas que se forman en la superficie de las palanquillas, las cuales se han triturado y se les han uniformizado los granos usando un tamiz de 72 um)

PASO 2: Se adicionó a cada muestra carbono en una relación 5:1, es decir 50 g de óxido de hierro con 10 g de carbono. Mezclándolo alrededor de 6 h.

PASO 3: Se calentó a 10° C/min la muestra hasta 1 200° C manteniendo esta temperatura por dos horas, continuando con un enfriamiento (30° C/min) a presión normal y con atmósfera de argón. Obteniéndose:

$$Fe_xO_y + C \rightarrow Fe + CO + CO_2 \qquad (3.19)$$

PASO 4: Empastillado, es una compactación adicionando hierro puro en la siguiente proporción por muestra (Tablas 3.4 y 3.5). En las muestras recolectadas de SIDERPERU específicamente las escorias negras del horno eléctrico (Tipo II) y las escamas laminadas del proceso de formación de las palanquillas (Tipo IV) se tuvieron que agregar elementos para llegar a la norma de la siguiente manera:

- Tipo II, se le adiciona en relación +Fe puro (40/700) así como Mn (9.8 g) y Si (4.2 g). Así obtener el elemento A615.

- Tipo IV, se le adiciona en relación +Fe puro (80/700) así como C (1.26 g), Mn (3.15 g) y Si (1.47 g). Así obtener el elemento A36.

Este adicionamiento se debió a que la meta es conseguir los aceros denominados A615 y A36. Como los elementos a adicionar se encuentran en muy pocas proporciones, ver los resultados obtenidos en difracción de Rayos X de la Northeastern University en China (Figura 3.8), donde en ambos casos sólo se observaba presencia de hierro, difractograma antes del adicionamiento expuesto en la Tabla 3.4.

Figura 3. 6 *Se aprecia tratamiento de muestra recolectada denominada Tipo II y Tipo IV*

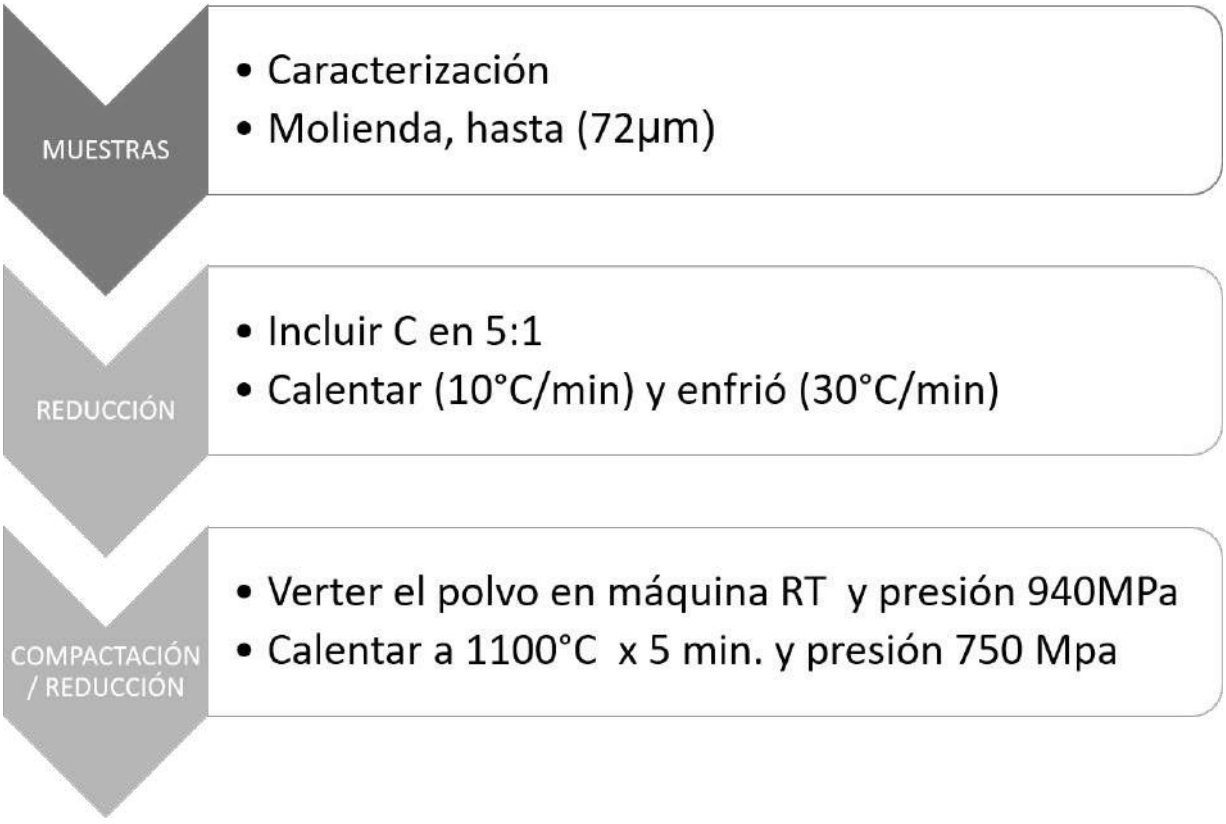


Figura 3. 7 *Equipo modelo 114B Rocking a 25 000 RPM*



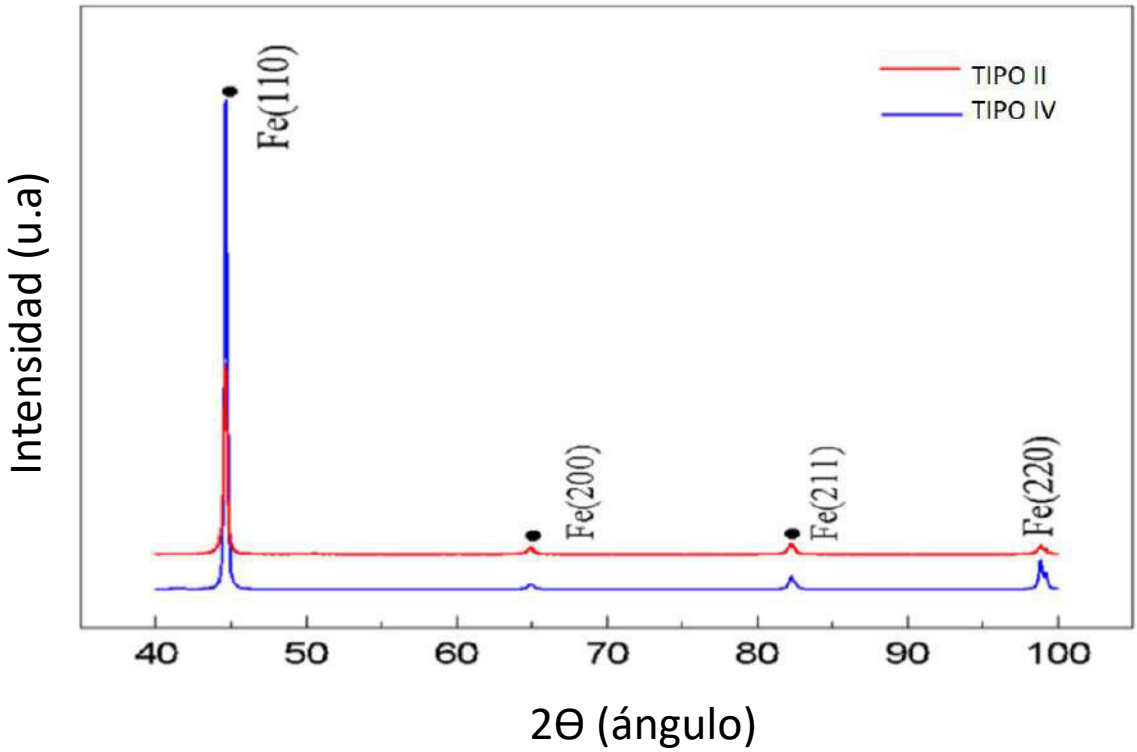
Tabla 3. 4 *Proceso de consolidación de las muestras*

Muestra	Lugar de obtención	Adición	Elemento adicionado (En proporción)
Tipo II -A615 (40g)	Horno eléctrico	Mn y Si	+Fe puro (40/700)
Tipo IV - A36 (80g)	Enfriamiento Varillas	C, Mn y Si	+Fe puro (80/700)

Tabla 3. 5 *Composiciones químicas añadidas a las aleaciones para obtener la norma respectiva (gr.)*

Muestra	C	Mn	Si	Fe
Tipo II - A615	-	1.40	0.60	92
Tipo IV - A36	0.18	0.45	0.21	88

Figura 3. 8 *Difracción de Rayos X de las muestras tipo II y IV, Muestras consolidadas y analizadas en Northeastern University (China) con el fin de alcanzar la norma A615 y A36.*



La mezcla de polvos fue compactada en un molde lubricado con grafito. La máquina de extrusión aplicó una presión de 940 Mpa a temperatura ambiente formando un lingote de 52 mmde diámetro y densidad relativa entre 75 – 85 %

El consolidado fue calentado con una bobina de inducción hasta 1 150 °C y se mantuvo durante 5 minutos. Esta temperatura de sinterizado fue determinada y se alcanzó la máxima densidad de las muestras bajo esta temperatura, de acuerdo con los datos dilatométricos obtenidos en prácticas exploratorias.

La varilla compactada se introdujo en un segundo molde de 58 mm de diámetro, que estaba rodeado externamente por una chaqueta calentadora manteniendo una temperatura constante de 400° C.

El proceso de extrusión se realizó en un ambiente aislado con atmosfera de argón y concentración de oxígeno menor a 200 ppm. La máquina de extrusión aplicó una presión de 750 Mpa, con una ratio de reducción de 9:1, y luego se sometió a un tratamiento de homogenización a 1 200 °C y se enfrió al aire por 60

min. Se obtuvo una varilla extruida de 19 mm de diámetro y densidad relativa de 95 %.

La técnica de sinterización de plasma descargado (SPS), usa un quemador LABOX-210. La síntesis de SPS es un método NO convencional donde los polvos mezclados son introducidos a un molde conductor. La mezcla de elementos permite la síntesis in situ de la segunda fase, presentando una estructura uniforme y compacta, sin poros, pero con menores ventajas que los aceros preparados por métodos convencionales.

El equipo de presión térmica de vacío usado durante el proceso de consolidación de las muestras, es un equipo que combina la formación de solidificación y la deformación plástica para lograr la presión in situ durante el proceso de sinterización, el cual evita eficazmente los agujerosde la metalurgia de polvo y mejora significativamente las propiedades mecánicas de los materiales metalúrgicos de polvo, equipo usado en la Figura 3.8.

La varilla obtenida fue cortada con mecanizado por descarga eléctrica del cable WEDM para obtener virutas de acero y así caracterizarlas. Las virutas fueron analizadas usando un microscopio Olympus CX23 a 40X. Se observa una superficie rugosa y pequeñas fisuras, sus bordes no son uniformes debido a las microvibraciones durante el mecanizado por descarga eléctrica.

Figura 3. 9 *Equipo de consolidación* ***a)*** *Fotografía global del equipo de combustión térmica al vacío y* ***b)*** *Fotografía interna del equipo usado durante el proceso de consolidación de las muestras.*





CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capitulo presentaremos y discutiremos los resultados del tratamiento de la escoria tratada desde la caracterización estructural del proceso de reducción y consolidación, hasta las pruebas mecánicas realizadas a la escoria consolidada.

4.1 Muestras reducidas provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú

En esta sección presentamos la caracterización de microestructura, composición química y morfológica de las muestras desde que fueron reducidas y consolidadas. Cada muestra fue caracterizada por los métodos siguientes:
Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDX), fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Mössbauer de transmisión (EM) y reflexión (CEMS) tanto a temperatura ambiente (RT) como a bajas temperaturas (25K). Se realizaron algunas medidas con el dispositivo de interferencia cuántica superconductora llamado magnetómetro SQUID.

También en este capítulo se muestran las pruebas mecánicas realizadas en las varillas consolidadas. Estas pruebas se realizaron en equipos de tracción donde se pudieron validar las medidas de límite elástico, resistencia a la tracción y elongación, para luego ser comparadas con el estándar buscado Tipo II (A615) y Tipo IV (A36).

4.1.1 Muestra Tipo II reducida

La producción de acero es una de las actividades económicas más importantes para el desarrollo industrial a nivel mundial (Nakhaei e Irannajad, 2018; González y Kamiński, 2011). Sin embargo, la industria enfrenta grandes desafíos principalmente relacionados con el impacto ambiental causado por la contaminación debido a los millones de toneladas de escorias que se generan cada año (Nechifor et al., 2020; Liu et al., 2020; Guo et al., 2018). Una de las formas de reducir la contaminación es el reciclaje de chatarra de un horno de arco eléctrico (EAF) en acero nuevo, lo que se conoce como "producción secundaria". El uso de chatarra de acero implica una

gran reducción del consumo energético y de las emisiones de CO_2. Sin embargo, el primer proceso de fabricación de acero en un horno eléctrico de arco también genera escorias negras ricas en óxidos de hierro, como hematita (α-Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y wüstita (FeO) (Mos et al., 2018). No es posible reciclar directamente las escorias negras en nuevos lingotes de acero, ya que los óxidos que contienen harían quebradizos los trozos resultantes. Para reciclar las escorias negras se necesita previamente la reducción de óxidos de hierro. Así, el hierro metálico podría utilizarse como materia prima para la producción de acero.

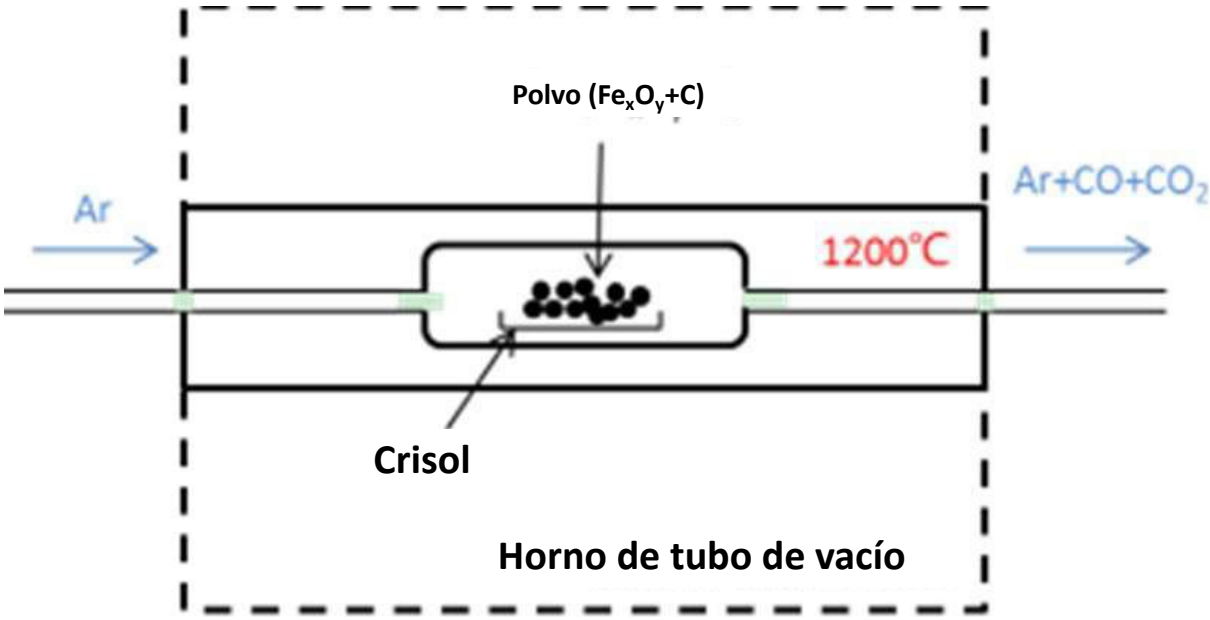
Aunque la reducción de óxidos de hierro ha sido ampliamente investigada, no hay mucha información sobre la reducción de las escorias negras como tal. Aún más, todavía existe una falta de comprensión sobre los mecanismos químicos que rigen los procesos de reducción de los componentes de óxido de hierro (Heikkilä et al., 2020). Sin embargo, se reportan algunos avances en la literatura. Por ejemplo, es bien conocido que la reducción de hematites se lleva a cabo en un alto horno, donde los cojinetes de hierro (pellet, sinterizado y en trozos) y el coque se colocan a alta temperatura. A través de una secuencia de reacciones sólidas y gaseosas, se obtiene el hierro, que se separa de los demás materiales por densidad (Chen y Zuo, 2021). Además, recientemente se reportó la recuperación de hierro puro mediante la reducción carbotérmica de lodos de mineral de hierro desechados, producidos en la extracción minera de hierro (Sunil et al., 2020). Esta técnica también se ha utilizado para reducir las escorias de cobre generadas en el tratamiento pirometalúrgico de minerales metalíferos, obteniéndose hierro como subproducto (Sarfo et al., 2017).

Además, el proceso de reducción del mineral de hierro es bastante complejo y puede llevarse a cabo a través de varios caminos de reacción dependiendo de las condiciones termodinámicas del proceso (Lyu et al., 2017).

La Figura 4.1 ilustra el proceso empleado para la reducción del polvo oxidado, obtenido a partir de la molienda de las escamas oxidadas de palanquilla. Este método tiene como finalidad la conversión de los óxidos de hierro en hierro metálico, mediante una reacción de reducción en presencia de carbono. Durante el proceso, el carbono actúa como agente reductor al reaccionar con el oxígeno presente en el material, formando monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), que son liberados. Para prevenir la reoxidación del hierro reducido, se emplea gas argón como atmósfera protectora, minimizando la interacción con el oxígeno del entorno.

La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 1200°C, con una relación hierro-carbono de 5:1.

Figura 4. 1 *Esquematización del proceso de reducción en horno tubular de vacío*



La difracción de rayos X (DRX), como se muestra en la figura 4.2, permitió identificar la composición mineralógica de la muestra, mientras que la microscopía electrónica (EM) fue clave para identificar los óxidos de hierro presentes. Se empleó la ecuación de Shomate, discutida en la sección anterior, para aclarar las reacciones que ocurren durante el proceso de reducción. Además, se realizaron mediciones magnetométricas para analizar las propiedades magnéticas de la muestra. Las escorias negras reducidas se reciclaron en acero A615 mediante procesos de consolidación y extrusión, y fueron analizadas utilizando fluorescencia de rayos X (XRF). La muestra estudiada en este trabajo fue recolectada del primer proceso de fundición en un horno de arco eléctrico (EAF) en la empresa SIDERPERU, ubicada en Chimbote, Perú. Durante el proceso en el EAF, los residuos se separan del acero líquido debido a las diferencias de densidad. A estos residuos se les conoce como escorias negras por su color característico. Una vez recolectadas, las muestras fueron trituradas hasta obtener un tamaño de grano entre 53 y 600 μm, y luego tamizadas con una malla de 72 μm.

Las mediciones de DRX se realizaron en un difractómetro Shimadzu (modelo XRD-6000) utilizando radiación de cobalto (Co Kα). Los datos de 2θ se recolectaron

en un rango de 20° a 80°, con un paso de 0,02° y una velocidad de 4 segundos por paso.

El proceso de reducción se llevó a cabo mediante una reacción carbotérmica en un horno tubular bajo atmósfera de argón. Previamente, la muestra se mezcló con grafito en una proporción de 5:1 (muestra:grafito).

El tratamiento térmico constó de tres etapas. Primero, la muestra se calentó a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar los 1,000 °C, donde se mantuvo durante una hora. Luego, la temperatura se incrementó a 1,150 °C por una hora más, y finalmente se elevó a 1,200 °C durante dos horas.

La espectroscopía Mössbauer se realizó utilizando una fuente radiactiva de ^{57}Co (Rh) con una actividad nominal de 50 mCi y velocidad lineal a temperatura ambiente (RT). El espectrómetro se calibró a temperatura ambiente con α-Fe como absorbedor y se ajustó con el software WinNormos, aplicando funciones lorentzianas. Las mediciones magnéticas se realizaron en un magnetómetro DC-MPEM-SQUID de Quantum Design Inc. Se obtuvo la respuesta de magnetización en función de la temperatura M(T) en los modos de enfriamiento de campo cero (ZFC) y de enfriamiento de campo (FC) a campos por debajo de 500 Oe y 5 kOe. La respuesta de magnetización frente al campo aplicado se midió en el rango de ±10 kOe a 10 y 300 K.

Finalmente, las escorias negras reducidas se reciclaron en una barra de acero A615 mediante consolidación y extrusión a 400 °C. La barra fue seccionada utilizando una máquina de descarga eléctrica por hilo (WEDM) y los fragmentos resultantes se inspeccionaron con un microscopio óptico Olympus CX23 a 40x. El análisis elemental por fluorescencia de rayos X (XRF) se realizó con un equipo Shimadzu EDX-720.

4.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.2 a y b, respectivamente, se aprecia la DRX de la muestra antes y después del proceso de reducción. La muestra de escoria negra (ver Figura 4.2 a) presenta calcio y silicio (CaSi, tarjeta ICSD N° 01-074-0147), magnetita (Fe_3O_4, tarjeta ICSD N° 01-076-1849), srebrodolskita ($Ca_2Fe_2O_5$, tarjeta ICSD N° 00-047-1744), larnita (Ca_2SiO_4, tarjeta ICSD N° 00-033-0303) y wüstita (FeO, tarjeta ICSD N° 01-073-2143). Estos componentes están en buen acuerdo con la composición de las escorias EAF realizadas por Ter Teo et al. (2020) y Menad et al. (2021). En la Figura 4.2 b se observa la XRD de la muestra de escoria negra después de la reducción carbotérmica. La reducción se comprueba por la falta de componentes de óxidos de hierro y la presencia de ferrita (α-Fe, tarjeta ICSD N° 01-087-0721) y austenita (γ-Fe, tarjeta ICSD N° 01-901-4056). El silicio cálcico permanece después del proceso de reducción. Además, otras fases como CaO (ficha ICSD N° 01-074-1226) y SiO_2 (ficha ICSD N° 01-085-0335) pueden proceder de la descomposición parcial de Ca_2SiO_4.

Significa que las condiciones fueron suficientes para reducir los contenidos de óxido de hierro, pero no para descomponer completamente el Ca_2SiO_4, que persiste en la DRX. También se detecta una pequeña cantidad de carbono sin reaccionar (tarjeta ICSD N° 00-041-1487) en el XRD, lo que sugiere que también se podrían usar cantidades más bajas de C para lograr la reducción de los componentes de óxido de hierro. Se debe tener en cuenta que hay algunos otros picos no identificados en el difractograma que provienen de fases de impurezas en la muestra.

4.1.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Las figuras 4.3 a y b muestran los espectros Mössbauer de las escorias negras antes y después del proceso de reducción carbotérmica, respectivamente. Los parámetros hiperfinos y las áreas relativas se enumeran en la Tabla 4.3. El ajuste de espectros para la muestra de escoria negra antes de la reducción (Figura 4.3 a) muestra dos dobletes correspondientes a wüstita no estequiométrica ($Fe_{1-x}O$). El intercambio electrónico entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos se presenta como un doblete con IS = 1,01 mm/s y QS = 0,97 mm/s. El otro doblete, con IS = 0,35 mm/s y

QS = 0,72 mm/s, se atribuye al intercambio electrónico entre sitios tetraédricos de Fe^{3+} y octaédricos de Fe^{2+} en la wüstita (Gheisari, 2013; Elías y Linnett, 1969). Además, se observan dos sextetos de campos hiperfinos B_{hf} = 48,8 y 45,7 T, típicos de la magnetita, para sitios tetraédricos Fe^{3+} y octaédricos Fe^{2+}/Fe^{3+} (Dyar y Sklute 2019; Kuzmann et al. 1968). La relación del área entre los sitios octaédricos y tetraédricos es de alrededor de 1,8 y este valor está relacionado con la menor fracción de Mössbauer en Fe^{2+}/Fe^{3+} (Sitio B) que en Fe^{3+} (Sitio A) (Vandenberghe y De Grave, 2013). Los dos últimos sextetos corresponden a $Ca_2Fe_2O_5$ con sitios Fe^{3+} octaédricos y tetraédricos con B_{hf} = 50.6 a 41.9 T (Hirabayashi et al., 2003; Yamauchi et al., 2017).

Después del proceso de reducción carbotérmica, el ajuste del espectro (ver Figura 4.3 b) muestra un singlete paramagnético con IS = -0.12 mm/s relacionado con austenita (γ-Fe) (Zhong et al., 2018; Yamagishi et al., 2020) y un doblete paramagnético con IS = 0.17 mm/s y QS = 0.41 mm/s asociado a Fe^{3+} en un sitio tetraédrico. El gráfico que se muestra en la Figura 4.3 c proporciona la distribución del campo magnético hiperfino P (B_{hf}) utilizando subespectros magnéticos con la correlación lineal entre B_{hf} y el cambio del valor ismerico. Se calcularon cuatro picos (G01-G04) correspondientes a 33,5; 31,0; 29,3 y 26,0 T utilizando cuatro funciones gaussianas. El valor del pico más alto (33,5 T) es muy cercano al de la Fe-α (Dyar et al., 2006; Cook y Cashion, 1987). Los otros picos podrían estar relacionados con la relajación superparamagnética debida a la presencia de nanopartículas, con gran tamaño de distribución, formadas durante el proceso de reducción carbotérmica a altas temperaturas (Silva et al., 2013). Se debe observar ferrita y austenita en la muestra, la cual coincide con el análisis XRD y confirma la reducción de las escorias negras.

Figura 4. 2 *DRX obtenida por Co-radiación de una escoria negra recolectada del horno de arco eléctrico de SIDERPERU: a) antes y b) después del proceso de reducción carbotérmica*

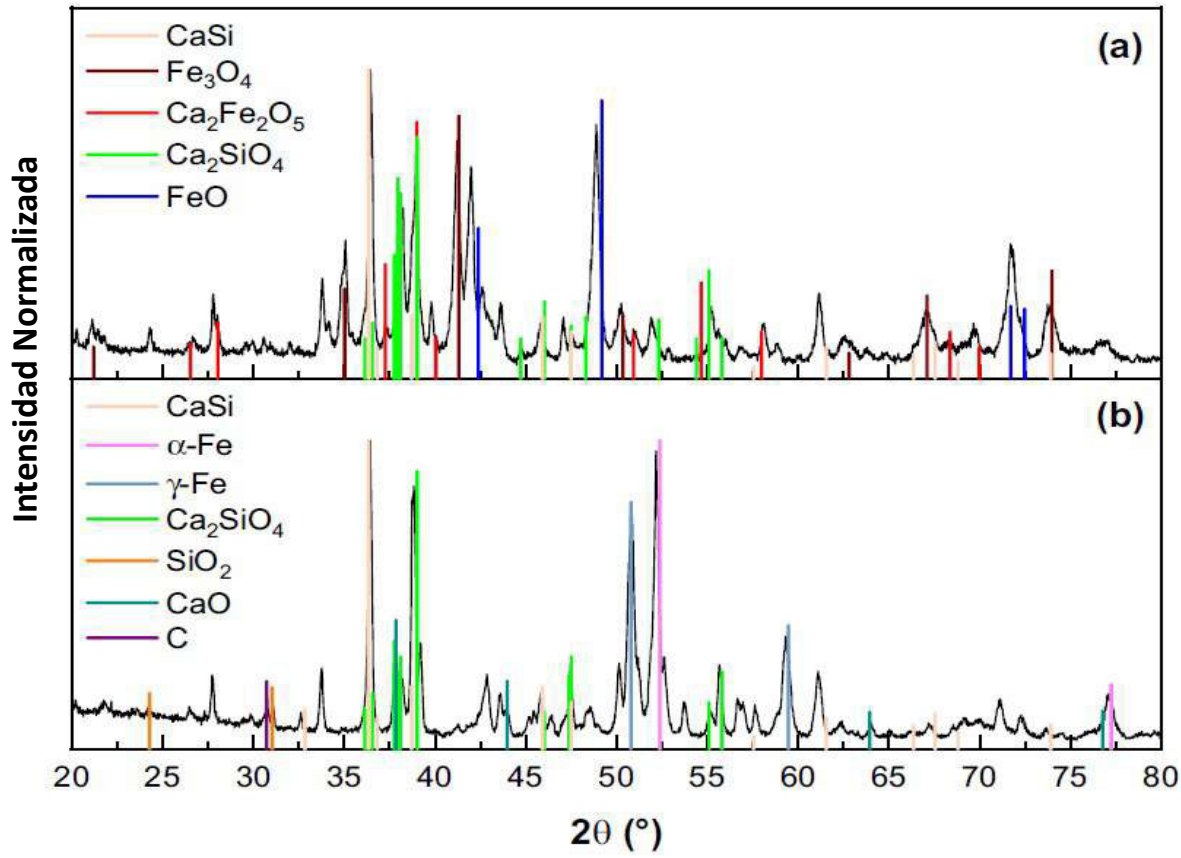
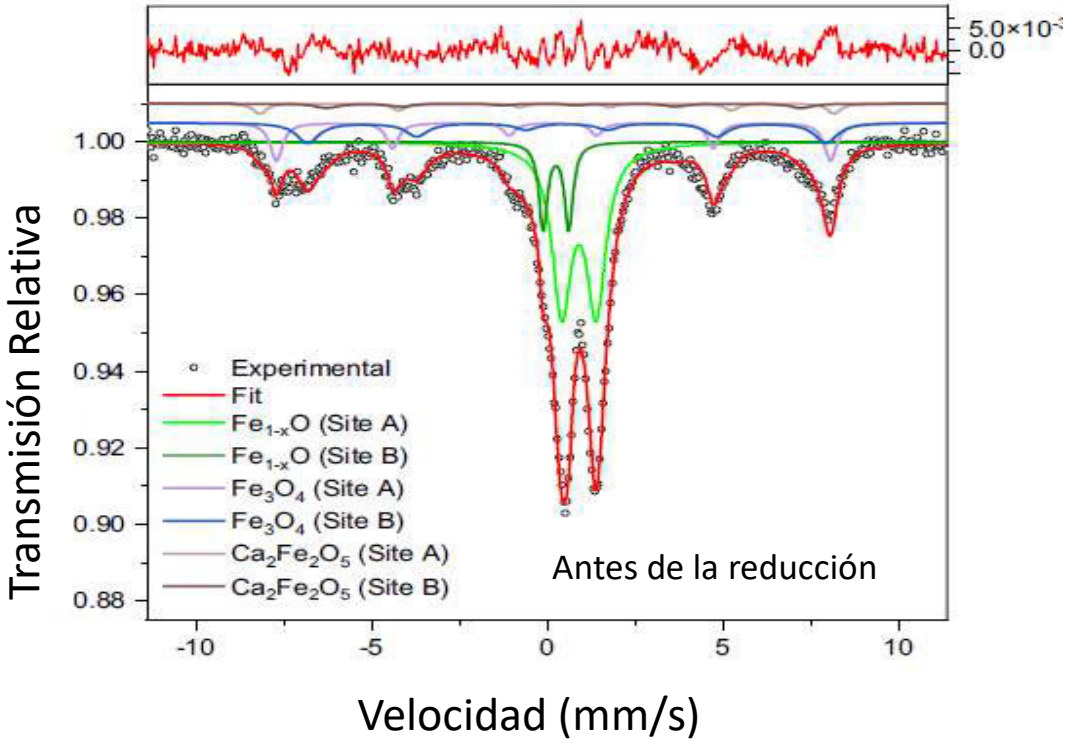
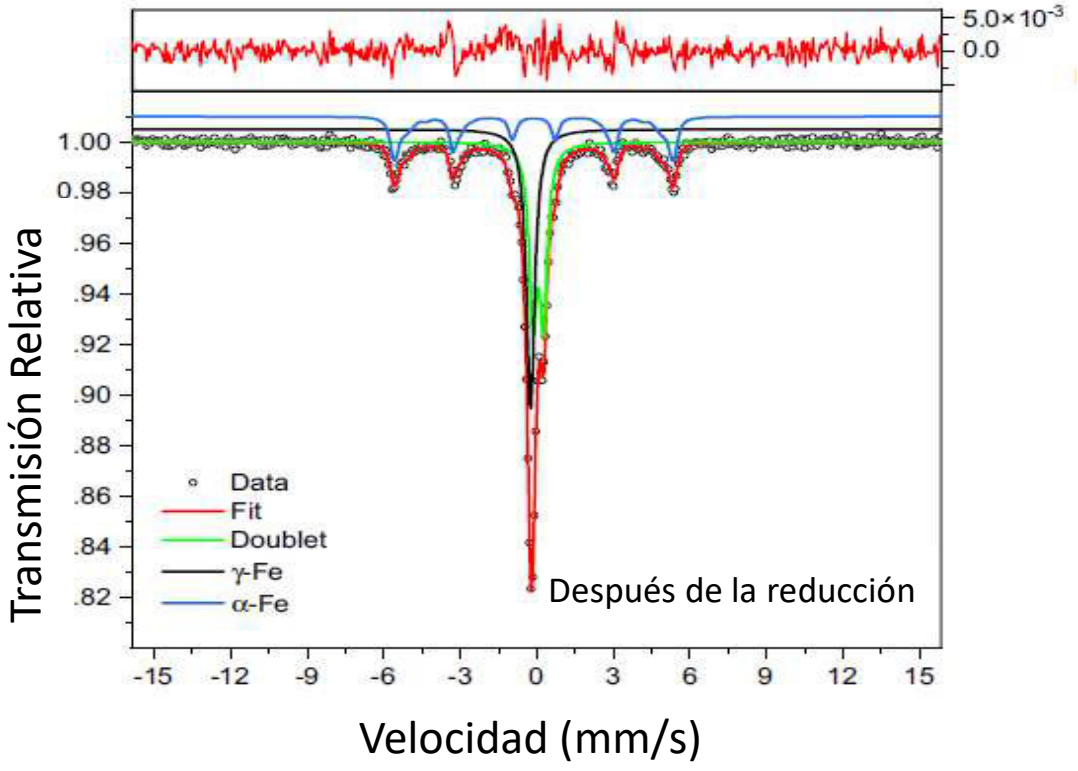


Figura 4. 3 *Espectroscopía de Mössbauer. Las figuras a y b muestran los espectros de Mössbauer de las escorias negras antes y después del proceso de reducción carbotérmica. La figura c proporciona el comportamiento de los campos magnéticos hiperfinos.*

a)



b)



c)

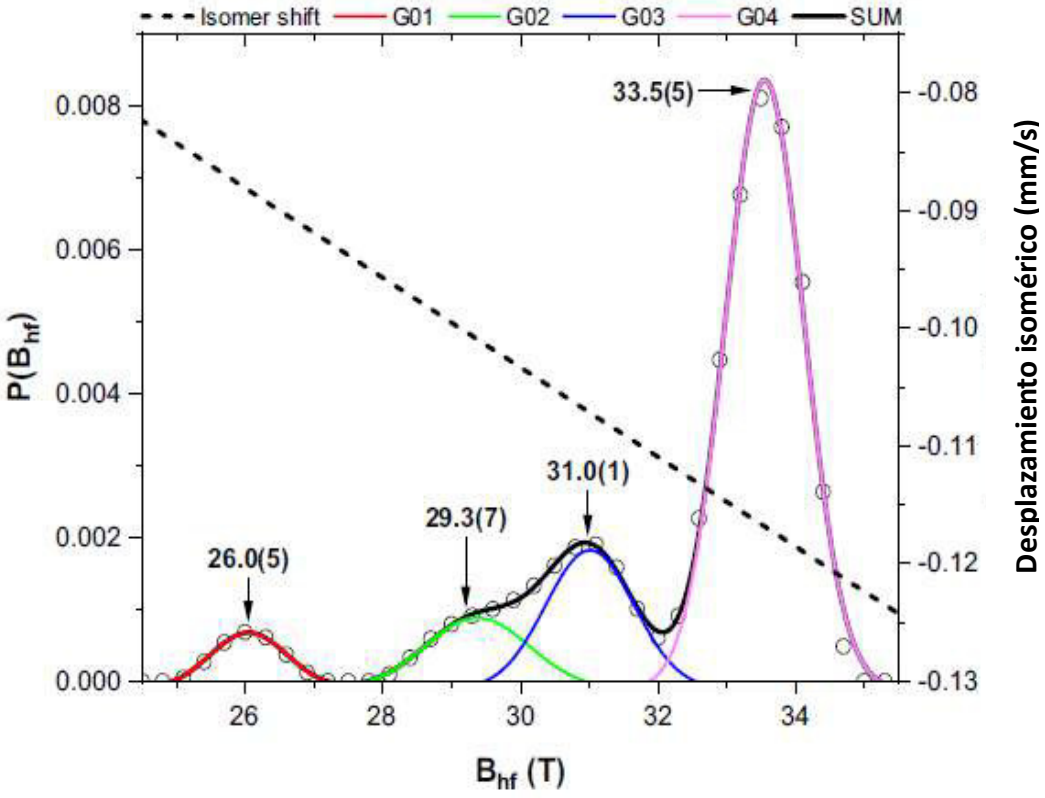

Isomer shift
G01
G02
G03
G04
SUM
33.5(5)
31.0(1)
29.3(7)
26.0(5)
P(B_hf)
B_hf (T)
Desplazamiento isomérico (mm/s)
0.000
0.002
0.004
0.006
0.008
-0.08
-0.09
-0.10
-0.11
-0.12
-0.13
26
28
30
32
34

Tabla 4. 1 *Parámetros Mössbauer de las muestras de escoria negra antes y después del proceso de reducción carbotérmica*

Muestra	Sitio		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	T (mm/s)	Área (%)
Antes de la reducción carbotérmica	$Fe_{1-x}O$	Fe^{2+}	1.01(1)	0.97(9)	-	0.66(3)	57.22(2)
		Fe^{3+}	0.35(6)	0.72(8)	-	0.29(2)	5.8(5)
	Fe_3O_4	Fe^{3+}	0.27(6)	0.01(6)	48.8(8)	0.41(6)	10.5(7)
		Fe^{2+}/Fe^{3+}	0.66(5)	-	45.7(3)	0.76(6)	19.1(7)
	$Ca_2Fe_2O_5$	Fe^{3+}	0.35(2)	0.51(1)	50.6(7)	0.44(7)	3.3(8)
		Fe^{3+}	0.22(1)	0.71(2)	41.9(1)	0.74(7)	4.1(1)
Después de la reducción carbotérmica	γ – Fe	Fe^0	-0.12(5)	-	-	0.38(5)	34.1(8)
		Fe^{3+}	0.17(8)	0.41(6)	-	0.35(7)	37.7(1)
	α – Fe	Fe^0	0.00(5)	-	32.6(6)	0.30(0)	28.1(1)

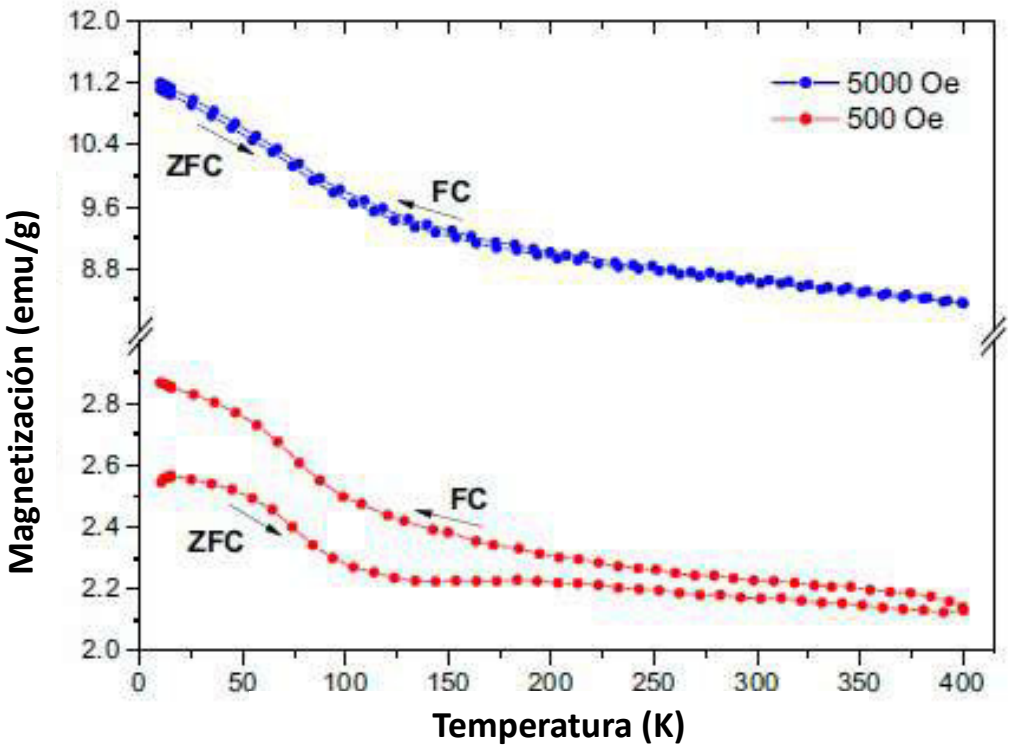
4.1.1.3 SQUID

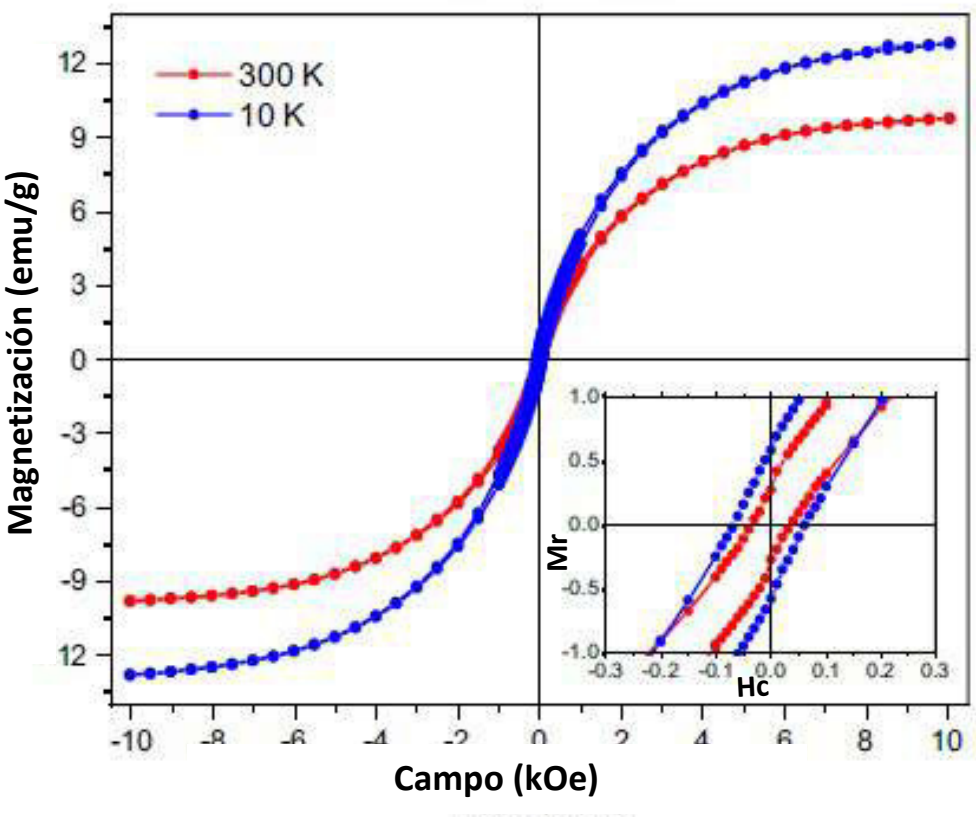
La Figura 4.4 muestra las medidas magnéticas de la muestra reducida y la dependencia de la temperatura de la magnetización M(T) obtenida bajo campos aplicados de 500 Oe y 5 kOe. Tenga en cuenta que los valores de magnetización disminuyen cuando aumenta la temperatura, lo que indica un fuerte alineamiento paramagnético que puede ser generado por CaSi, C, Ca_2SiO_4, CaO, SiO_2 y otras impurezas. Sin embargo, la presencia de una contribución ferromagnética (que se supone que proviene del α-Fe, detectado por las otras técnicas anteriores) evita una rápida caída exponencial de los bucles ZFC y FC con el aumento de la temperatura.

Las ramas ZFC y FC obtenidas por debajo de 500 Oe presentan irreversibilidad en todos los rangos de temperatura. Sin embargo, bajo un campo externo de 5 kOe, se vuelven reversibles junto con el aumento de los valores de magnetización ya que este campo aplicado es lo suficientemente fuerte como para alinear la mayoría de los dominios magnéticos. Cabe destacar que los bucles M(T) no presentan ninguna de las siguientes transiciones: Verwey a ~124 K, Neel a ~197 K, Morin a ~275 K, correspondientes a magnetita, wüstita y hematita, respectivamente, lo que confirma la correcta reducción de los óxidos de hierro de las escorias negras.

La Figura 4.4(b) muestra la dependencia de la magnetización con el campo aplicado a 10 y 300 K. En las gráficas, la contribución paramagnética de las impurezas no ferrosas se manifiesta en el incremento de la magnetización conforme disminuye la temperatura bajo campos elevados. Para campos bajos, los bucles de histéresis (ver gráfico adjunto) confirman la presencia de dominios ferromagnéticos, asociados principalmente a la fase α-Fe. Los valores obtenidos para el campo coercitivo (Hc) son de aproximadamente 0.1 kOe, mientras que la magnetización remanente (Mr) alcanza valores cercanos a 0.5 emu/g a 10 K y 0.35 emu/g a 300 K. Estos resultados indican que la muestra reducida presenta un comportamiento de ferromagnético blando, lo que concuerda con los análisis previos de XRD y espectroscopía Mössbauer.

Figura 4. 4 *Curva de magnetización. Respuestas de magnetización frente a temperatura a) y magnetización frente a campo magnético aplicado b) del polvo de escoria negra después de la reducción carbotérmica.*





Comentarios finales, muestra TIPO II reducida

El análisis estructural realizado a la muestra de escoria negra del horno de arco eléctrico que se redujo mediante una reacción carbotérmica, muestra en XRD que la escoria negra contiene silicatos de calcio y óxidos de hierro como CaSi, Ca_2SiO_4, $Ca_2Fe_2O_5$, Fe_3O_4 y FeO. Después de la reducción carbotérmica, se obtienen α-Fe y γ-Fe, como se esperaba. Además, algunos otros componentes como Ca_2SiO_4 y $Ca_2Fe_2O_5$ se reducen parcialmente a SiO_2 y CaO. Sin embargo, quedan algo de CaSi y Ca_2SiO_4.

La EM de la muestra antes del proceso de reducción indica que la wüstita no es estequiométrica y confirma la presencia de $Ca_2Fe_2O_5$ y Fe_3O_4. Después del proceso de reducción, se observa una distribución de campo hiperfino relacionada con α-Fe y un singlete de γ-Fe. El doblete paramagnético detectado está asociado con el sitio tetraédrico Fe^{3+}. Adicionalmente, se encuentra otro sexteto, pero no identificado con alguna fase relacionada con la reducción carbotérmica.

Las medidas magnéticas muestran un comportamiento ferromagnético que debería corresponder a α-Fe y sin evidencia de óxidos de hierro remanentes. El análisis termodinámico (Ecuaciones de Shomate) y las características del procedimiento llevado a cabo sugieren un proceso de reducción en dos etapas ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$), liberando cantidades significativas de monóxido y dióxido de carbono durante dicho proceso.

Por lo tanto, los óxidos de hierro contenidos en la escoria negra pueden reducirse con éxito a α-Fe.

4.1.2 Muestra Tipo IV reducida

Hoy en día existe un gran interés en el reciclaje de metales, ya que este puede ofrecer una cantidad importante de beneficios ambientales (Pauliuk et al., 2013). Uno de los últimos pasos durante la fabricación del acero incluye la inyección del acero fundido a través de una boquilla u orificio ubicado en la base del horno cuchara.

El acero pasa por un proceso de colada continua que consta de cuatro líneas, en las cuales el material es vertido a través de moldes de cobre a aproximadamente 1,550 °C. Durante este proceso, la superficie del acero se solidifica mediante un sistema de enfriamiento con agua, obteniendo como resultado un semiproducto en forma de palanquillas. Sin embargo, durante la colada, partículas de hierro, hierro esponja y cascarillas de acero se desprenden de los lingotes superficiales, pero no se aprovechan debido a su tamaño extremadamente pequeño (Yi et al., 2012; Prim et al., 2011).

Por esta razón, es crucial desarrollar nuevas técnicas avanzadas de fabricación que permitan el reciclaje eficiente de las escorias siderúrgicas. Estas innovaciones no solo contribuirán a mejorar la calidad de vida de las comunidades de bajos recursos, sino también a la preservación del medio ambiente. En el proceso de reciclaje, el primer paso consiste en reducir las cascarillas de laminación. Aunque la información disponible sobre la reducción de las incrustaciones de acero laminado es limitada, es posible reducir sus componentes de óxido de hierro, ya sea de manera secuencial o simultánea.

Por ejemplo, la transformación de hematita en magnetita puede ocurrir en el mismo rango de temperatura que la conversión de magnetita en wustita, y luego la wustita se reduce a hierro metálico (Jikar y Dhokey, 2020).

Este estudio reporta la reducción carbotérmica de las cascarillas de laminación generadas durante la colada continua de palanquillas en la planta de SIDERPERU, Chimbote, Perú. El trabajo aborda el problema de la pérdida de minerales ferruginosos en los residuos siderúrgicos, un desafío importante para la industria.

Una de las principales causas de este problema es la eficiencia limitada en los procesos de separación de metales.

El proceso productivo de la acería en la planta de SIDERPERU se lleva a cabo en varias etapas, siendo una de las últimas la colada continua del acero fundido. En esta etapa, el acero previamente tratado en un horno cuchara pasa de su fase líquida a una sólida. El material fundido se deposita en moldes de cobre llamados lingoteras, de sección cuadrada y con un movimiento oscilante para evitar que el acero se adhiera a las paredes. Las palanquillas se forman de manera continua, con inyección de agua a alta presión en las cuatro caras, lo que impide la solidificación central y asegura que el material no permanezca líquido durante el corte. Durante el enfriamiento del acero por contacto con el ambiente y el agua, se forman incrustaciones en la superficie de las palanquillas, que contienen wustita, magnetita y hematita. Estas escamas fueron recolectadas y trituradas hasta obtener partículas en un rango de 53 a 600 μm, las cuales fueron tamizadas con una malla de 72 μm.

La Figura 4.5 muestra el horno tubular de vacío utilizado para reducir el polvo oxidado obtenido de las escamas de palanquilla trituradas. El proceso de reducción busca obtener polvo de hierro a partir de los óxidos presentes en las escamas, añadiendo carbono para que el oxígeno reaccione con él, generando CO y CO_2, que son expulsados a la atmósfera. Además, se emplea gas argón para evitar que el hierro reducido vuelva a oxidarse debido al oxígeno residual en el ambiente. La reducción se lleva a cabo a 1,200 °C con una relación hierro-carbono de 5:1.

Figura 4. 5 *Horno tubular de vacío empleado en la reducción de las escamas oxidadas de palanquilla, Universidad Northeastern.*



El análisis térmico se llevó a cabo utilizando un equipo SETSYS18 TG-DTA-DSC en atmósfera de argón, desde temperatura ambiente hasta 1,300 °C a presión normal, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se utilizó un crisol de alúmina (Al_2O_3) con 9.7 mg de muestra, y un crisol vacío como referencia para las mediciones de DSC.

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en difractómetros Rigaku, empleando fuentes de cobre (λKα (Cu) = 1.54056 Å) y cobalto (λKα (Co) = 1.79026 Å). El rango de ángulo de barrido fue de 20° ≤ 2θ ≤ 80°, con un paso de 0.02°.

Para la espectroscopía Mössbauer (EM) en geometría de transmisión, se utilizó una fuente de $^{57}Co(Rh)$ con una actividad nominal de 50 mCi. El espectrómetro se calibró y se realizaron las determinaciones de los desplazamientos de isómeros respecto al patrón de metal α-Fe a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos a temperatura ambiente permitieron calcular el cambio de isómero (δ), la división del cuadrupolo (ΔEQ), y el campo magnético hiperfino (Bhf), aplicando un ajuste por mínimos cuadrados con el programa WinNormos.

Las mediciones magnéticas se efectuaron utilizando un magnetómetro de Quantum Design Inc. (DC-MPEM-SQUID) con sensor SQUID, en los modos de

enfriamiento de campo cero (ZFC) y enfriamiento de campo (FC). La magnetización en función de la temperatura se registró en un rango de 0 a 400 K aplicando campos magnéticos de 500, 5,000 y 10,000 Oe, mientras que la dependencia de la magnetización respecto al campo aplicado se obtuvo a temperaturas de 10, 110 y 300 K.

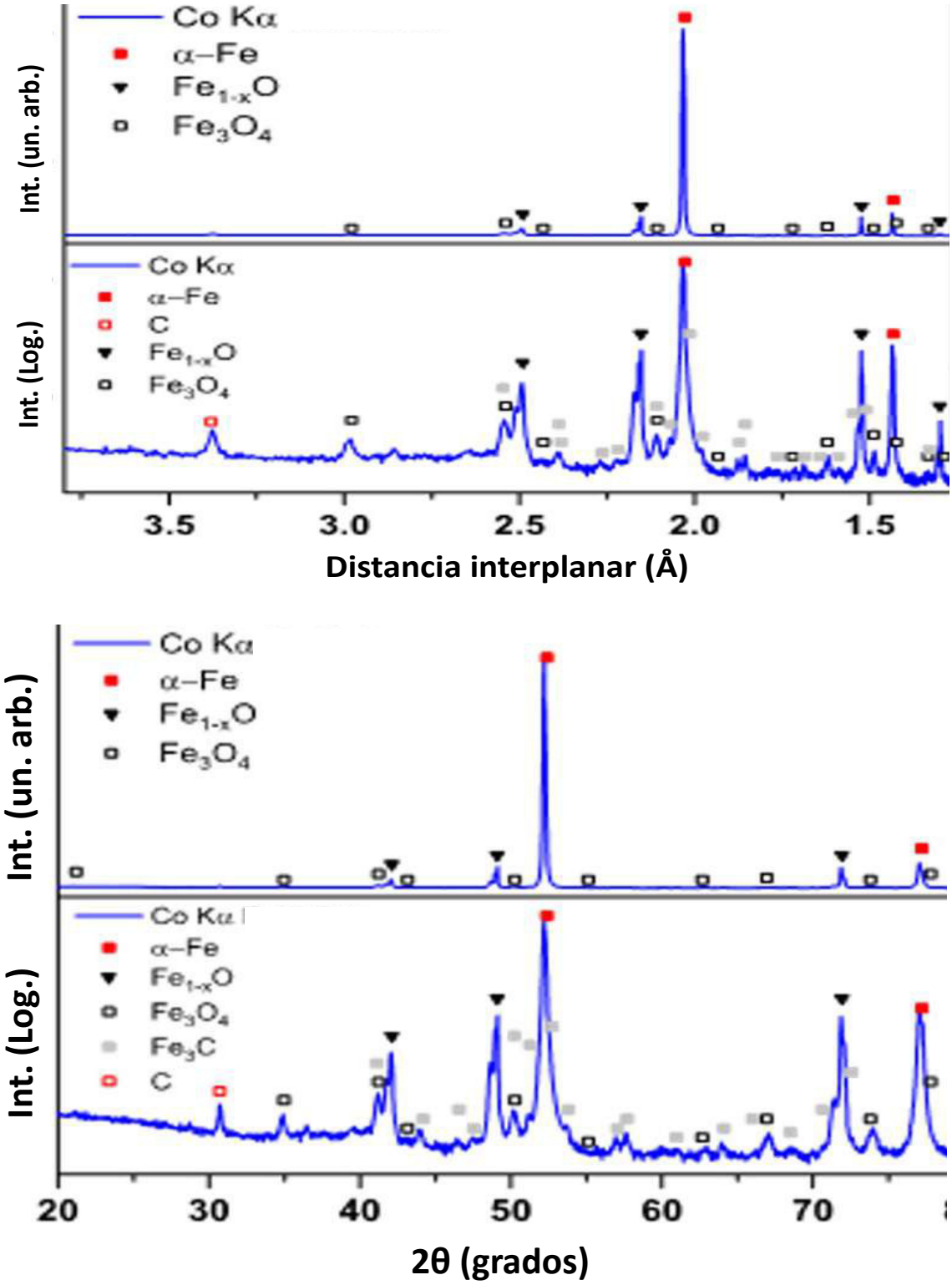
Los análisis termodinámicos se realizaron utilizando la función de Shomate, discutida en la sección 3, la cual es una función polinomial modificada de la temperatura que ajusta las curvas de entalpía de formación y entropía estándar (Ruhiyuddin et al., 2014). Los coeficientes específicos para cada compuesto fueron extraídos de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) (Cho y Lee, 2008). Con las magnitudes termodinámicas de entalpía y entropía, se calculó la energía libre de Gibbs utilizando la fórmula $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para cada reacción química. Este método es bien conocido y los resultados obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura (Cunha et al., 2006; Kargin et al., 2020).

4.1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 4.6 muestra los patrones XRD (obtenidos con fuentes de Cu y Co) de las muestras reducidas. Los difractogramas detectan α-Fe (tarjeta PDF N° 00–006-0696) y C (tarjeta PDF N° 00–001-0640) que demuestran la reducción de la cascarilla de laminación. Nótese que la DRX obtenida con radiación de Co resuelve mejor los componentes de Fe que la de la radiación de Cu, ya que, a diferencia de la radiación de Cu, se evita la fluorescencia debida a la ionización de los átomos de Fe. De hecho, la DRX tomada con fuente de cobalto también identifica Fe_3O_4, FeO, Fe_3C.

Los XRD en la Figura 4.6 se dan en escalas lineales y logarítmicas para revelar posibles picos ocultos. Difractogramas con respecto al ángulo 2θ y desplazamiento 2d. Los tamaños de los cristalitos (110) y (200), obtenidos mediante la fórmula de Scherrer, fueron 85,6 y 92,4 nm, respectivamente. Por lo tanto, la reducción carbotérmica de óxido de hierro a α-Fe se demuestra con ambas fuentes.

Figura 4. 6 *Patrón de difracción para cascarillas de laminación carbotérmicas reducidas formadas en palanquillas de acero en escalas normales y logarítmicas. Arriba: espaciado d. Abajo: Escala de ángulo (2θ).*



4.1.2.2 Espectroscopia Mössbauer

El espectro de Mössbauer obtenido para la muestra reducida a temperatura ambiente se aprecia en la Figura 4.7. Los parámetros ajustados y las áreas subespectrales relativas se dan en la Tabla 4.2. El espectro se ajustó con un sexteto discreto correspondiente a la estructura α-Fe (Gheisari et al, 2013; Benard, 1964). Dos dobletes correspondientes a Fe^{2+} y $Fe^{3+,}$ asignados a fases de wustita no estequiométricas, se revelaron a temperatura ambiente (Doriguetto et al., 2003; Vandenberghe y De Grave, 2013). Se ajustaron dos sextetos discretos con valores de Bhf de 49,2 y 45,5 T correspondientes a la fase de magnetita (Gaviría et al., 2007; Stevens, et al, 2006). La relación de área relativa dentro del Sitio B (Fe^{2+}) y el Sitio A (Fe^{3+}) es 1,73, lo que sugiere que se trata de una magnetita oxidada. Además, se atribuyó a la estructura de cementita un sexteto discreto con fase B_{hf} = 20.3 T (Yamagishi et al., 2020). Todas las fases reveladas por la técnica de Mössbauer están de acuerdo con el resultado de la difracción de rayos X.

Figura 4. 7 *Espectro de Mössbauer para cascarillas de laminación reducidas carbotérmicas formadas en palanquillas de acero*

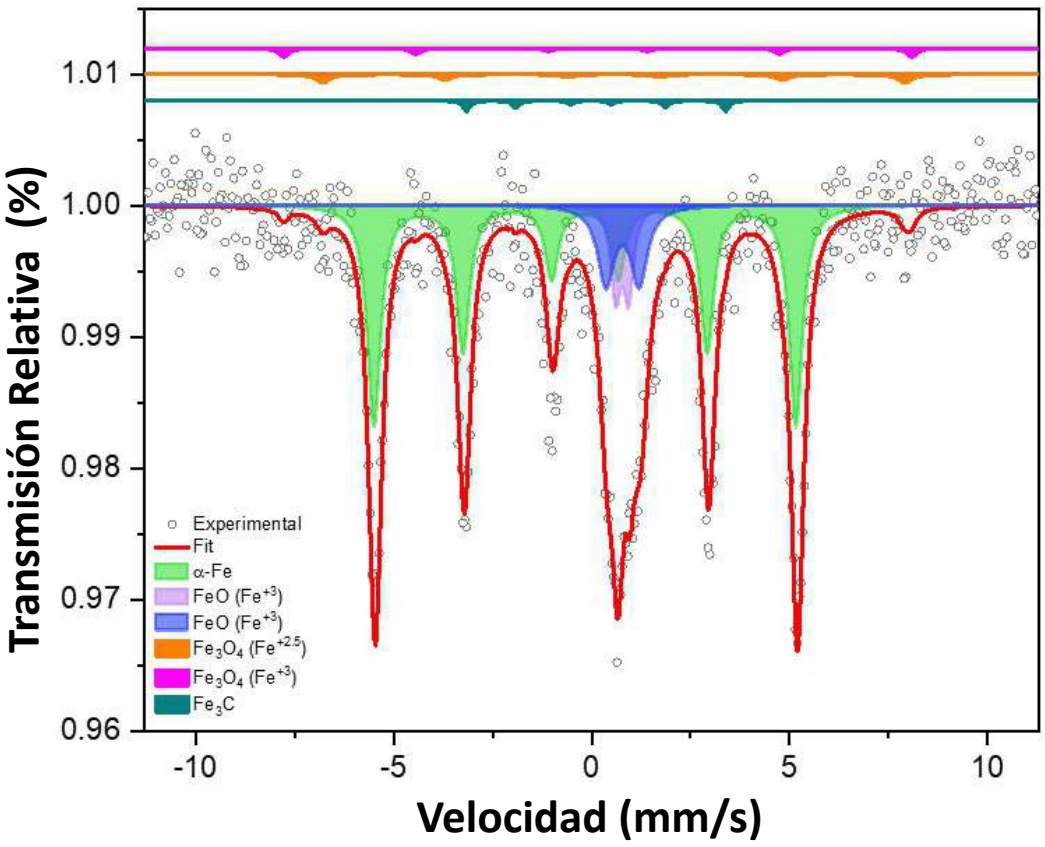


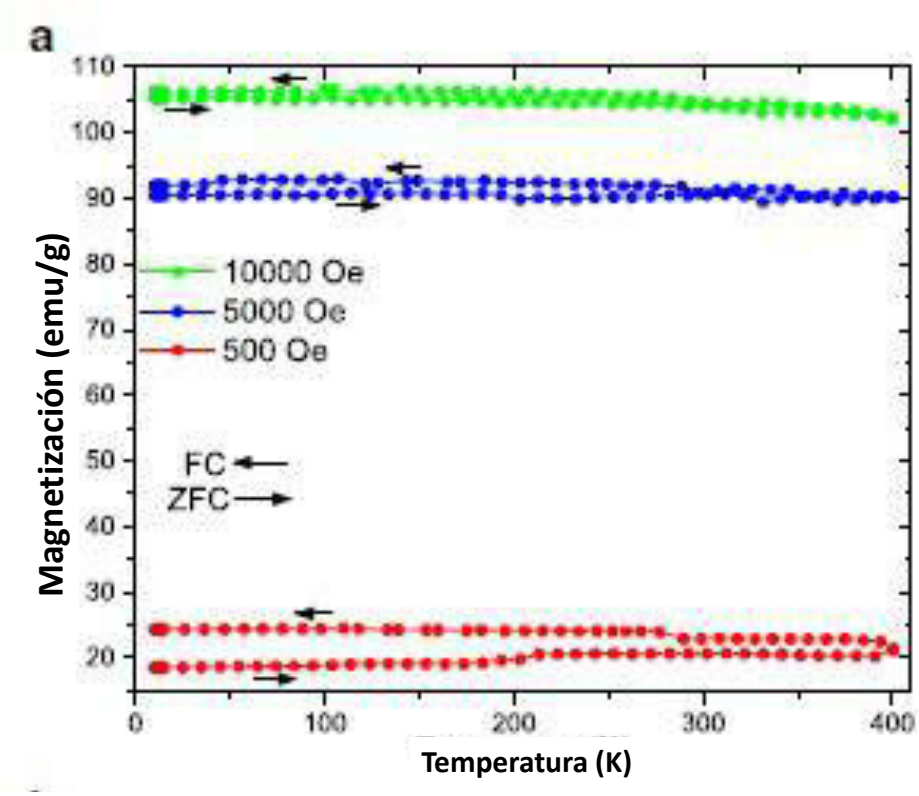
Tabla 4. 2 *Parámetros de Mössbauer de cascarillas de laminación reducidas carbotérmicas formadas*

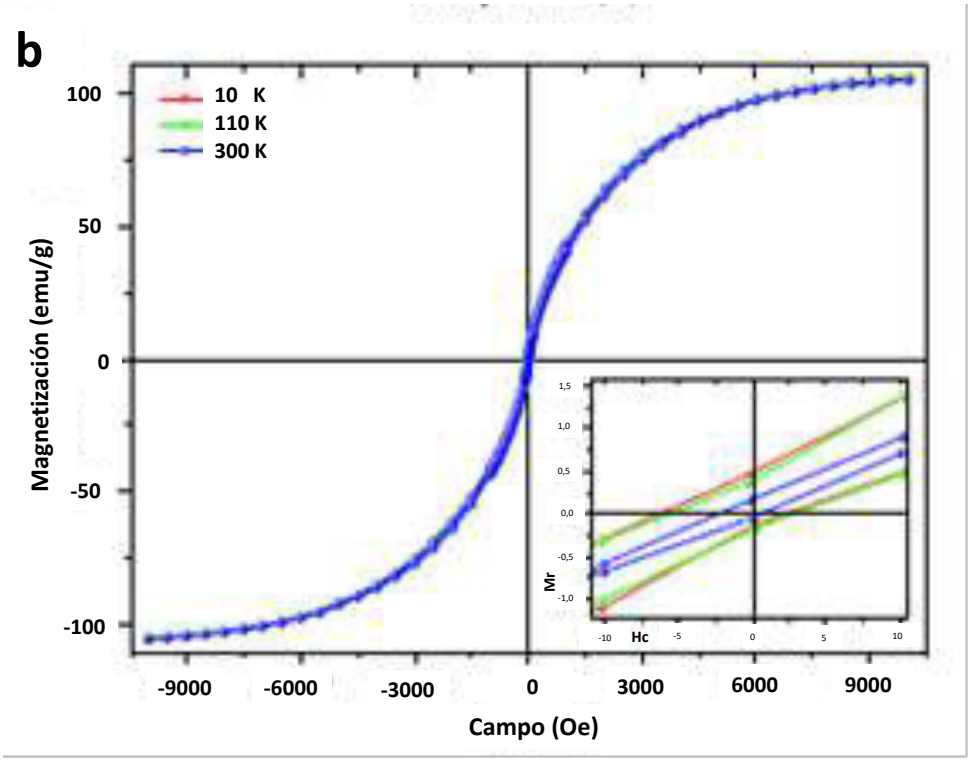
Sitio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	T (mm/s)	Área (%)
α – Fe	-0.02(1)	-	33.1(2)	0.41(2)	69.5(1)
FeO	0.90(2)	0.32(1)	-	0.3(3)	7.4(1)
Fe_3O_4	0.66(1)	0.0	45.5(2)	0.4(2)	2.5(1)
	0.26(2)	0.0	49.2	0.3(2)	1.4(1)
Fe_3C	0.15(3)	0.13(1)	20.3(1)	0.2(1)	0.8(1)

4.1.2.3 SQUID

La Figura 4.8 a muestra la magnetización en función de la curva de temperatura (M(T)) bajo campos aplicados de 500, 5 000 y 10 000 Oe en el rango de temperatura de 5 a 400 K. No se observa una transición magnética obvia en todo el rango de temperatura, resultados que coinciden con el trabajo Peña Guédez (Peña, 2014). En cambio, las curvas son horizontales, lo que indica una alineación ferromagnética que pertenece a los dominios α-Fe (De Toro Sánchez, 2002). No se detecta ninguna señal paramagnética en todo el intervalo de temperatura que demuestre la reducción completa de la muestra. En la Figura 4.8, los valores de magnetización aumentan con el campo aplicado y los bucles ZFC y FC se vuelven reversibles ya que los espines aumentan la alineación, típico de los materiales ferromagnéticos.

Figura 4. 8 *Mediciones magnéticas SQUID a) Magnetización vs temperatura obtenida bajo campos aplicados de 500, 5 000 y 10 000 Oe. b) Magnetización vs curvas aplicadas obtenidas a 10, 110 y 300 K.*





En la figura 4.8 b, la magnetización en función de las curvas campo (M (H)) se presenta a 10, 110 y 300 K. En campos aplicados altos, los valores de la magnetización permanecen constantes, lo que revela una alineación ferromagnética de los dominios. La presencia de dominios paramagnéticos se descarta o puede ser mínima ya que la magnetización no cambia con la temperatura.

El comportamiento de magnetización en campos aplicados bajos se observa mejor en el cuadro insertado en la Figura 4.8 b, que revela una pequeña histéresis. Se visualiza que al disminuir la temperatura aumenta la coercitividad y remanencia, demostrando así el comportamiento ferromagnético de la muestra.

Comentarios finales, muestra TIPO IV reducida

Las muestras de escamas de laminación formadas en palanquillas de acero durante la colada continua fueron reducidas carbotérmicamente y analizada mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Mössbauer y mediciones magnéticas SQUID.

Los patrones XRD detectan la presencia de α-Fe y C, indicando la reducción de la cascarilla. La radiación de cobalto mejora la identificación de los componentes de Fe en comparación con la radiación de cobre. También se identificaron otras fases como Fe_3O_4, FeO y Fe_3C. Los tamaños de los cristalitos (110) y (200) se calcularon utilizando la fórmula de Scherrer, obteniendo 85,6 nm y 92,4 nm, respectivamente.

El espectro revela la presencia de α-Fe, así como fases de wustita no estequiométricas (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y magnetita oxidada. También se identificó cementita (Fe_3C), y los resultados concuerdan con los datos obtenidos por XRD.

Las mediciones magnéticas muestran un comportamiento ferromagnético en toda la muestra, sin señales paramagnéticas, lo que confirma la reducción completa. A bajas temperaturas, aumenta la coercitividad y remanencia, lo que también es típico de los materiales ferromagnéticos..

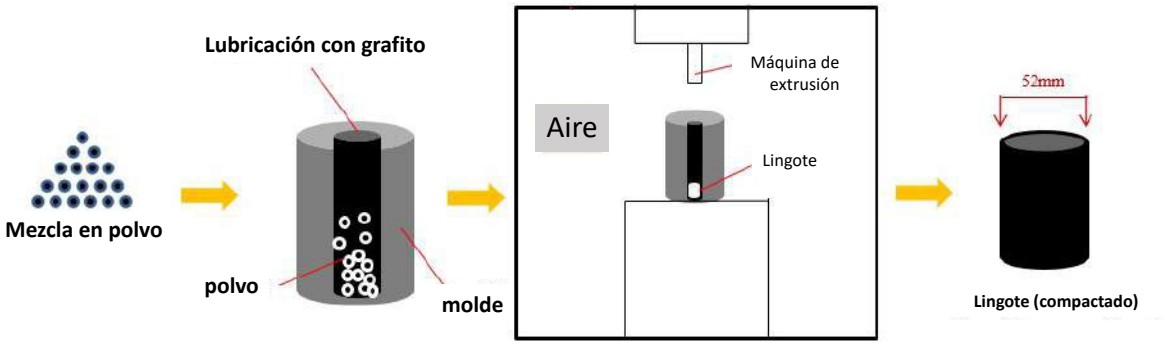
4.2 Muestras consolidadas provenientes de desechos de una planta siderúrgica, Chimbote, Perú

Las muestras reducidas continuaron con el proceso de compactación, se procedió de la siguiente manera (Figura 4.9):

1. Se vertió la mezcla de polvo directamente en el molde 1 (el diámetro interior es de 52 mm) que está lubricado con grafito.
2. Se compactó el polvo en un lingote con una máquina de extrusión a temperatura ambiente; la presión es 940MPa.
3. Se obtuvo el lingote con densidad relativa del lingote es 75-85 % y diámetro 52 mm.

Se realizaron análisis tanto estructurales como prueba de tracción para caracterizar el consolidado obtenido que pasamos a detallar.

Figura 4. 9 *Proceso de compactación de muestras A615 desde las Tipo II*



4.2.1 Muestra Tipo II consolidada, análisis estructural

A la muestra consolidada se le realizaron diversos análisis estructurales. Se realizó fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo EDX-720 de Shimadzu. La difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Rigaku con ánodo de cobalto (Co), utilizando un rango angular de $20 < 2\theta < 80°$, con un paso de 0.02° y una velocidad de 4 s por paso.

También se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de hasta 1,000,000x y una resolución de menos de 1 nm (modelo JSM-7800F), lo que permitió obtener imágenes de alta precisión para una variedad de materiales. La espectroscopía de dispersión de energía (EDS) se utilizó en conjunto con el SEM para proporcionar análisis cualitativos y semicuantitativos. El equipo de microscopía electrónica de barrido de ultra-alta resolución JSM-7800F, de emisión de campo Schottky, ubicado en la UNAM, tiene una resolución de 1.2 nm a 1 kV y de 0.8 nm a 15 kV. Está equipado con un detector EDS de ventana de 30 mm^2 y un detector EBSD marca EDAXL.

La caracterización de las estructuras cristalinas se realizó con un difractómetro convencional en geometría Bragg-Brentano, utilizando radiación Co Kα ($\lambda = 1.79026$ Å).

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con un espectrómetro de geometría de transmisión, utilizando una fuente de $^{57}Co(Rh)$ con 50 mCi de actividad nominal, y las temperaturas medidas fueron a temperatura ambiente (RT) y 25 K. Además, se realizaron medidas Mössbauer CEMS a temperatura ambiente en la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh con una actividad de 50 mCi. El ajuste de los espectros Mössbauer se realizó mediante el Programa Normos, utilizando versiones basadas en sitios cristalinos y distribuciones de campos.

Las medidas magnéticas se realizaron con un Sistema de Mediciones de Propiedades Magnéticas (MPEM) equipado con un dispositivo de interferencia cuántica superconductora (SQUID). El análisis abarcó un rango de temperaturas de 8 a 400 K, en modos de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC), aplicando campos magnéticos externos de 500, 1,000 y 5,000 Oe. Además, se

midió la dependencia del campo aplicado sobre el momento magnético a 10 y 300 K.

4.2.1.1 EDX y XRF

El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) realizado en las muestras Tipo II tratadas, utilizando el equipo EDX-720 Shimadzu, ver figura 4. 10, donde a la varilla consolidada Tipo II (a), se anexa 4.10 (b) la imagen de las virutas de acero y 4.10(c) una imagen del espectro FRX con aumento 40X. Evaluación que reveló la presencia predominante de hierro (Fe) con un 96.41%, seguido de calcio (Ca) con un 1.70%, manganeso (Mn) con un 1.67% y cromo (Cr) con un 0.22%. El manganeso aumenta la dureza (Higuera, O. F. & et. al.; 2007) mientras el cromo incrementa la resistencia a la corrosión y oxidación (ver tabla 4.3).

Estos resultados indican que el hierro es el componente mayoritario, lo cual es esperado en muestras de acero A615 como lo describe Sil, J. L. (2011) en su trabajo sobre técnica NO destructivas basadas en rayos X característicos. La presencia de manganeso es significativa, ya que este elemento es conocido por aumentar la dureza del acero (Morales, L. C., & Cevallos, J. V.; 2018), mejorando su resistencia al desgaste. El cromo, aunque en menor cantidad, es crucial para incrementar la resistencia a la corrosión y oxidación del material.

El análisis también sugiere que estos elementos contribuyen a las propiedades mecánicas y de durabilidad del acero, haciéndolo adecuado para aplicaciones que requieren alta resistencia y longevidad. La metodología utilizada para la FRX, que implica la calibración del equipo con estándares certificados y el análisis cuantitativo preciso, asegura la fiabilidad de los datos obtenidos.

En resumen, los resultados de FRX confirman una composición mayoritaria de Fe con la presencia de Ca, Mn y Cr en proporciones menores, cada uno aportando características específicas al rendimiento del acero A615.

4.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 4.11 se aprecian los patrones XRD (obtenidos con fuente de Co) de las muestras reducidas. Los difractogramas detectan α-Fe (tarjeta PDF N° 01-087-0721), este resultado nos indica la pureza del elemento obtenido.

La detección por rayos X de los elementos presentes en la muestra consolidada Tipo II se centra principalmente en la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y la Fluorescencia de Rayos X (FRX). Estos métodos son esenciales para caracterizar las propiedades y la composición de las muestras.

El DRX fue utilizado para analizar la pureza y las fases cristalinas presentes en las muestras de acero Tipo II. El difractograma obtenido (Figura 4.11) muestran patrones característicos del α-Fe, indicando una alta pureza del hierro en las muestras analizadas. La identificación del α-Fe se realizó utilizando la tarjeta PDF N° 01-087-0721, lo que confirma la presencia predominante de hierro en su fase alfa.

Por otro lado, el análisis de FRX (figura 4.10), realizado con un equipo EDX-720 Shimadzu, detectó una composición química dominada por hierro (96.41%), seguido de calcio (1.70%), manganeso (1.67%) y cromo (0.22%). La alta concentración de hierro corrobora los resultados obtenidos por DRX. Además, la presencia de manganeso y cromo es significativa, ya que estos elementos mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del acero.

La combinación de DRX y FRX proporciona una caracterización completa de la muestra consolidada Tipo II. El DRX asegura la pureza y la identificación de las fases cristalinas, mientras que el FRX proporciona una cuantificación precisa de los elementos presentes. Esta doble aproximación permite una evaluación integral de las propiedades del material, asegurando su conformidad con las normas de calidad, como la norma A615 para aceros estructurales.

En resumen, el uso de DRX y FRX en la caracterización de la muestra Tipo II revela una alta pureza de hierro y la presencia de elementos que mejoran significativamente sus propiedades mecánicas, garantizando su aptitud para aplicaciones estructurales que requieren alta resistencia y durabilidad.

Figura 4. 10 *Consolidado varilla consolidada Tipo II* ***a)*** *Varilla de acero consolidado Tipo II,* ***b)*** *fotografía de las virutas de acero y* ***c)*** *una imagen de microscopio tomada a aumento 40X. c Espectro FRX de las virutas de acero*

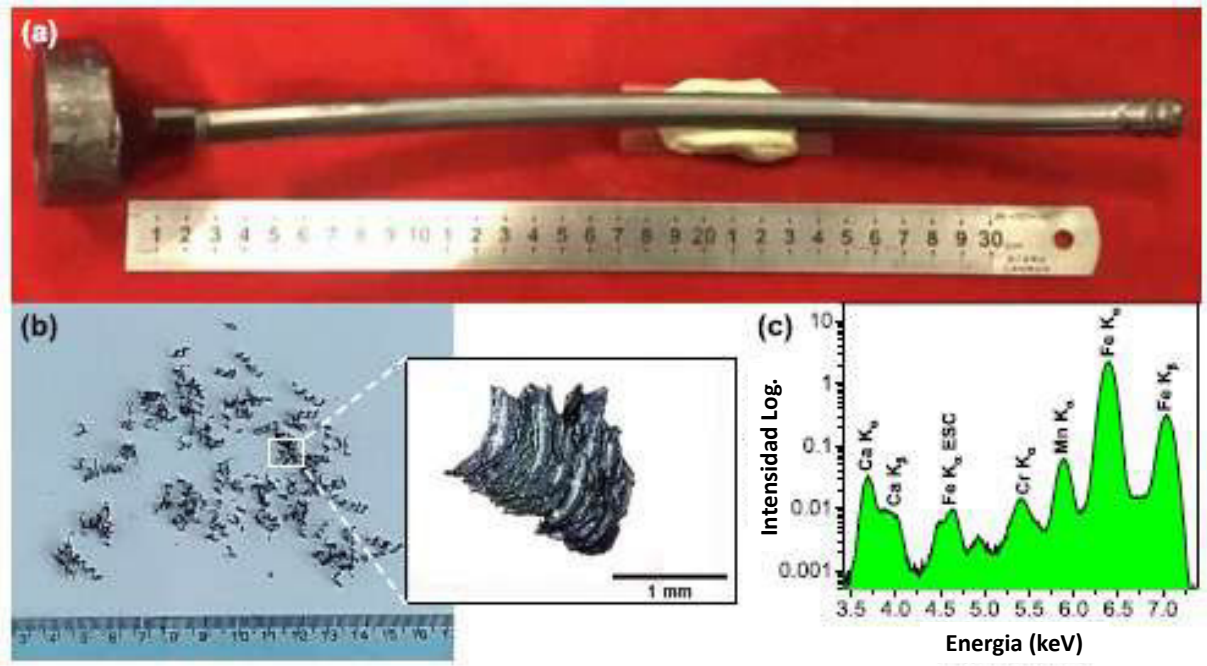
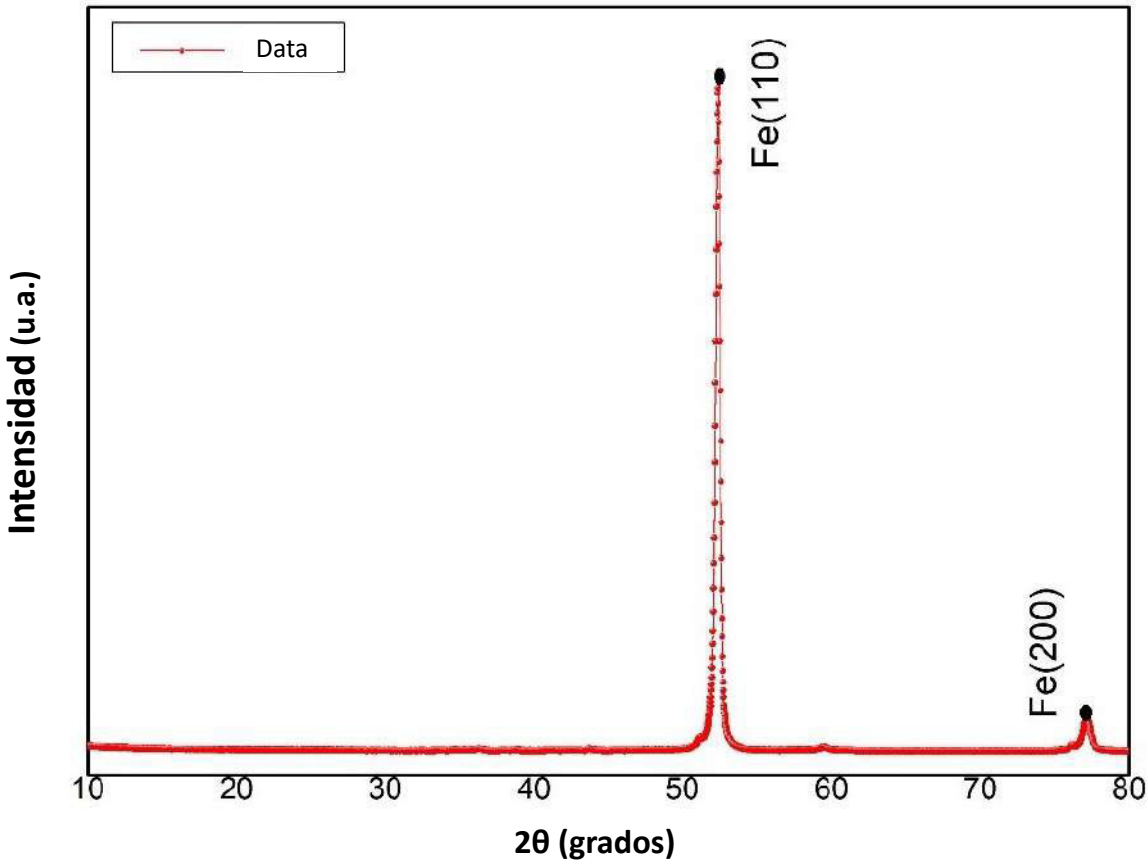


Tabla 4. 3 *Composición química obtenida por XRF de las virutas de acero consolidado Tipo II*

Elementos	Fe	Ca	Mn	Cr
XRF (%)	96.41	1.70	1.67	0.22

Figura 4. 11 *Difractograma de rayos X de muestra consolidada Tipo II analizadas en Northeastern University (China)*



4.2.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Se identificó un sexteto discreto correspondiente a α-Fe, figura 4.12, este resultado es conforme a los valores reportados en la literatura (Baruj, A. ;1999). A bajas temperaturas, eldesdoblamiento cuadrupolar es el mismo que a temperatura ambiente. El incremento de B_{hf} desde 33 a 33.8 T a bajas temperaturas (25k). Los resultados obtenidos por EM están de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX.

A temperatura ambiente, la muestra Tipo II exhibe un 74% de α-Fe y un 26% de Fe^{3+} (distribuido en dos sitios con 25% y 1% de RA). Al disminuir la temperatura a 25K, la proporción de α-Fe se mantiene prácticamente constante (73%), mientras que el Fe^{3+} muestra una leve redistribución entre sus diferentes sitios. La Interpretación de los Parámetros Hiperfinos. Para α-Fe, los valores de δ permanecen constantes en 0.0 mm/s en ambas temperaturas, lo que es típico del hierro metálico.

Para Fe^{3+}, los valores de δ varían ligeramente, reflejando su estado de oxidación más alto. El BHF para α-Fe se mantiene alrededor de 33.0 T, indicando una estructura ferromagnética estable. Los valores de BHF para Fe^{3+} son menores, lo cual es consistente con sus diferentes entornos electrónicos, Manchón (2021).

Los hallazgos sobre Tipo II concuerdan con estudios previos que utilizan espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente para analizar la composición y el estado de oxidación del hierro en diferentes materiales como en su estudio lo menciona Medina, J. (2016). La estabilidad del α-Fe y la presencia de Fe^{3+} en distintas proporciones y sitios reflejan diferencias en los procesos de formación y condiciones ambientales de las muestras. Estos resultados son consistentes con investigaciones que han demostrado que la temperatura y los tratamientos previos pueden afectar significativamente la oxidación y distribución del hierro en materiales ferromagnéticos (Medina, J; 2016) y (Manchón A. F. ; 2021).

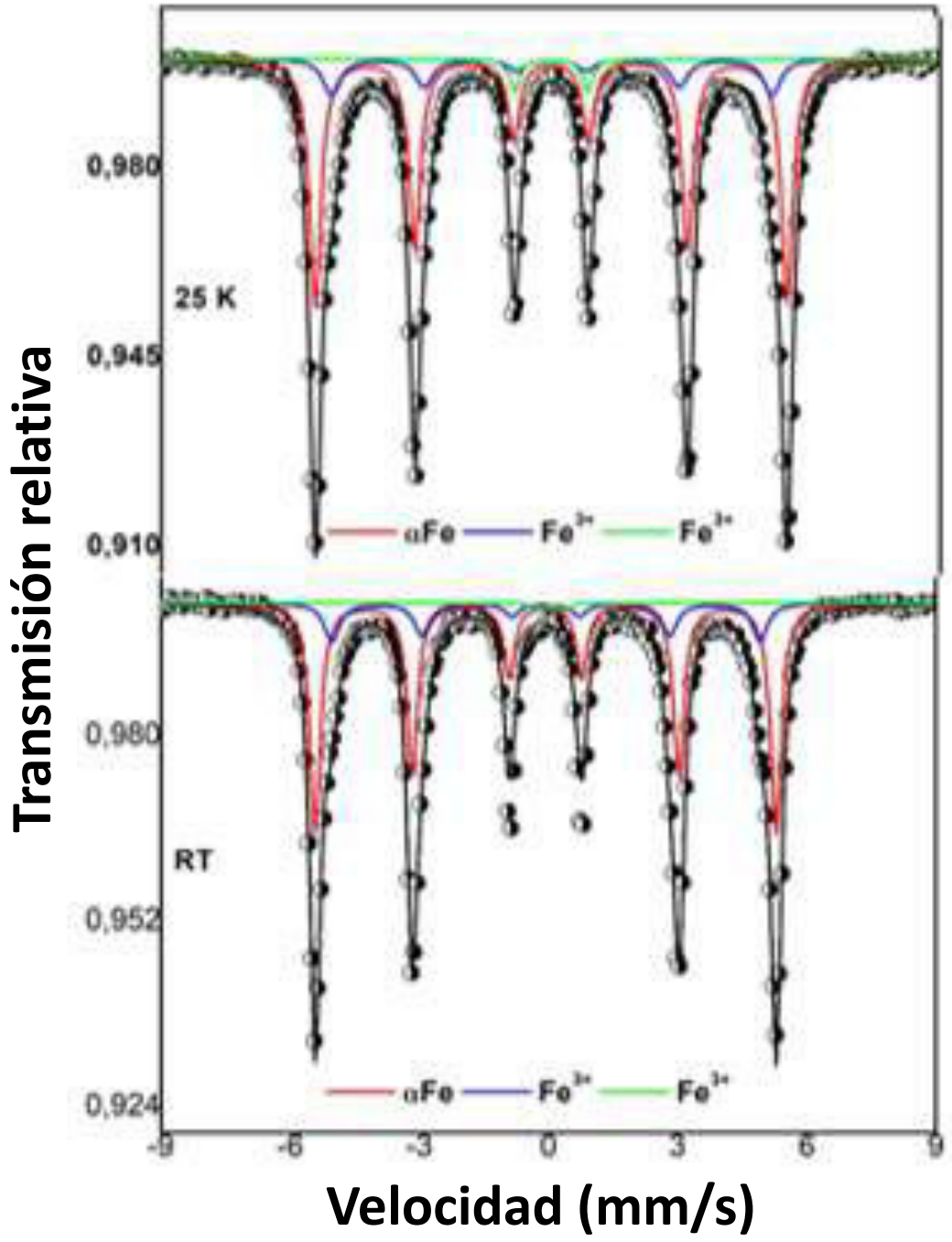


Figura 4. 12 *Espectros de Mössbauer de ^{57}Fe en geometría de transmisión a 25K Temperatura ambiente (RT) de la serie de muestras Tipo II*

Tabla 4. 4 *Parámetros hiperfinos (geometría de transmisión) de muestras de polvo a temperatura ambiente y a 25K de la serie Tipo IV*

Muestra	Sitio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	Área (%)
RT	α-Fe	0.0	0.0	33.0	74
	Fe^{3+}	0.05	0.0	30.8	25
	Fe^{3+}	0.15	0.62	-	1
25 k	α-Fe	0.10	0.0	33.8	73
	Fe^{3+}	0.12	0.0	31.6	23

4.2.1.4 Espectroscopia Mössbauer (CEMS)

En esta etapa se usó espectroscopia de conversión de electrones Mössbauer (CEMS). Los espectros a temperatura ambiente están bien resueltos, confirman lo obtenido por espectroscopia de transmisión tanto a RT como a 25k. Se confirmó lo obtenido por la técnica de transmisión Fe – α, así como Fe^{3+}, ver figura 4.21. Estas medidas fueron obtenidas gracias al Profesor Luis E. Fernandez - Outon del Departamento de Física - ICEx – UFMG perteneciente a la Universidad Federal de Minas Gerais.

El análisis de los resultados de espectroscopia de conversión de electrones Mössbauer (CEMS) para la muestra consolidada a temperatura ambiente indica los siguientes hallazgos clave:

Los espectros obtenidos a temperatura ambiente están claramente resueltos y coinciden con los resultados de la espectroscopía de transmisión, tanto a temperatura ambiente (RT) como a 25 K, tal como señala Cruz Muñoz et al. (2023). El ajuste de los espectros Mössbauer se realizó utilizando el parámetro característico R^2, lo que permitió un análisis detallado de los sitios cristalinos y la distribución de los campos magnéticos en la muestra. Este enfoque optimizó la precisión del ajuste y garantizó que los resultados reflejaran de manera confiable las propiedades estructurales y magnéticas del material, verificando la presencia de Fe-α y Fe^{3+}, lo que indica coherencia en los resultados obtenidos a distintas temperaturas.

En la Figura 4.13 muestra los espectros de superficie de ^{57}Fe a temperatura ambiente para la muestra normalizada a A615.

Estos parámetros (tabla 4.5) indican que la mayor parte de la muestra está compuesta por α-Fe, con una menor presencia de Fe^{3+} en dos diferentes sitios, cada uno con sus propios parámetros hiperfinos característicos. Sitios y parámetros hiperfinos:

Sobre el α-Fe el desplazamiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar coinciden (ΔEQ): -0.0 mm/s, siendo el campo hiperfino (Bhf) calculado 33 Tesla con un área: 86 %

Para el Fe^{3+} se calculó su desplazamiento isomérico (δ): -0.01 mm/s, teniendo un desdoblamiento cuadrupolar (ΔEQ): -0.02 mm/s. El campo hiperfino (Bhf): es de 30.1 Tesla, con área: 11 %

Fe^{3+} (segundo estado), el desplazamiento isomérico (δ): 0.28 mm/s y desdoblamiento cuadrupolar (ΔEQ): 0.92 mm/s, con un área de 3 %

Estos resultados indican la presencia dominante de α-Fe (86 %) en la muestra con una contribución significativa de Fe^{3+}. Los parámetros obtenidos (δ, ΔEQ, Bhf) permiten inferir las características del entorno electrónico del hierro en la muestra, destacando dos estados distintos de Fe^{3+} con diferentes configuraciones electrónicas. La presencia de α-Fe sugiere una fase ferromagnética predominante, mientras que los valores para Fe^{3+} indican la existencia de fases oxidadas.

Figura 4. 13 *Espectros de superficie de ^{57}Fe Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente de la muestra Tipo II normalizada a A615*

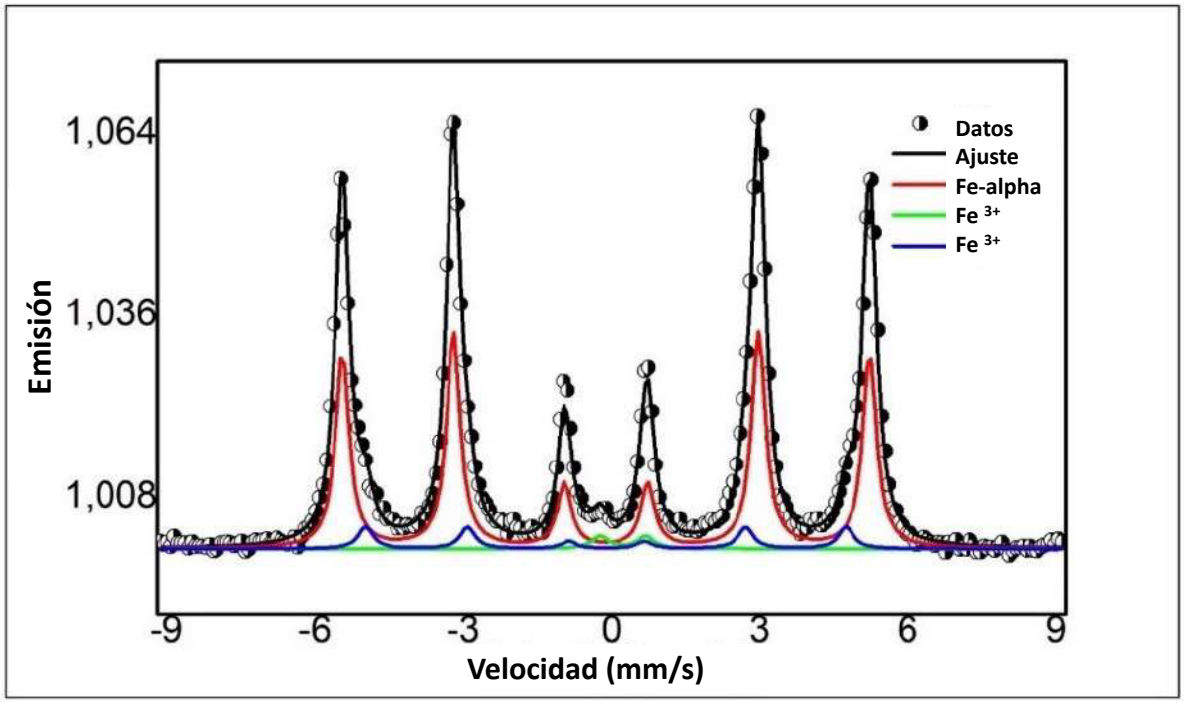


Tabla 4. 5 *Parámetros de superficie de muestra hiperfina (CEMS) a temperatura ambiente de la muestra Tipo II normalizada a A615*

Sitio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	Área (%)
α-Fe	0.0	-0.0	33.0	86
Fe^{3+}	-0.01	-0.02	30.1	11
Fe^{3+}	0.28	0.92	-	3

4.2.1.5 SQUID

Las curvas de magnetización como función de la temperatura M(T) medidas bajo enfriamiento con campo y sin campo (FC Y ZFC), indican señales ferromagnéticas bajo los campos aplicados de 500, 1 000 y 5 000 Oe como se muestra en la Figura 4.14 a. Cuando el campo externo se incrementa, las curvas de enfriamiento FC y ZFC se vuelven reversibles y los valores de magnetización se incrementan debido al aumento de la alineación de los espines, este comportamiento es propio de los materiales ferromagnéticos, la presencia de átomos ferromagnéticos (como el propio hierro, o elementos dopantes como el níquel y el cobalto) en la estructura cristalina no suprime la alineación del espín Gálvez Alonso (2018).

Las curvas de magnetización como función del campo aplicado M(H) fueron medidas a10 y 300 K. Bajo grandes campos aplicados, los valores de magnetización siguen siendo muy similares a ambas temperaturas confirmando el comportamiento ferromagnético de la muestra. Bajo pequeños campos aplicados, las curvas M(H) muestran una pequeña histéresis indicando que el material es ligeramente ferromagnético como lo indica Niebieskikwiat, D. G., & Sanchez, R. D. (2009). Estos resultados confirman la formación de α-Fe ferromagnético.

El análisis de las gráficas adjuntas, muestra la magnetización de una muestra consolidada extraída de los polvos rojos de un horno eléctrico para su recuperación en posiblemente acero A365. Estas gráficas (4.14) proporcionan información sobre el comportamiento magnético del material en función de la temperatura y el campo magnético aplicado.

Las curvas de magnetización como función de la temperatura (M(T)) muestran señales ferromagnéticas bajo campos aplicados de 500, 1000 y 5000 Oe.

Con respecto FC vs. ZFC, cuando el campo externo se incrementa, las curvas de enfriamiento FC y ZFC se vuelven reversibles, afirmación que podemos revisar en el trabajo de Knobel, M., & et. al. (2004) donde afirma que

un incremento en la magnetización es debido a la alineación de los espines, lo cual es característico de materiales ferromagnéticos.

El comportamiento Ferromagnético observado sugiere, que a medida que se aumenta el campo externo, se facilita la alineación de los espines en la muestra, incrementando así la magnetización. Este comportamiento es propio de materiales que presentan ferromagnetismo, confirmando la presencia de fases ferromagnéticas en la muestra, probablemente α-Fe (hierro).

Las mediciones de magnetización como función del campo aplicado (M(H)) se realizaron a 10 K y 300 K, a grandes campos, los valores de magnetización son muy similares a ambas temperaturas, lo que confirma el comportamiento ferromagnético de la muestra.

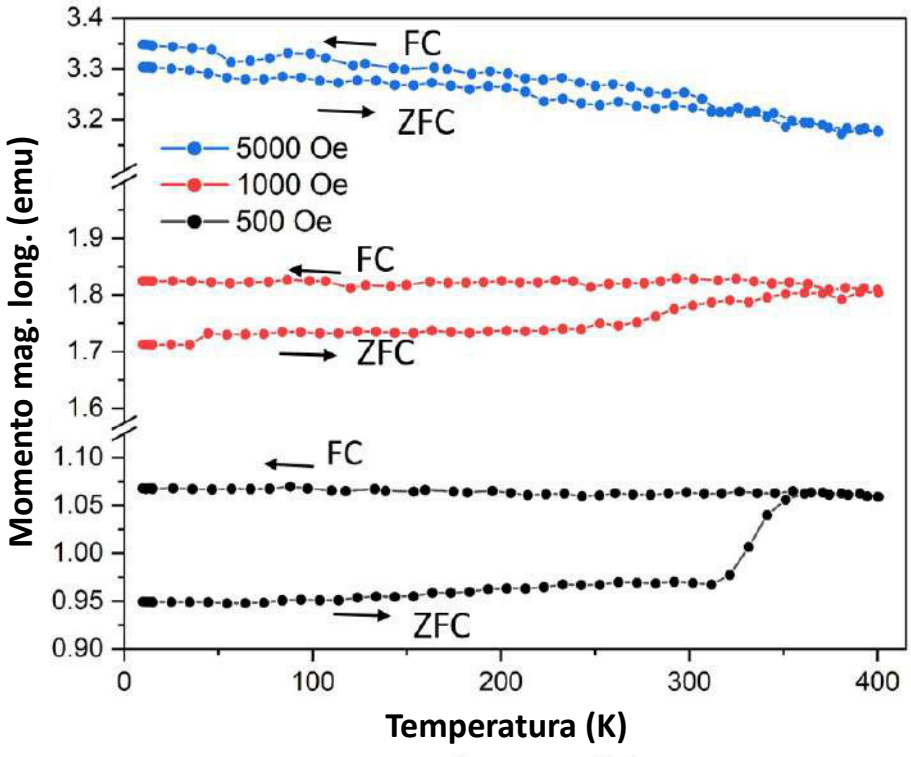
Se verifica que, a pequeños campos, las curvas M(H) presentan una pequeña histéresis, indicando que el material es ligeramente ferromagnético.

Los resultados confirman que la muestra tiene un comportamiento ferromagnético predominante, lo cual es consistente con la formación de α-Fe ferromagnético.

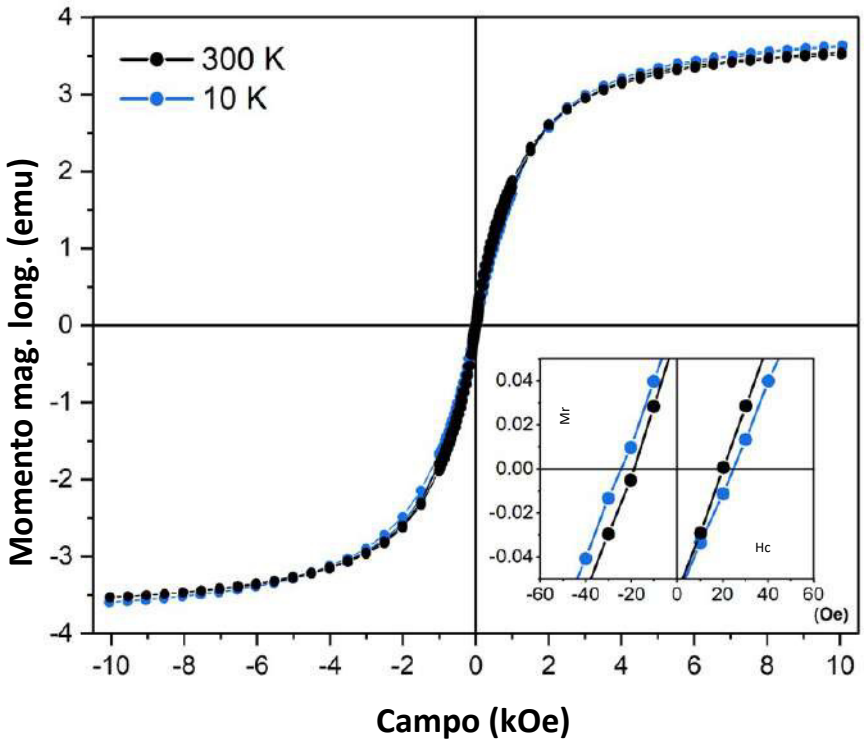
La reversibilidad en las curvas FC y ZFC con el incremento del campo aplicado y la histéresis observada a pequeños campos respaldan la presencia de un comportamiento ferromagnético estable en la muestra.

Estas observaciones son cruciales para entender las propiedades magnéticas de los polvos rojos de un horno eléctrico en el contexto de su reutilización para la posible producción de acero A365, indicando que las propiedades ferromagnéticas del α-Fe juegan un papel significativo en el comportamiento general del material recuperado.

Figura 4. 14 *Medidas magnéticas de las virutas obtenidas de las varillas de acero consolidado Tipo II* ***a)*** *magnetización como función de la temperatura bajo 500, 1 000, y 5 000 Oe y* ***b)*** *magnetización como función del campo aplicado a 10 y 300 K.*



(a)



(b)

4.2.1.6 EDS viruta

Para darle forma a las probetas, se realizaron algunos procedimientos mecánico que condujeron polvo y/o viruta; estas elementos también fueron analizados en el EDS. Los resultados obtenidos en el EDS de viruta del consolidad Tipo II, para diversas dimensiones, fueron óxidos de hierro de alrededor de 85 % - 98 % de peso, para valores de 2.5 a 50 µm (ver Figura 4.15). Se encontró óxido de silicio, manganeso y otros elementos como flúor, aluminio y titanio en muy pocas proporciones (ver Tabla 4.6).

Figura 4. 15 *Imágenes EDS viruta Tipo II con acercamientos de escala 50µm, 10µm, 5µm y 2.5µm*

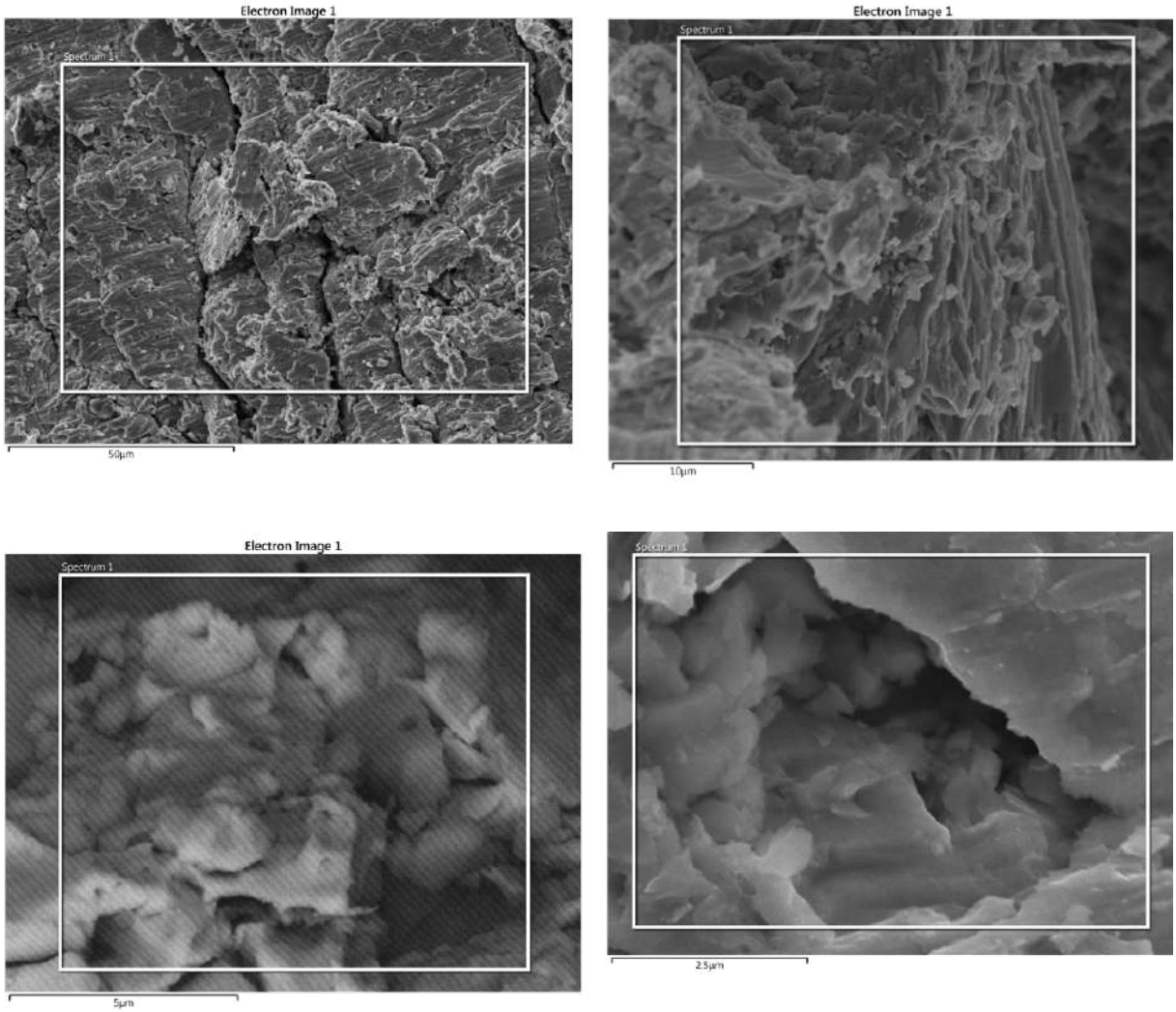


Tabla 4. 6 *Máximos y mínimos del EDS viruta Tipo II*

Elemento	Peso% (min)	Peso% (máx)
Fe	84.85	98.32
O	0.25	4.61
Mn	1.36	6.53
Si	0.07	1.9
F	1.2	2.11
Otros (Al, Ti)	0.21	0.33

En las Figuras 4.16 y 4.17 con imágenes de la muestra 2.5µm en el EDS, puede observarse presencia de hierro (Fe) en un porcentaje 84.85 %, manganeso (Mn) con una presencia de 6.53 %, silicio (Si) con 1.9 %, confirmando los elementos adicionados para la consolidación. En esta muestra se reconoce la presencia del hierro en un gran porcentaje y más bien el oxígeno se encuentra oxidando diversos elementos.

Figura 4. 16 *EDS de contraste, Viruta Tipo II, donde se observa la presencia de Fe, Mn, Si y otros elementos*

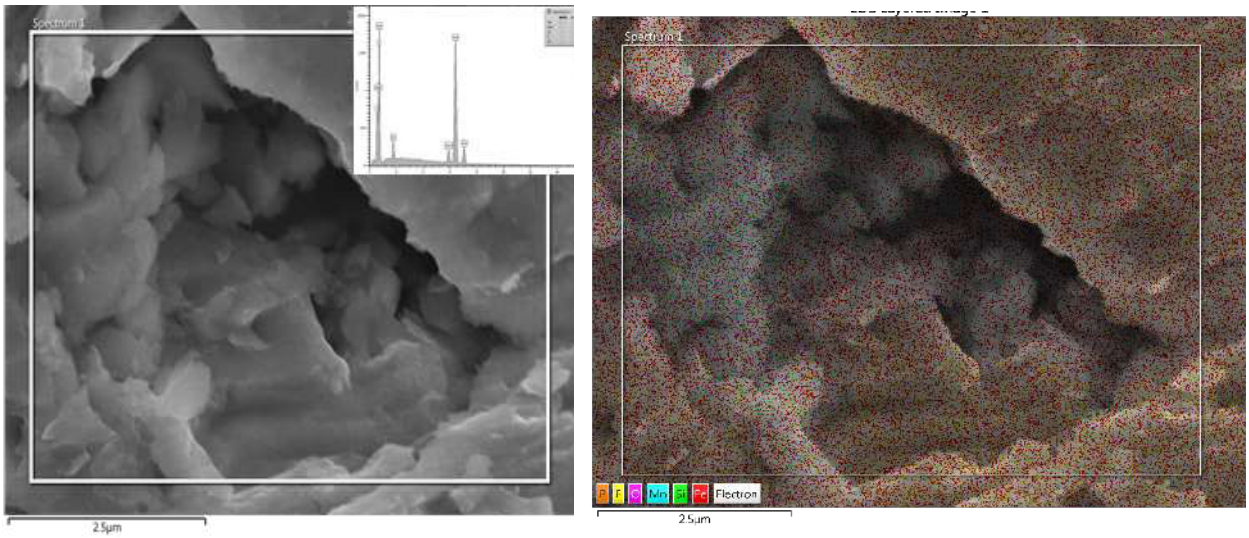
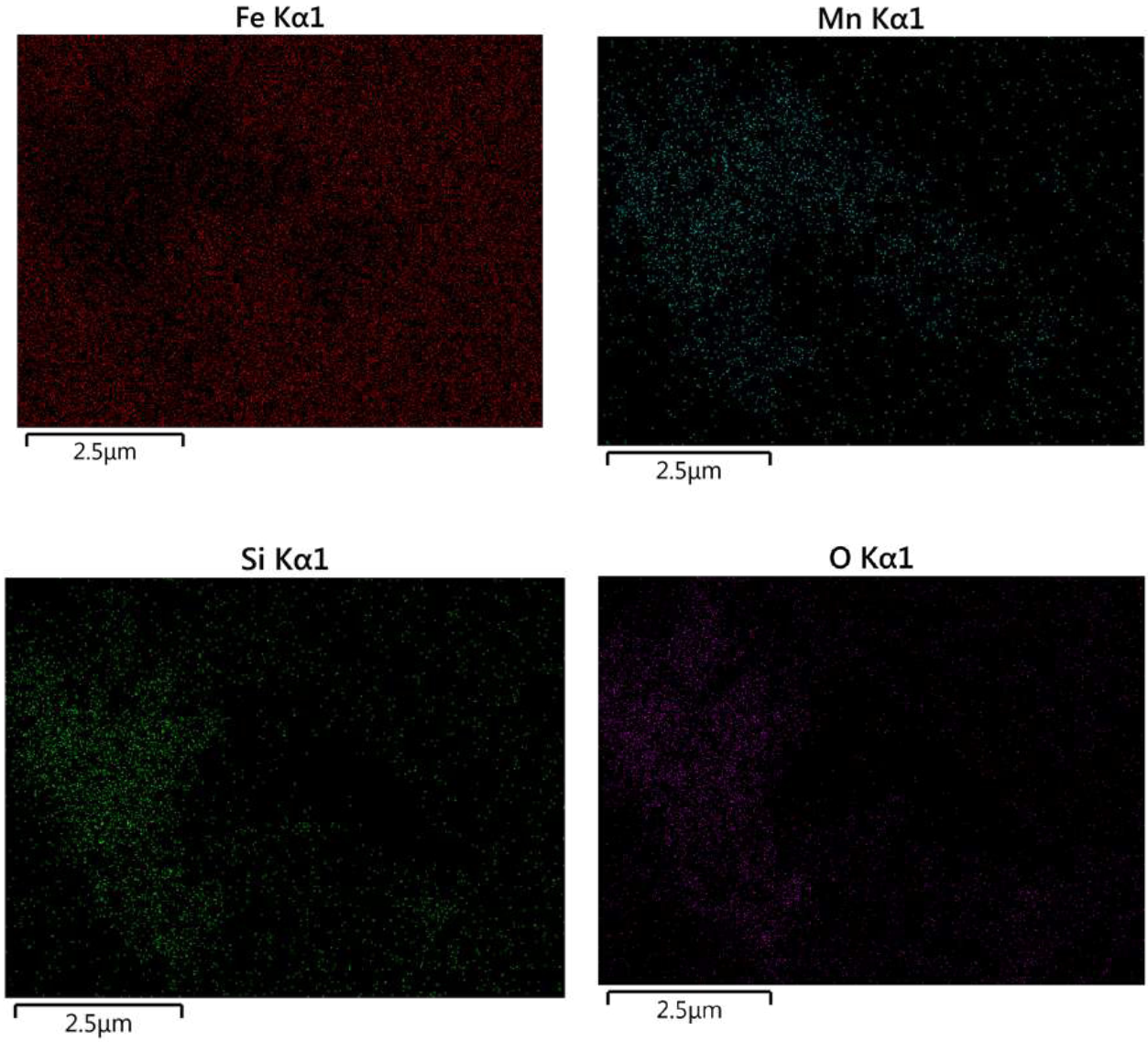


Figura 4. 17 *EDS de contraste de una muestra de 2.5µm de Viruta Tipo II*



4.2.1.7 EDS

En los resultados de las imágenes obtenidas en el EDS de la Universidad Autónoma de México (Figura 4.18) se destacan la presencia del oxígeno de la reducción, en unión con otros elementos en modo SiO_2, MgO, Al_2O_3.

El análisis de las imágenes de microscopía EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía) proporcionadas en el documento sobre una muestra consolidada extraída de los polvos rojos de un horno eléctrico para su recuperación en acero A365, revela importantes características composicionales. A continuación, se presenta un análisis detallado de las figuras mencionadas.

En la Figura 4.18: EDS de 10 µm de la Muestra Viruta Tipo II.

La imagen EDS muestra una destacada presencia de oxígeno, indicando la existencia de varios compuestos de óxidos.

Adicionalmente se verifican principales Óxidos tal como SiO_2 (dióxido de silicio), MgO (óxido de magnesio) y Al_2O_3 (óxido de aluminio).
La presencia de estos óxidos sugiere que el material ha pasado por procesos de oxidación, probablemente durante el enfriamiento o manipulación post-proceso.

En la Figura 4.19: EDS de 1 µm Tipo II Tomado en Northeastern University se verifica de mayor resolución (1 µm), y esta, confirma la presencia de silicio (Si), manganeso (Mn) y componentes de acero. Las variaciones en la brillantez de la imagen EDS están asociadas a diferencias en la presencia del elemento carbono, indicando áreas con distintas concentraciones de carbono.

Con respecto a la composición elemental encontramos presencia significativa de oxígeno y la formación de óxidos (SiO_2, MgO, Al_2O_3) es indicativa de la oxidación de los polvos durante el proceso de recuperación y consolidación del acero.

Silicio y manganeso, son elementos comunes encontrados en aceros y su presencia es consistente con las características del acero A365, conocido por su contenido en Si y Mn que contribuyen a sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

La identificación de óxidos sugiere que, aunque se han recuperado metales valiosos, el material presenta inclusiones de óxidos que podrían afectar las propiedades finales del acero consolidado.

Las diferencias en brillantez asociadas al carbono pueden indicar variabilidad en la distribución de carbono en la muestra, lo cual puede influir en la dureza y ductilidad del acero final.

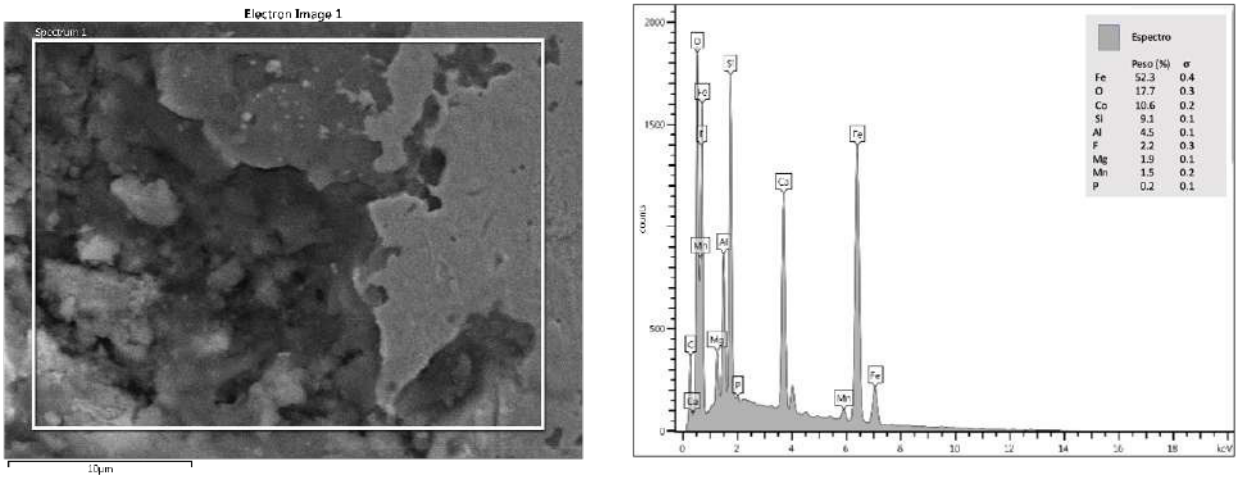
El análisis EDS revela que la muestra consolidada de los polvos rojos contiene principalmente óxidos de silicio, magnesio y aluminio, así como elementos como silicio, manganeso y carbono.

La presencia de óxidos podría impactar negativamente en algunas propiedades del acero consolidado. Sin embargo, la identificación de elementos clave como Si y Mn confirma la compatibilidad con las especificaciones del acero A365.

Para mejorar la calidad del acero recuperado, se podrían considerar procesos adicionales de refinamiento para reducir la cantidad de óxidos presentes y homogenizar la distribución de carbono.

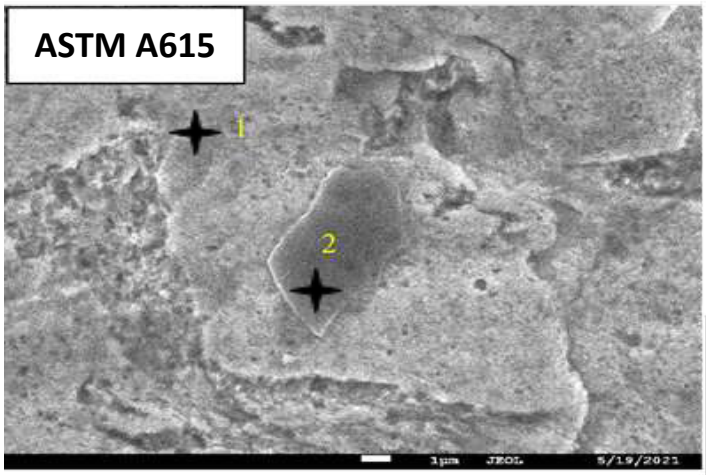
Este análisis proporciona una visión integral de la composición elemental y posibles implicaciones en las propiedades del acero consolidado a partir de los polvos rojos de un horno eléctrico.

Figura 4. 18 *EDS de 10 µm de la muestra denominada viruta Tipo II*



Estos resultados coinciden con los obtenidos por Northeastern University en China (Figura 4.19), donde mencionan la existencia de Si, Mn y acero. Se puede observar la diferencia de brillantez debido a la diferencia en presencia del elemento carbono.

Figura 4. 19 *EDS de 1µm Tipo II tomado en Northeastern University*



Point 1

Element	Weight%	Atomic%
C K	53.64	63.93
O K	37.49	33.54
Si K	0.88	0.45
Mn K	6.10	1.59
Fe K	1.90	0.49
Totals	100.00	

Point 2

Element	Weight%	Atomic%
C K	59.05	65.13
O K	41.70	34.53
Si K	2.24	1.06
Mn K	-2.34	-0.56
Fe K	-0.65	-0.15
Totals	100.00	

4.2.1.8 SEM viruta

En la Figura 4. 20 es posible apreciar la muestra para un aumento x15 000. En la Figura 4. 21 se aprecian imágenes de la muestra denominada viruta Tipo II, estas imágenes fueron obtenidas en el laboratorio Central de Microscopía con el SEM-7800F. Observándose con diversos aumentos de x500, x1 000, x3 000 y x10 000. El análisis de las imágenes de microscopia SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), proporcionadas en el documento sobre una muestra consolidada extraída de los polvos rojos de un horno eléctrico para su recuperación en acero A365, revela importantes detalles morfológicos y estructurales. A continuación, se presenta un análisis detallado de las figuras mencionadas.

En la Figura 4. 20, Imágenes SEM Viruta Tipo II a Aumento x15 000. A un aumento de x15 000, las imágenes SEM muestran la estructura de la muestra con alta resolución, permitiendo observar detalles finos en la superficie del material. Se pueden apreciar partículas y posibles inclusiones en la matriz del acero, lo cual es crucial para entender la homogeneidad y calidad de la muestra consolidada.

En la Figura 4. 21: Imágenes SEM Viruta Tipo II con diversos Aumentos de x500, x1 000, x3 000 y x10 000, proporcionando una visión escalonada de la

morfología del material. Para el aumento x500 y x1 000, se observa la textura general de la superficie de la muestra, incluyendo la distribución de partículas y posibles irregularidades.

Con el aumento x3 000, permite una visualización más detallada de las microestructuras presentes, incluyendo la forma y distribución de los granos; con x10 000, revela detalles finos y específicos, como posibles defectos o inclusiones en el material.

La presencia de partículas distribuidas de manera uniforme sugiere un proceso de consolidación relativamente homogéneo, aunque la presencia de inclusiones puede indicar áreas que podrían afectar las propiedades mecánicas del acero.

La textura observada a diferentes aumentos sugiere que el material tiene una estructura compleja, con áreas que podrían estar mejor consolidadas que otras. Las imágenes a mayor aumento (x10 000 y x15 000) pueden revelar defectos pequeños que no son visibles a menores aumentos. Estas inclusiones o porosidades pueden influir negativamente en la resistencia y durabilidad del acero.

La identificación de estos defectos es crucial para evaluar la calidad del proceso de consolidación y determinar si son necesarios procesos adicionales de refinamiento.

Las imágenes SEM proporcionan una comprensión detallada de la morfología y estructura de la muestra consolidada. La presencia de partículas y posibles inclusiones sugiere áreas para mejorar en el proceso de consolidación.

La observación de defectos y la distribución de partículas a diferentes aumentos indican que, aunque el proceso de recuperación ha sido efectivo, hay espacio para mejorar la homogeneidad y reducir las inclusiones no deseadas.

Este análisis proporciona una visión integral de la morfología y calidad estructural del acero recuperado, destacando las áreas donde se pueden realizar mejoras para obtener un producto final de mayor calidad y rendimiento.

Figura 4. 20 *Imágenes SEM viruta Tipo II aumento x15 000*

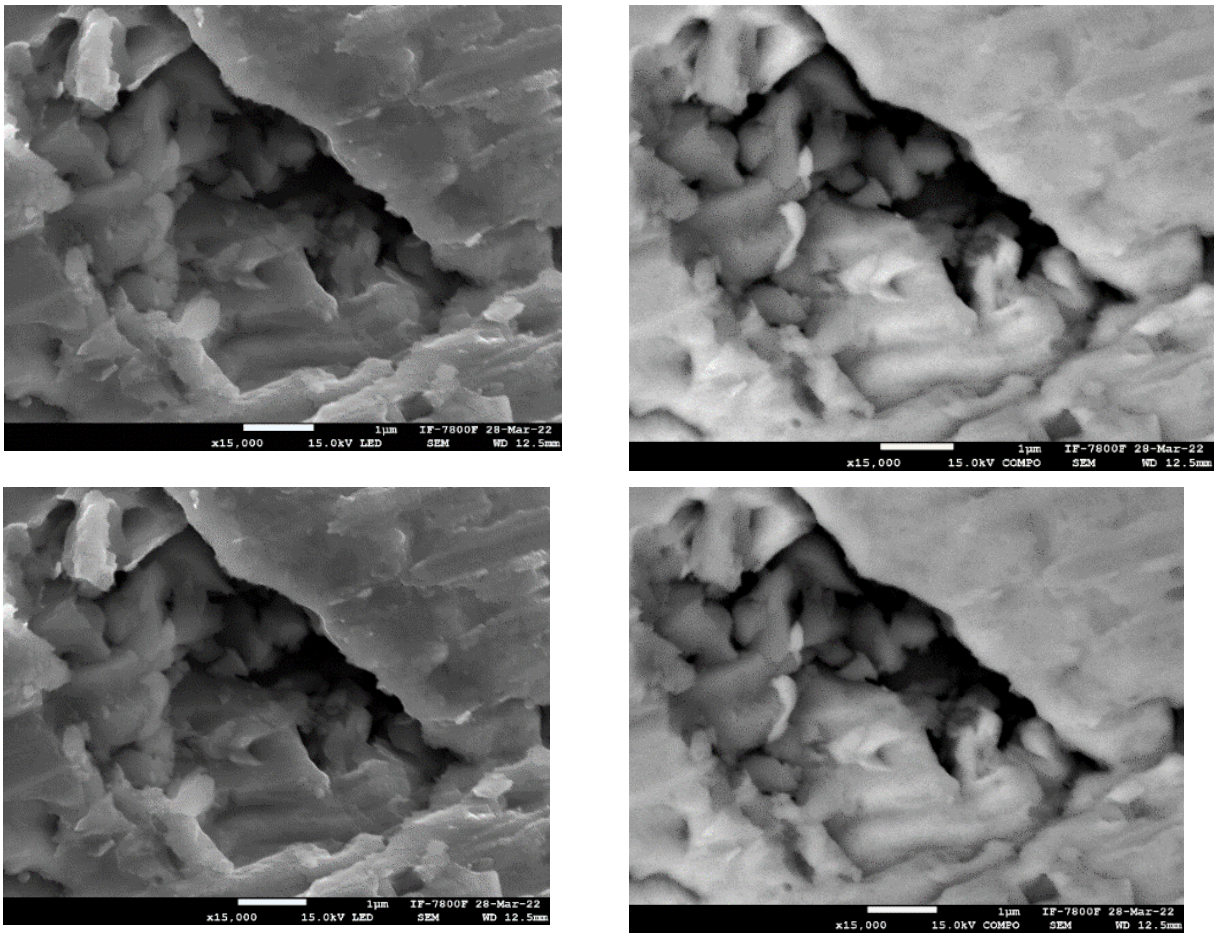
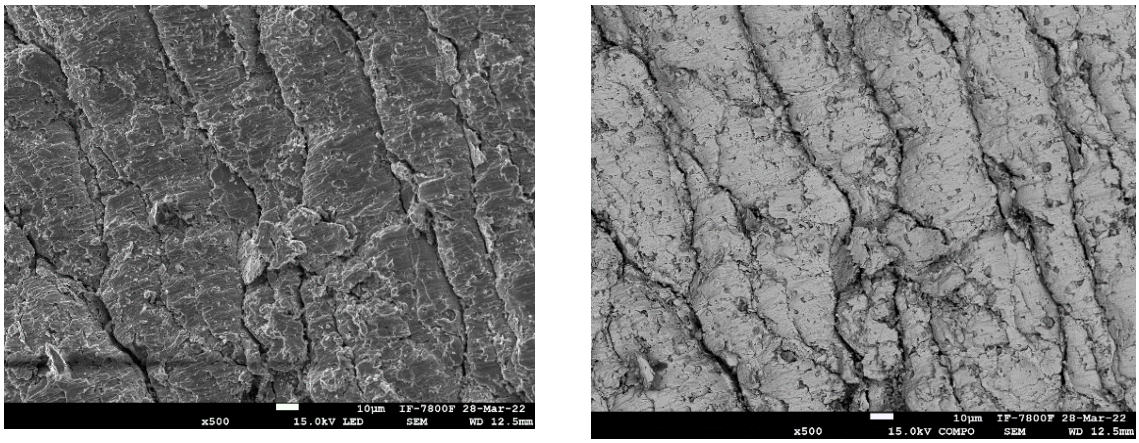
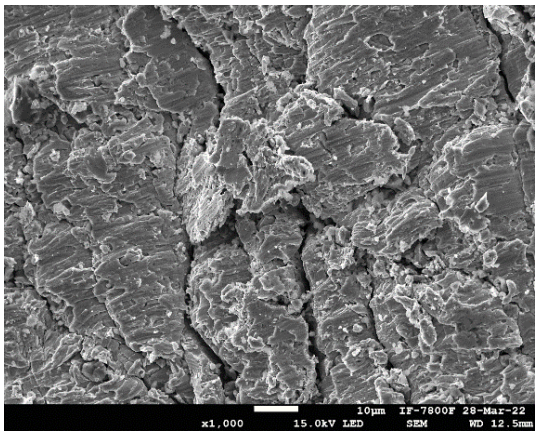
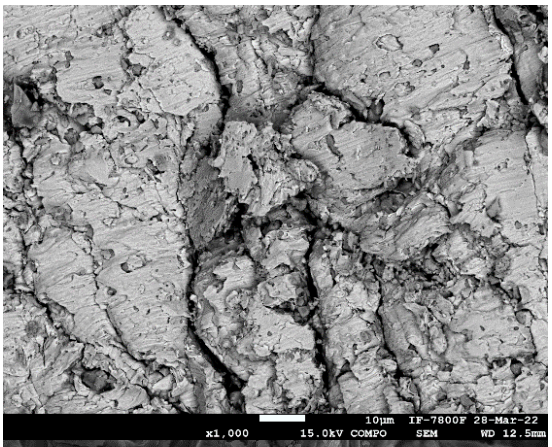


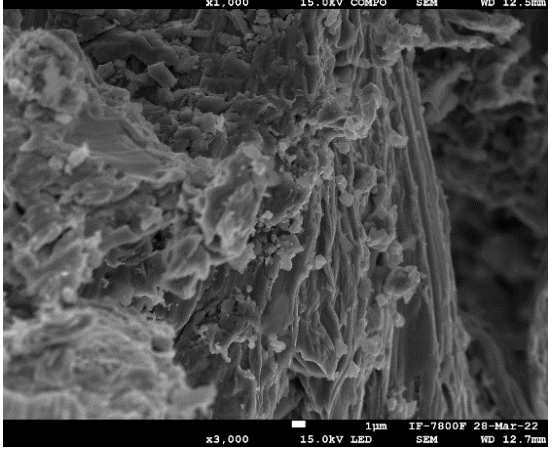
Figura 4. 21 *Imágenes SEM viruta Tipo II con diversos aumentos de x500, x1 000,*

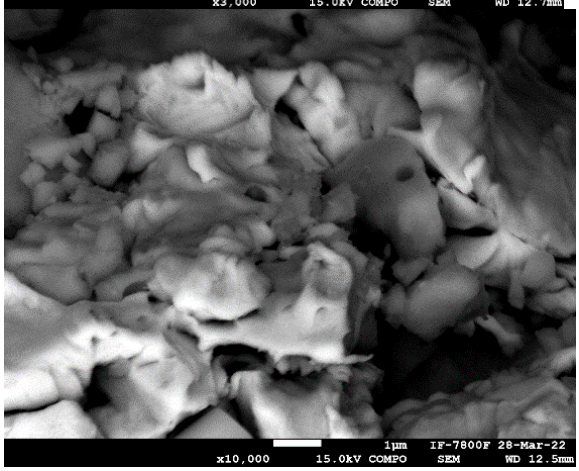


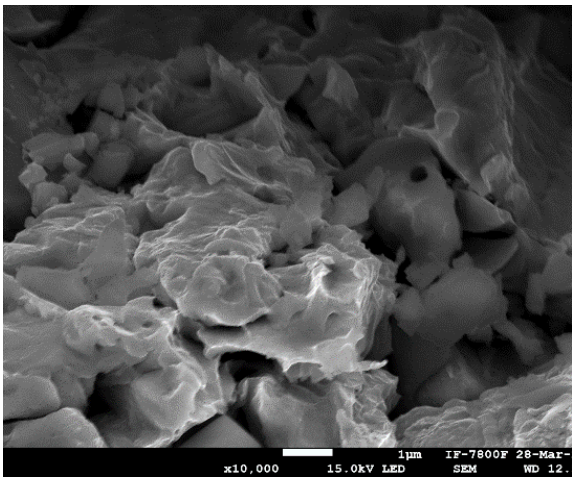

10µm IF-7800F 28-Mar-22
x1,000 15.0kV LED SEM WD 12.5mm


10µm IF-7800F 28-Mar-22
x1,000 15.0kV COMPO SEM WD 12.5mm


1µm IF-7800F 28-Mar-22
x3,000 15.0kV COMPO SEM WD 12.7mm


1µm IF-7800F 28-Mar-22
x3,000 15.0kV LED SEM WD 12.7mm


1µm IF-7800F 28-Mar-22
x10,000 15.0kV COMPO SEM WD 12.5mm


1µm IF-7800F 28-Mar-
x10,000 15.0kV LED SEM WD 12.

4.2.1.9 SEM, aumento de x500 y x4 000

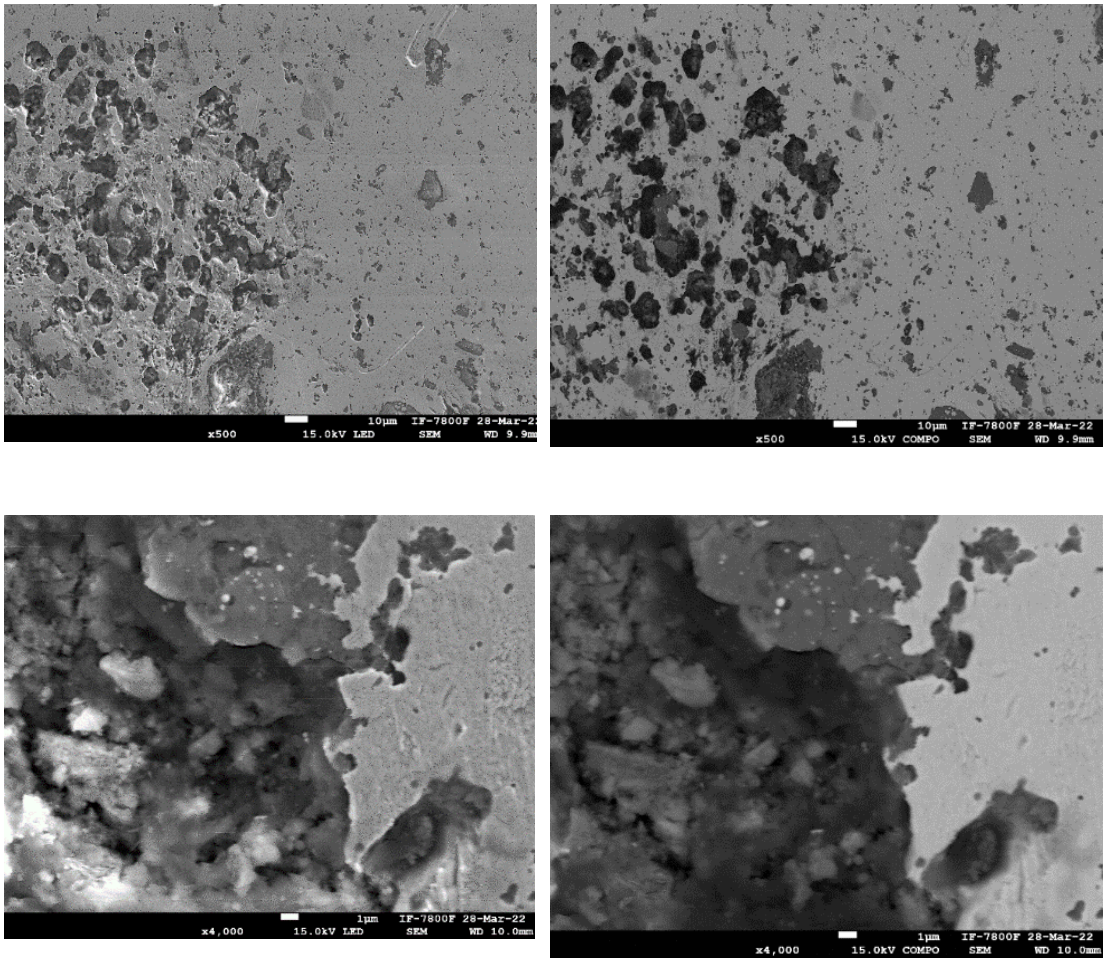
En el proceso de empastillado (ver paso 4 de la parte experimental) el cual es compactación de la muestra adicionando hierro puro podemos observar que este proceso ha conseguido que la matriz sea homogénea tal como se verifica en la imagen de la Figura 4.22.

Imagen superior izquierda (aumento de x500) presenta una distribución de partículas relativamente uniforme. Las partículas parecen ser de tamaño pequeño y están dispersas a lo largo del campo de visión. La superior derecha (aumento de x500) contraste a la imagen superior izquierda, muestra una mayor densidad de partículas en ciertas áreas, las partículas parecen formar conglomerados en algunas regiones. La inferior izquierda (aumento de x4 000) muestra una vista más detallada de la estructura superficial de las partículas. Se observa una mezcla de partículas de diferentes tamaños y formas determinando la NO homogeneidad en algunas partes de la muestra, sugiriendo una posible heterogeneidad a nivel microestructural.

La imagen inferior derecha (aumento de x4 000) resalta la morfología y textura de las partículas con mayor claridad. Algunas partículas parecen tener superficies rugosas y estructuras más complejas.

En particular se observan partículas finas dispersas uniformemente (visible en imágenes x500); conglomerados de partículas (visible en imágenes x500) y estructuras de partículas complejas y rugosas que pueden afectar las propiedades mecánicas de la muestra (visible en imágenes x4 000).

Figura 4. 22 *Imágenes SEM Consolidado Tipo II, aumento de x500 y x4 000*



Comentarios finales, muestra TIPO II Consolidada

Se realizaron varios análisis a la muestra consolidada: se utilizó un equipo EDX-720 de Shimadzu, el cual reveló que la muestra está compuesta principalmente de hierro (96.41%), con pequeñas cantidades de calcio (1.70%), manganeso (1.67%) y cromo (0.22%). Estos elementos contribuyen al enriquecimiento de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión del acero.

Usando difracción de Rayos X (DRX) con el difractómetro Rigaku con ánodo de cobalto, se identificó la presencia predominante de α-Fe, lo que indica alta pureza del hierro en las muestras.

Con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) se realizaron análisis cualitativos y semicuantitativos. Esto permitió obtener imágenes detalladas y analizar la composición elemental con alta precisión e identifacandose elementos con Oxidos.

Se realizaron mediciones con un espectrómetro de transmisión utilizando una fuente de ^{57}Co(Rh). A temperatura ambiente, mostrando un 74% de α-Fe y un 26% de Fe^{3+}, con parámetros hiperfinos constantes para α-Fe y ligeras variaciones para Fe^{3+} a diferentes temperaturas.

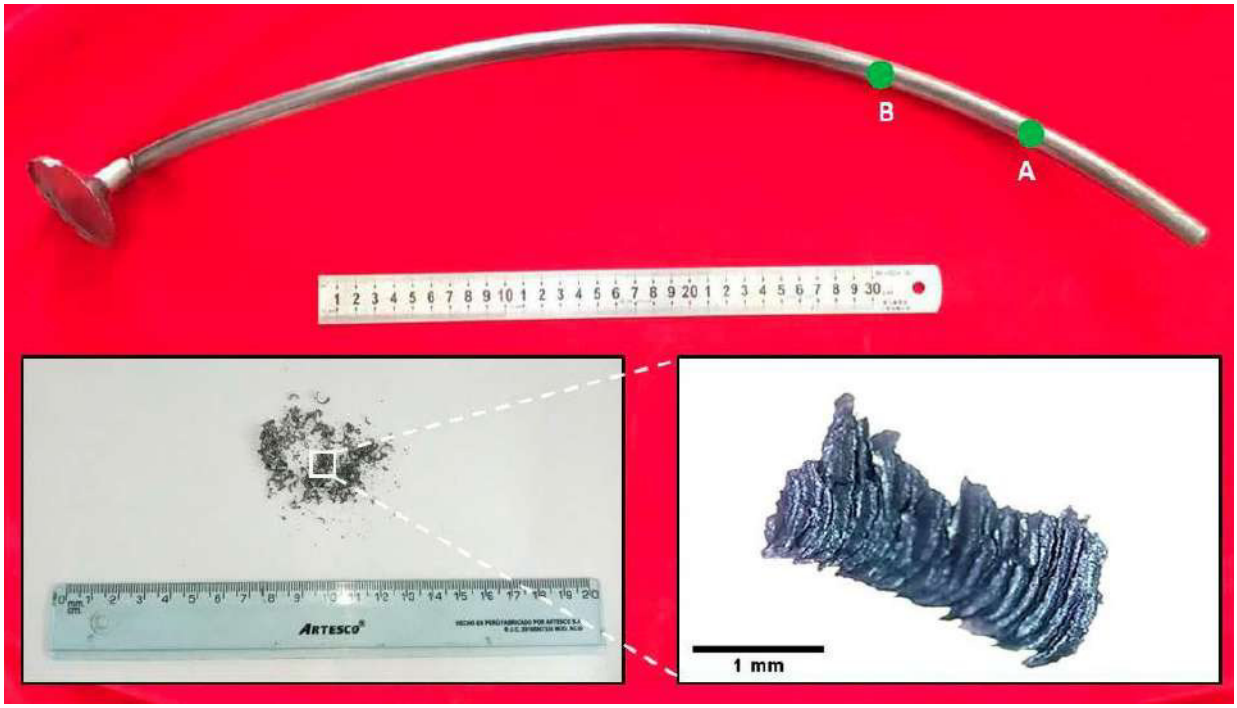
La Espectroscopía de Conversión de Electrones Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente confirmaron la presencia de Fe-α y Fe^{3+}, mostrando coherencia con los resultados de transmisión. Este análisis detallado permitió una evaluación precisa de los sitios cristalinos y campos magnéticos en la muestra.

Estos métodos combinados proporcionan una caracterización exhaustiva de la muestra Tipo II, revelando su alta pureza de hierro y la presencia de elementos que mejoran sus propiedades mecánicas, asegurando su adecuación para aplicaciones estructurales.

4.2.2 Muestra Tipo IV consolidada, análisis estructural

En la Figura 4.23 se muestra la varilla de acero Tipo IV obtenida mediante el reciclaje de escamas oxidadas de palanquilla durante la laminación. La varilla es curvada y su longitud es mayor a 50 cm. Fue elaborada mediante el proceso de extrusión, luego de ser consolidada aplicando altas presiones. Se observa un residuo en forma de disco producto del proceso de extrusión en la parte izquierda de la varilla. La superficie es lisa y brillante, debido a la reflexión de la luz de muchos cristales pequeños a lo largo de la superficie en una misma dirección predominante. La varilla fue cortada en dos puntos diferentes, como lo indican los puntos A y B en la Figura. La distancia entre cada punto es de 6 cm. Se recogieron las virutas generadas por el corte de la varilla para la toma de calibres en los puntos A y B, para analizar las fases presentes empleando rayos X y espectroscopia Mössbauer con el objetivo de identificar y confirmar las fases presentes en la varilla y, adicionalmente, poder medir las propiedades magnéticas. La imagen insertada a la izquierda muestra las virutas obtenidas después de cortar la varilla de acero Tipo IV. Las virutas son pequeñas cortas, rizadas y frágiles, ya que es fácil romperlas. El recuadro de la derecha es la foto de una viruta individual tomada con un microscopio óptico a 40 aumentos. El color oscuro de la viruta es causado por el reflejo de la luz en diferentes direcciones, lo que indica la orientación aleatoria de los componentes cristalinos a pequeños aumentos. La fotografía revela que los bordes de la viruta no son rectos y presentan grietas, probablemente provocadas por vibraciones ocurridas durante el limado de la varilla de acero. Además, la superficie de la viruta no es plana y presenta rugosidad y un relieve predominante. (Villasante Miranda et al., 2021).

Figura 4. 23 *Fotografía de la varilla de acero Tipo IV fabricada a partir de escamas oxidadas de palanquilla. La fotografía de la izquierda muestras las virutas de la varilla de acero Tipo IV. La fotografía de la derecha muestra la viruta de acero Tipo IV observada a través del microscopio óptico a 40 X.*



.

4.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.24 muestra los patrones de difracción de rayos X de las virutas recogidas de los puntos A y B de la varilla de acero reciclada. Ambos patrones de difracción de rayos X muestran dos picos, un pico grande en 2.033 Å y otro pico más pequeño en 1.434 Å, correspondientes a los índices de Miller (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente para *a*-Fe (tarjeta PDF N° 00-006-0696). Además, se calcularon los tamaños de los cristales para los índices (1 1 0) y (2 0 0) del punto A y del punto B, empleando la fórmula de Scherrer; se determinaron dos tamaños de cristal 25,5 y 19 nm para el punto A, respectivamente, y 42,6 y 25,2 nm, para el punto B, respectivamente. Para identificar otras posibles fases presentes se graficaron también en escala logarítmica, donde se revelaron dos picos en 2.153 Å y 1.523 Å para ambos difractogramas, que corresponden a wüstita no estequiométrica (tarjeta PDF N° 00-006-0615). Los índices de Miller para los dos picos de wüstita son (2 0 0) y (2 2 0), respectivamente. Esto significa que la varilla obtenida es homogénea y está compuesta principalmente por *a*-Fe con una menor cantidad de wüstita no estequiométrica.

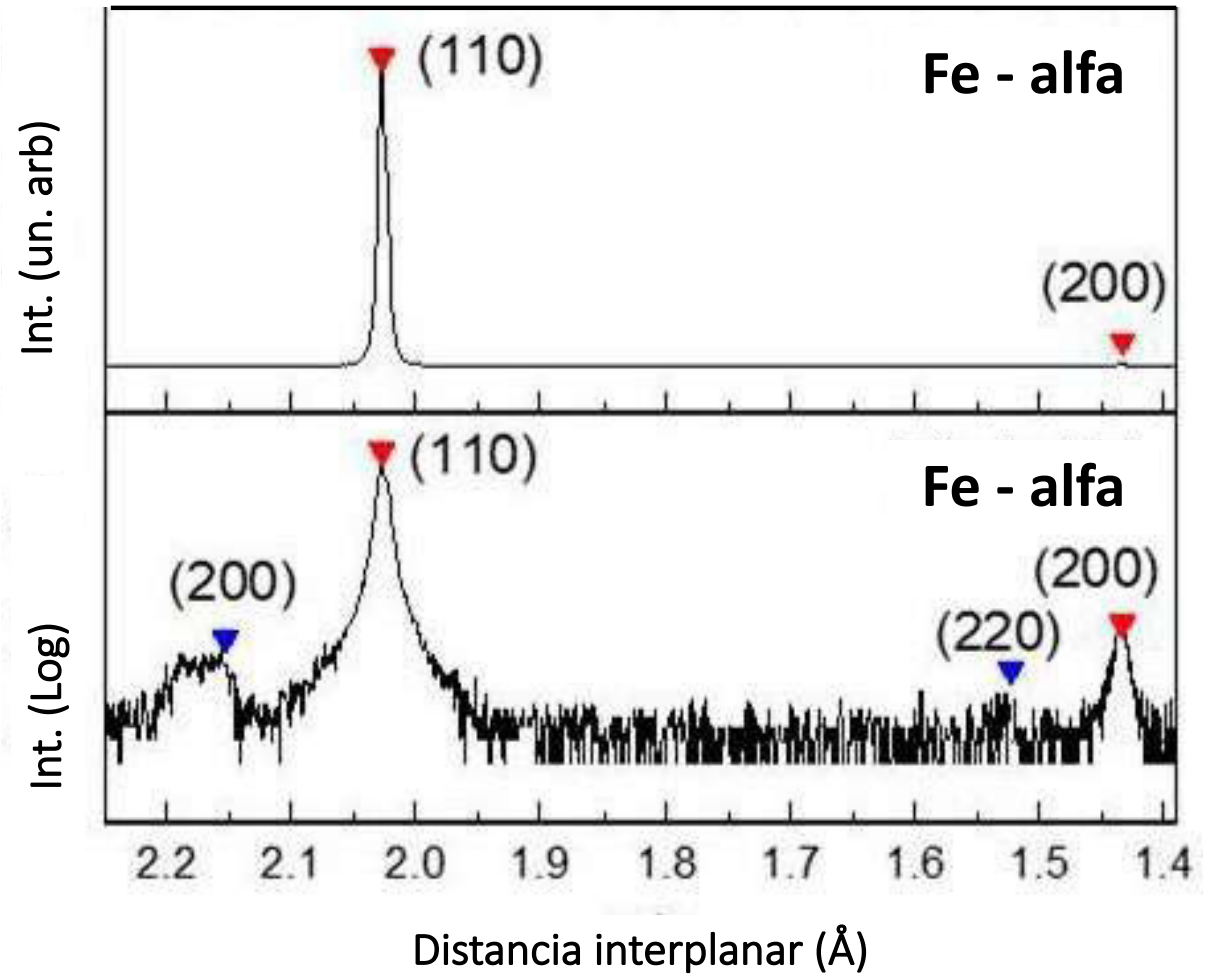
Los patrones de difracción muestran dos picos principales en 2.033 Å y 1.434 Å, correspondientes a los planos cristalinos (1 1 0) y (2 0 0) del α-Fe (hierro alfa), que es la fase principal de la muestra.

En una escala logarítmica, se detectaron dos picos adicionales en 2.153 Å y 1.523 Å, identificados como wüstita no estequiométrica con planos cristalinos (2 0 0) y (2 2 0).

A pesar de la variación en los tamaños de cristal, la muestra es homogénea en términos de composición, compuesta principalmente por α-Fe con una cantidad menor de wüstita no estequiométrica.

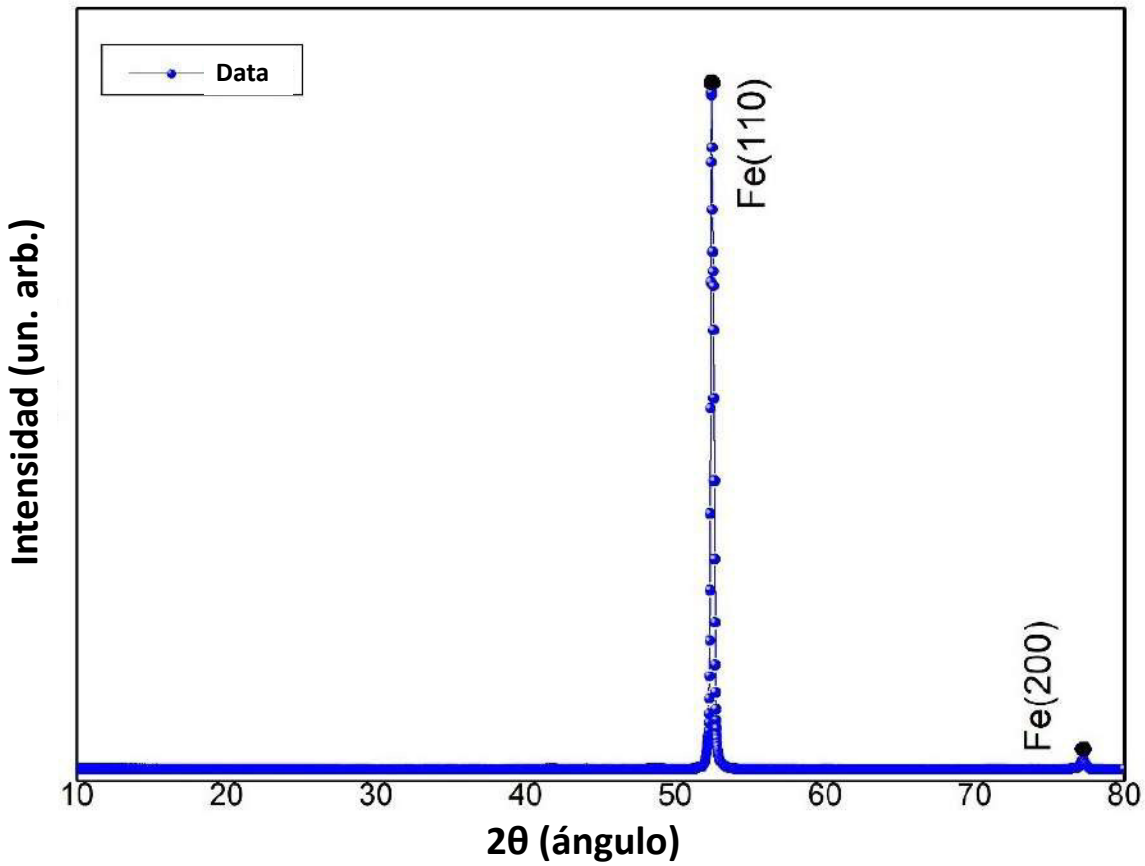
La varilla de acero reciclado tiene una estructura cristalina dominada por hierro alfa, con pequeñas inclusiones de wüstita, lo cual es típico en aceros reciclados y sugiere un proceso de reciclaje efectivo en la homogeneización de fases.

Figura 4. 24 *Patrón de difracción de rayos X de las virutas de la varilla de acero Tipo IV obtenida a partir de escamas oxidadas de palanquilla*



La Figura 4.25 muestra los patrones XRD (obtenido con fuente de Co) de las muestras reducidas. Los difractogramas detectan α-Fe (tarjeta PDF N° 01-087-0721). Lo que nos indica la pureza del elemento obtenido.

Figura 4. 25 *Difractogramas de rayos X de muestra consolidada Tipo II, analizadas en Northeastern University (China)*



4.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

El espectro de Mössbauer, técnica de transmisión, obtenido para la muestra consolidada según la norma A36 fue evaluada a temperatura ambiente y a bajas temperaturas (25K). Como se muestra en la Figura 4.26. Los parámetros ajustados y las áreas subespectrales relativas se dan en la Tabla 4.7. El espectro se ajustó con un sexteto discreto correspondiente a la estructura α-Fe (Gheisari et al., 2013; Elías y Linnett,1969) y un doblete correspondiente a Fe^{3+}. Se ajustaron dos sextetos discretos con valores de Bhf de 33 y 33,7 T correspondientes a la fase de magnetita (Vandenberghe et al., 2000; Doriguetto, 2003). Las áreas relativas están comprendidas entre 98 y 95 %. Todas las fases reveladas por la técnica de Mössbauer están de acuerdo con el resultado de la difracción de rayos X.

Para la estructura α-Fe, a temperatura ambiente, se observó un Bhf de 33 T con un área relativa del 98%. A 25K, el Bhf aumenta ligeramente a 33.7 T con un área relativa del 95 %.

En el caso de Fe^{3+}, a temperatura ambiente, se observó un desplazamiento isomérico (δ) de 0.15 mm/s y una separación cuadrupolar (ΔEQ) de 0.60 mm/s, con un área relativa del 2%. A 25K, el desplazamiento isomérico aumentó a 0.17 mm/s y la separación cuadrupolar a 1.68 mm/s, con un área relativa del 5 %.

En la Tabla 4.8, se aprecia α-Fe a temperatura ambiente mostró un Bhf de 33 T y un área relativa del 97 %. Para Fe^{3+}, el desplazamiento isomérico fue de 0.28 mm/s y la separación cuadrupolar de 0.92 mm/s, con un área relativa del 3 %.

La estructura principal de la muestra es α-Fe, con una alta pureza (áreas relativas de 95-98 %). La presencia de Fe^{3+} sugiere la existencia de pequeñas cantidades de óxidos de hierro.

Las variaciones en los parámetros a diferentes temperaturas indican cambios en las propiedades magnéticas y electrónicas de la muestra.

Los resultados obtenidos de la espectroscopía Mössbauer están en concordancia con los resultados de difracción de rayos X, confirmando la homogeneidad y composición de la muestra reciclada.

Tabla 4. 7 *Parámetros hiperfinos (geometría de transmisión) de muestras de polvo a temperatura ambiente y a 25K de muestra del consolidada Tipo IV según norma A36*

Muestra	Sitio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	Área (%)
	α-Fe	0.0	0.0	33.0	98
RT	Fe3+	0.15	0.60	-	2
25 k	α-Fe	0.10	0.0	33.7	95
	Fe3+	0.17	1.68	-	5

Tabla 4. 8 *Parámetros de superficie de muestra hiperfina (CEMS) a temperatura ambiente para la muestra del consolidado Tipo IV según norma A36*

Sitio	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (Tesla)	Área (%)
α-Fe	0.0	-0.0	33.0	97
Fe3+	0.28	0.92	-	3

4.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer (CEMS)

En la Figura 4.27 se muestra el espectro de conversión de electrones Mössbauer (CEMS). Se presentan a temperatura ambiente, están bien resueltos y confirman lo obtenido por espectroscopia de Transmisión tanto a RT como a 25k. Reafirmando la existencia de Fe-α, así como Fe^{3+}.

En la tabla 4.8 se presentan los resultados obtenidos a través de la espectroscopia Mössbauer de conversión de electrones (CEMS) para muestras consolidadas a temperatura ambiente. La Figura 4.27 muestra el espectro CEMS, que revela dos componentes principales: Fe-α y Fe3+. Los parámetros hiperfinos para estas fases se detallan en la Tabla 4.8, donde se observa que el sitio correspondiente a α-Fe tiene un desplazamiento isomérico (δ) de 0.0 mm/s y un campo hiperfino (Bhf) de 33.0 Tesla, ocupando el 97% del área total. Por otro lado, Fe^{3+} presenta un desplazamiento isomérico de 0.28 mm/s y una cuadrupolaridad (ΔEQ) de 0.92 mm/s, abarcando el 3% del área total.

Los resultados presentados la figura 4.27 son consistentes con las expectativas teóricas y los valores típicos reportados para estos materiales. La combinación de datos experimentales y referencias del proceso Mössbauer CEMS confirma la precisión y validez de los resultados obtenidos.

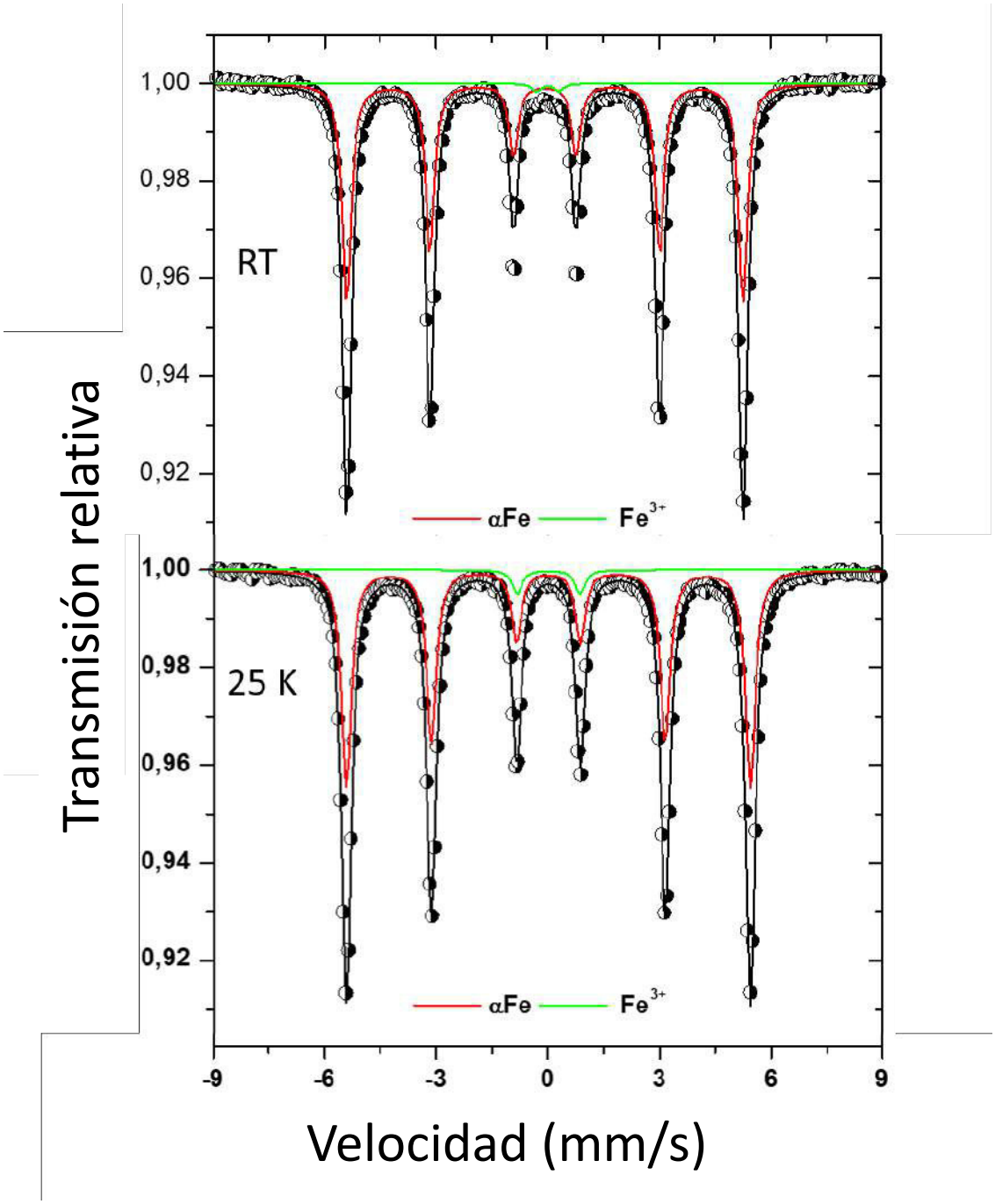
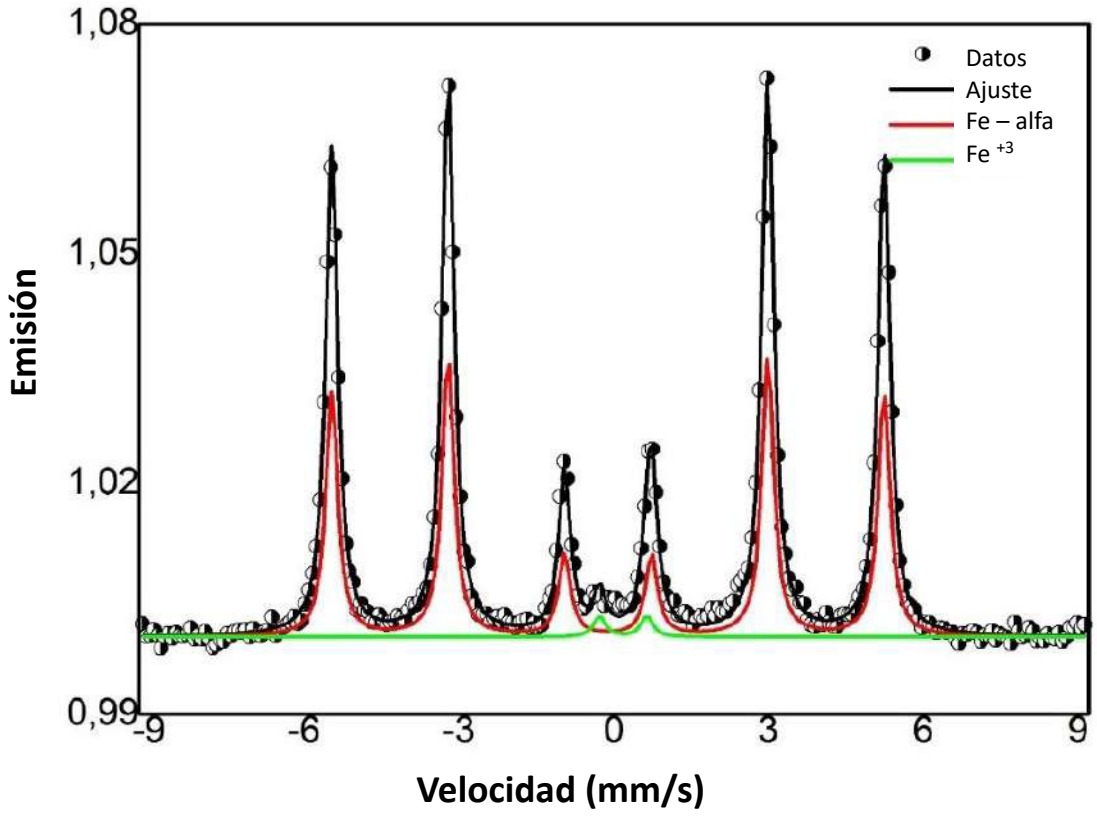


Figura 4. 26 *Espectros de Mössbauer de ^{57}Fe en geometría de transmisión a temperatura ambiente de la serie de muestras del consolidado Tipo IV.*

Figura 4. 27 *Espectros de superficie de ^{57}Fe Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente de muestra del consolidado Tipo IV*



4.2.2.4 SQUID

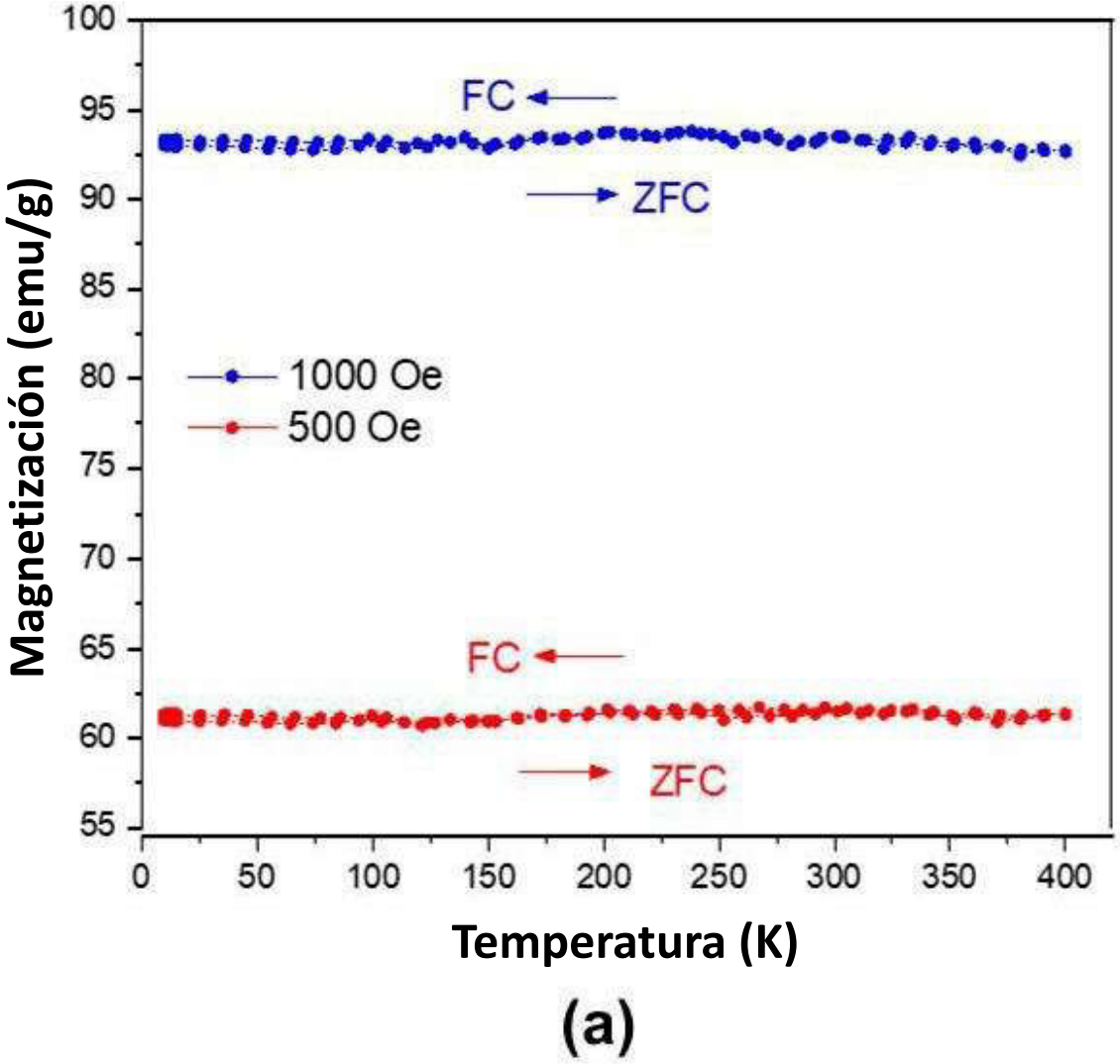
Las curvas de magnetización frente a la temperatura M(T), en el rango de 10 a 400 K y bajo campos aplicados constantes de 500 y 1000 Oe, se presentan en la Figura 4.28 a. En todo este intervalo de temperatura, no se detectan transiciones magnéticas. Las curvas ZFC (Zero Field Cooled) y FC (Field Cooled), que son casi horizontales y superpuestas, sugieren que los dominios ferromagnéticos de α-Fe son responsables de la reversibilidad observada. La transición de la wüstita de antiferromagnética a ferromagnética a aproximadamente 206 K no se manifiesta claramente debido a la prevalencia de α-Fe, que oculta posibles señales adicionales (Cornell y Schwertmann, 2003). No obstante, se anticipa que esta y otras transiciones magnéticas podrían hacerse evidentes con la aplicación de

campos magnéticos externos más débiles, como 10 o 1 Oe. Los valores de magnetización aumentan con la aplicación de campos externos, lo que indica una mayor alineación de espines, característica típica de materiales ferromagnéticos.

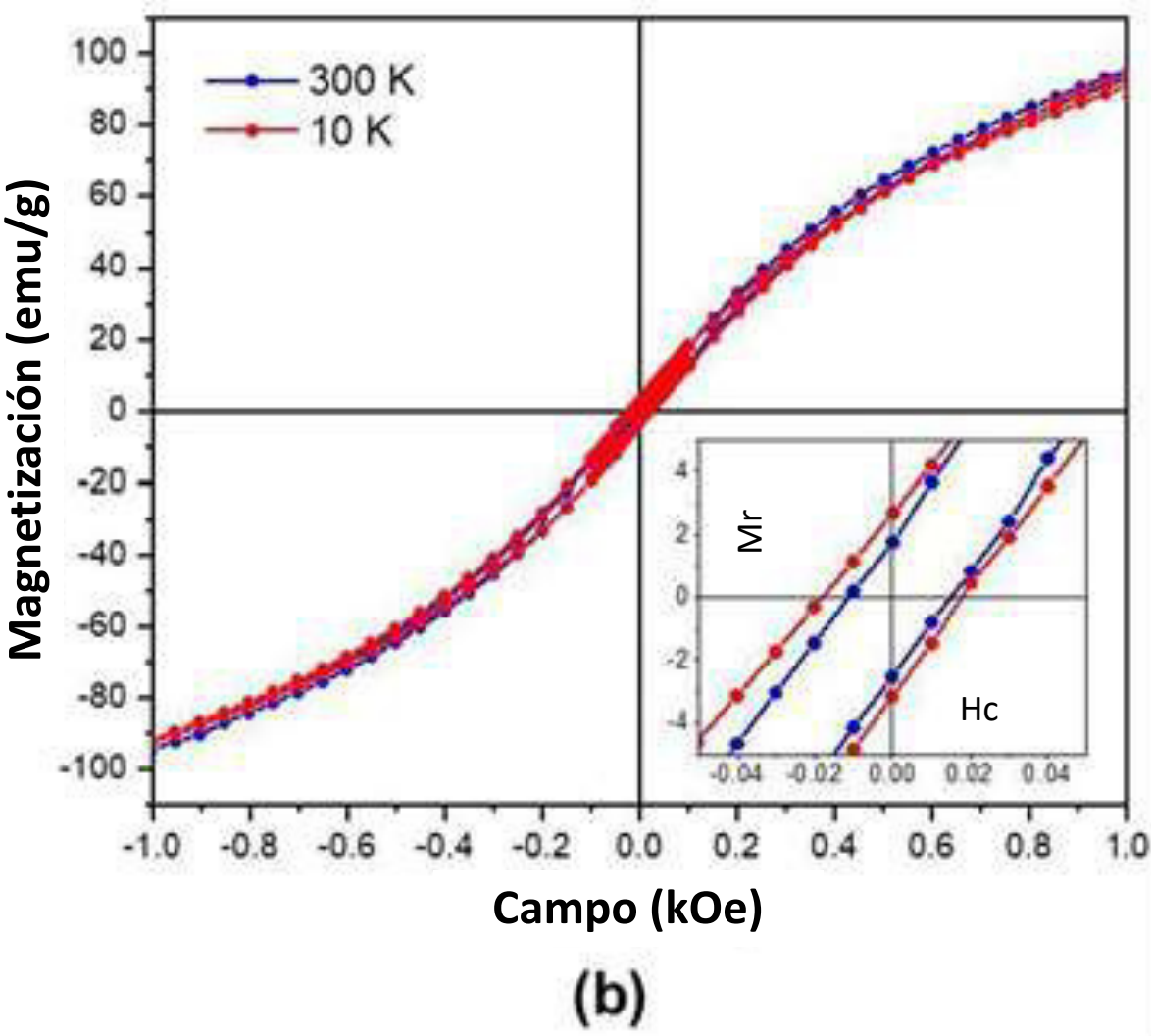
En la Figura 4.28(b) se presentan las curvas de magnetización en función del campo aplicado M(H), medidas en el rango de -1000 a 1000 Oe a temperaturas de 10 K y 300 K. A altos campos, la magnetización alcanza valores similares en ambas temperaturas, lo que confirma el comportamiento ferromagnético del material. Sin embargo, a bajos campos (±40 Oe), como se observa en el gráfico insertado, la magnetización remanente (Mr) presenta valores de aproximadamente ±2.8 emu/g a 10 K y ±2.5 emu/g a 300 K, mientras que el campo coercitivo (Hc) es reducido, características propias de un ferromagnético blando. La presencia de histéresis en estas condiciones sugiere que el acero consolidado Tipo IV exhibe una fácil magnetización y desmagnetización, favoreciendo su aplicación en materiales con baja coercitividad. Para complementar este análisis, se calculó la máxima permeabilidad magnética (μ_r) a partir de los parámetros magnéticos extraídos de los bucles de histéresis a 10 K y 300 K, siguiendo las ecuaciones establecidas por Cullity y Graham (2008).

En resumen, la Figura 4.28 presenta las características magnéticas de las virutas Tipo IV tratadas mediante técnicas de magnetización frente a la temperatura M(T) y magnetización frente al campo M(H). Las curvas M(T) no muestran transiciones magnéticas en el rango de temperatura estudiado, y las curvas ZFC y FC sugieren que la presencia de α-Fe oculta posibles transiciones como la de la wüstita. La aplicación de campos magnéticos externos débiles podría revelar estas transiciones. Las curvas M(H) indican que el acero Tipo IV se comporta como un material ferromagnético blando, con baja coercitividad y remanencia magnética, corroborado por el cálculo de la máxima permeabilidad magnética $\boldsymbol{\mu_r}$. El uso de un dispositivo SQUID para este análisis permite obtener mediciones extremadamente precisas de las propiedades magnéticas, esenciales para estudiar fenómenos magnéticos sutiles en el acero Tipo IV tratado.

Figura 4. 28 *Propiedades magnéticas de las virutas tratadas para obtener norma A36*



(a)



4.2.2.5 EDS Viruta

Para la muestra denominada viruta IV, donde se le adicionaron elementos en su consolidación para obtener A36. Esta muestra fue estudiada en el equipo EDS perteneciente al SEM-7800F donde se encontró óxido de silicio (SiO_2) en proporciones mínima 1.89 % y máxima 8.91 %. Se realizaron diversos EDS en la muestra viruta IV con diferentes aumentos donde se visualizó la muestra a 500nm, 2,5µm y 100µm (ver Figura 4.29 y 4.30). En los resultados se encontró magnesio en forma de óxido de magnesio (MgO), en un porcentaje alrededor del 1 % en todas las muestras estudiadas; también manganeso, en proporción de un 2 % y óxido de aluminio (Al_2O_3) en 4 % en promedio. En el caso de hierro (Fe) para aumento 500 nm (85 %), en el caso de 2.5 µm (72 %) y 10 µm (92 %). También se encontraron diversas impurezas tales como CaF_2, wollastonite ($CaSiO_3$), Ti, CaF_2. En la Tabla 4.14, se han colocado porcentajes en las diversas tomas de EDS para esta muestra.

En la Figura 4.31, EDS de contraste, podemos apreciar la presencia de hierro, así como de otros elementos; a esta Figura 4.32 se le hizo desdoblamiento de los elementos sobre la muestra, la figura 4.33 donde se ha colocado la muestra viruta Tipo IV para 1µm. Se perciben los elementos hierro, carbono, oxigeno, silicio y manganeso.

En el análisis de la muestra denominada viruta IV, se realizaron estudios utilizando el equipo EDS perteneciente al SEM-7800F. Los análisis se llevaron a cabo con diferentes aumentos: 500 nm, 25 µm y 100 µm, permitiendo una evaluación detallada de los elementos presentes en la muestra (ver Figura 4.29)
Los principales componentes encontrados en la muestra viruta IV son:
Óxido de silicio (SiO2), proporción mínima de 1.89 % y máxima de 8.91 %.Óxido de magnesio (MgO), aproximadamente 1 % en todas las muestras. manganeso (Mn), aalrededor del 2 %. Óxido de aluminio (Al_2O_3), ppromedio del 4 %. Hierro (Fe), varió dependiendo del aumento utilizado; 85 % en 500 nm, 72 % en 2.5 µm y 92 % en 10 µm.

Se detectaron iimpurezas iincluyendo CaF_2, wollastonite ($CaSiO_3$), y Ti. Estos resultados se pueden observar detalladamente en la Tabla 4.9 del documento, donde se enumeran los valores máximos y mínimos de los elementos detectados.

Para complementar estos resultados, revisaremos el proceso EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía) en estudios similares de viruta tipo IV, como A36, el cual es una aleación de acero bajo en carbono ampliamente utilizada.

El acero A36 típicamente contiene un porcentaje significativo de hierro (Fe) junto con elementos como carbono, manganeso (Mn), fósforo, azufre, silicio (Si), y trazas de otros elementos. La presencia de estos elementos proporciona una combinación equilibrada de dureza, ductilidad y resistencia a la tracción.

La espectroscopía de dispersión de energía es una técnica analítica utilizada para identificar la composición elemental de materiales sólidos. El proceso implica bombardear una muestra con un haz de electrones, lo que provoca la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes. Estos rayos X se detectan y analizan para determinar las concentraciones de los diferentes elementos.

Estudios previos han demostrado que el acero A36 presenta variaciones en la composición de elementos en función del tratamiento térmico y las condiciones de fabricación. Por ejemplo, la variabilidad en las proporciones de elementos como el

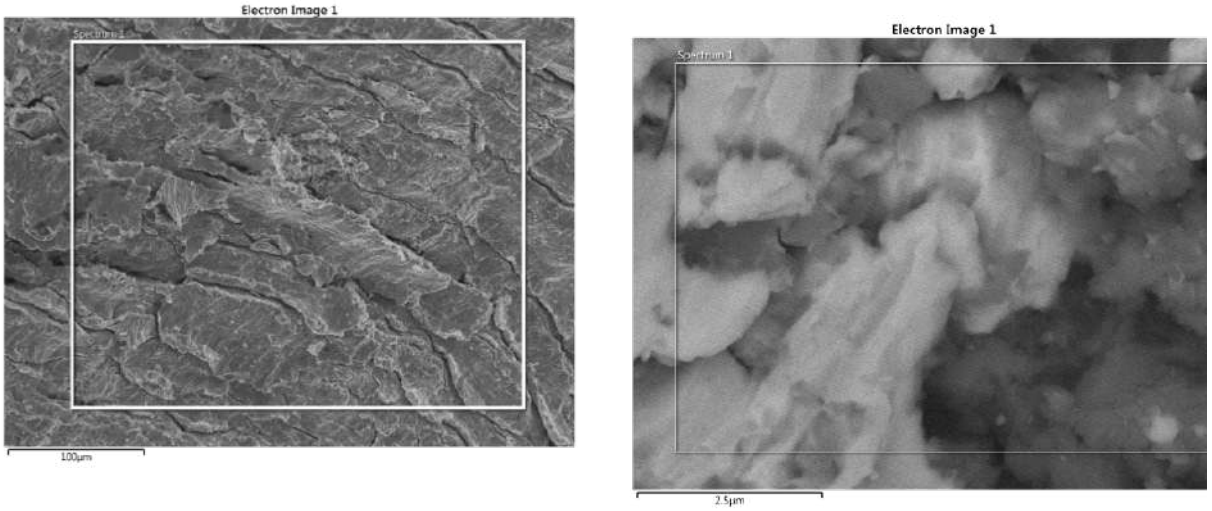
manganeso y el silicio puede afectar significativamente las propiedades mecánicas del material.

En un estudio similar, realizado con virutas de acero consolidado Tipo IV, se encontraron proporciones comparables de hierro, silicio, y manganeso, reafirmando los resultados obtenidos en el análisis EDS del documento.

La detección de impurezas como CaF_2 y Ti es relevante ya que pueden influir en la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas del material. La presencia de óxidos, como el óxido de aluminio (Al_2O_3), también es crucial para la caracterización completa del material, ya que estos pueden formar capas protectoras que afectan la durabilidad del acero.

En resumen, el análisis de la muestra viruta IV mediante EDS ha proporcionado una visión detallada de su composición elemental, destacando la presencia dominante de hierro y las proporciones significativas de otros elementos como el manganeso y el silicio. Estos hallazgos son consistentes con las características conocidas del acero A36, y la comparación con estudios adicionales del proceso EDS refuerza la validez de los resultados obtenidos.

Figura 4. 29 *EDS Viruta Tipo IV con acercamientos de escala 500nm, 2,5µm y 100µm*



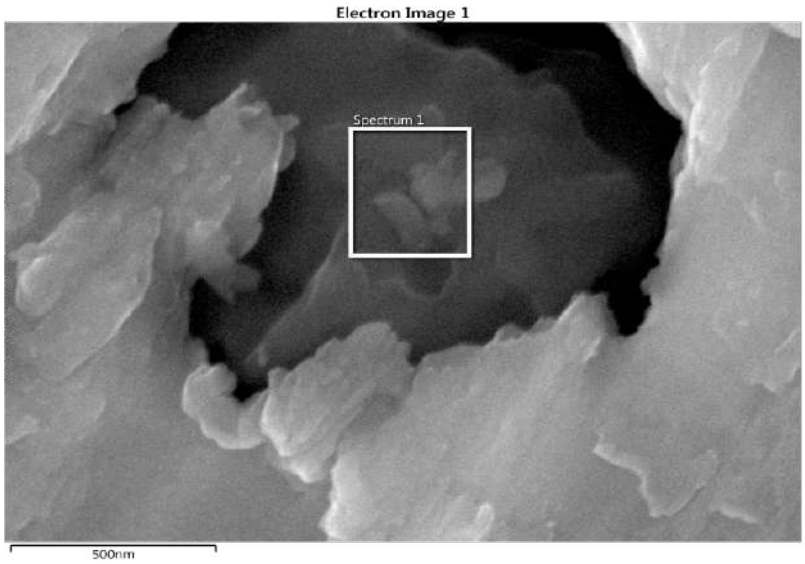


Tabla 4. 9 *Valores máximos y mínimos de elementos en EDS viruta Tipo IV*

Elemento	Peso % (mín)	Peso % (máx)
Fe	71.83	92.08
O	1.89	8.91
Mn	1.81	2.77
Si	1.01	4.14
Al	0.48	4.09
Ca	0.85	6.38
Mg	0.62	1.04
Otros (F, Ti, Cr)	0.83	0.27

Figura 4. 30 *EDS de una nuestra de 100µm de viruta Tipo IV*

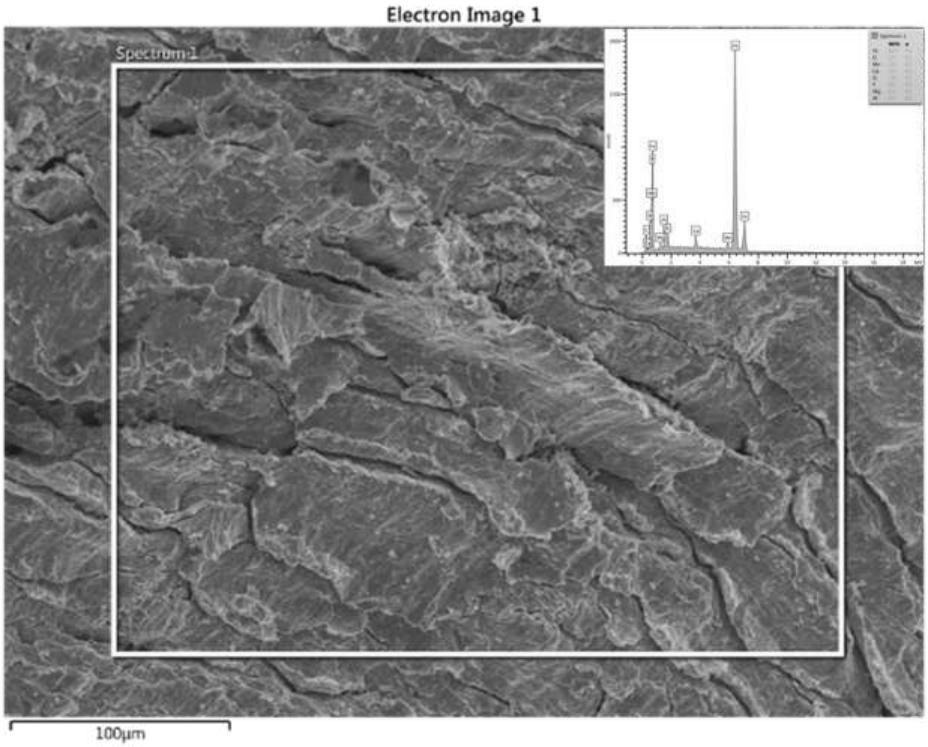
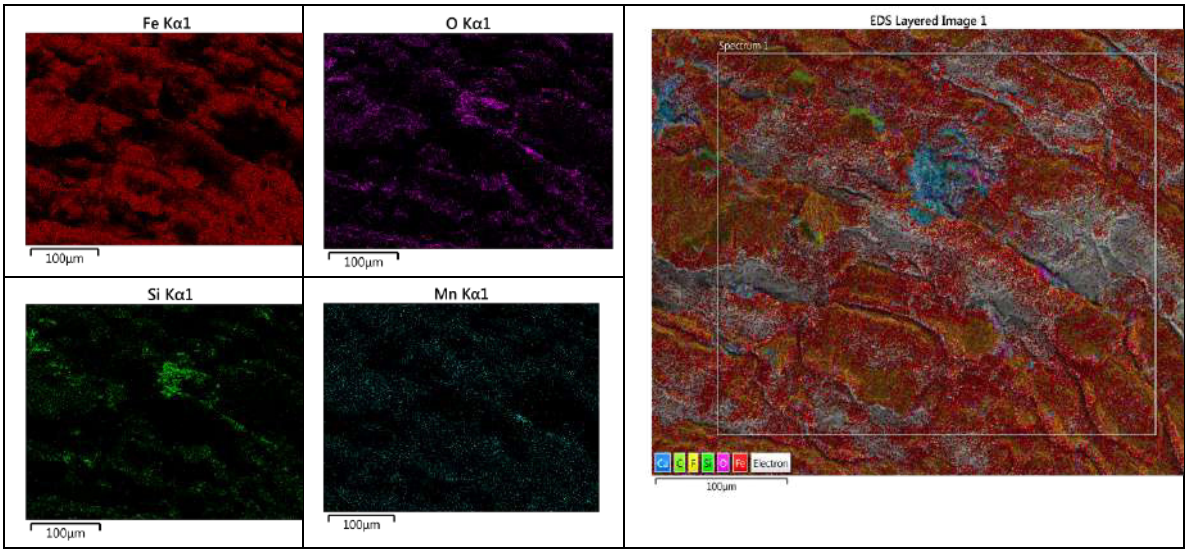


Figura 4. 31 *EDS de contraste de una muestra de 100µm de viruta Tipo IV*



4.2.2.6 EDS

En las imágenes del EDS tomadas en la Universidad Autónoma de México, se observa presencia de óxido de silicio (SiO_2) en gran proporción alrededor del 17 %, en la muestra de 2.5 μm se encontró magnesio (Mg) alrededor en 1 %, la presencia del hierro (Fe) en la muestra de 2.5 μm se verifica Fe en un 64.3 % y para 10 μm se encontró 81.61 % de Fe. En el caso del aluminio sólo se encontró en la muestra de 2.5μm en un porcentaje de 4.17 % en forma de óxido de aluminio (Al_2O_3). También se encontraron impurezas con presencias menores al 1 % tal como flúor (CaF_2), titanio, vanadio, azufre (FeS_2) y Ca en forma de wollastonite ($CaSiO_3$), mostramos en la Figura 4.40 dos aumentos distintos.

La muestra consolidada tipo IV fue evaluada mediante EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía) en la Universidad Autónoma de México. Se tomaron imágenes a diferentes aumentos (2.5 μm y 10 μm), lo que permitió una evaluación detallada de la composición elemental de la muestra.

Los principales componentes encontrados en la muestra consolidada Tipo IV son:

Óxido de silicio (SiO_2), una proporción alta, alrededor del 17%, en la muestra de 2.5 μm.

Magnesio (Mg), alrededor del 1 % en la muestra de 2.5 μm.

Hierro (Fe), 64.3% en la muestra de 2.5 μm y 81.61 % en la muestra de 10 μm.

Óxido de aluminio (Al_2O_3), 4.17 % en la muestra de 2.5 μm.

Impurezas, menores al 1 %, incluyendo flúor (CaF_2), titanio, vanadio, azufre (FeS_2), y calcio en forma de wollastonite ($CaSiO_3$).

Estos resultados se representan en los difractogramas mostrados en la Figura 4.32, donde se puede observar la distribución de los elementos a diferentes aumentos.

Para complementar estos resultados, revisamos estudios adicionales sobre el proceso EDS y la caracterización del acero Tipo IV, una aleación de acero bajo en carbono ampliamente utilizada por su equilibrio entre resistencia, ductilidad y costo. La espectroscopía de dispersión de energía es una técnica de análisis elemental que utiliza un haz de electrones para inducir la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en una muestra. Esta técnica es ideal para identificar y cuantificar elementos en muestras sólidas.

En el caso del acero consolidado Tipo IV, el EDS permite detectar no solo los principales componentes, sino también impurezas y trazas de otros elementos que pueden influir en las propiedades del material.

El estudio realizado por Northeastern University en China, figura 4.33, confirmó la presencia de elementos similares en muestras tratadas de A36, tales como silicio (Si), manganeso (Mn), y hierro (Fe), lo que valida los resultados

La presencia de impurezas como CaF_2, titanio, vanadio, y FeS_2 en porcentajes menores al 1 % es relevante, ya que pueden afectar la microestructura y las propiedades mecánicas del acero.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de silicio (SiO_2) también juegan un papel crucial en la formación de capas protectoras que pueden mejorar la resistencia a la corrosión del material.

Los resultados del EDS para la muestra consolidadas revelan una alta concentración de hierro y óxido de silicio, lo cual es consistente con la composición típica del acero A36. La variabilidad en la proporción de hierro con el aumento es un hallazgo común en estudios de EDS, reflejando la distribución heterogénea de los elementos en la microestructura del material.

Además, la presencia de otros elementos como magnesio y aluminio, aunque en menores proporciones, es importante para entender las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del acero A36. La comparación con estudios adicionales y el análisis de impurezas refuerza la comprensión de cómo estas variables afectan el rendimiento y la aplicación del material en diversas industrias.

Es decir, el análisis EDS de la muestra consolidada Tipo IV proporciona una visión detallada de su composición elemental, confirmando la presencia de componentes clave y revelando impurezas que pueden influir en sus propiedades. Estos resultados son consistentes con estudios adicionales y destacan la importancia de la caracterización precisa para aplicaciones industriales.

Figura 4. 32 *EDS con sus respectivos difractogramas obtenidos en la muestra denominada consolidada viruta Tipo IV* ***a)*** *aumento 2.5 µm y* ***b)*** *aumento 10 µm.*

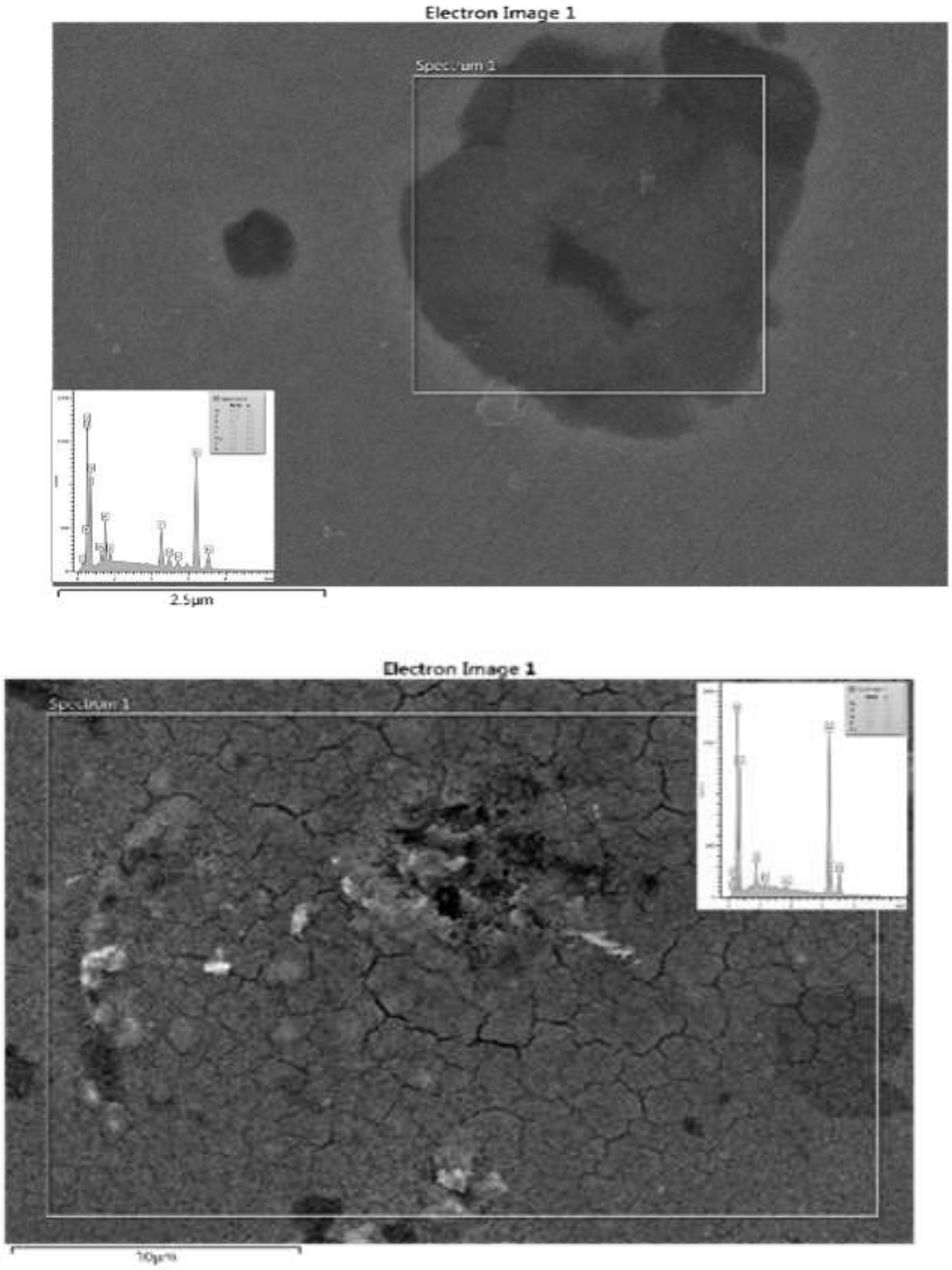
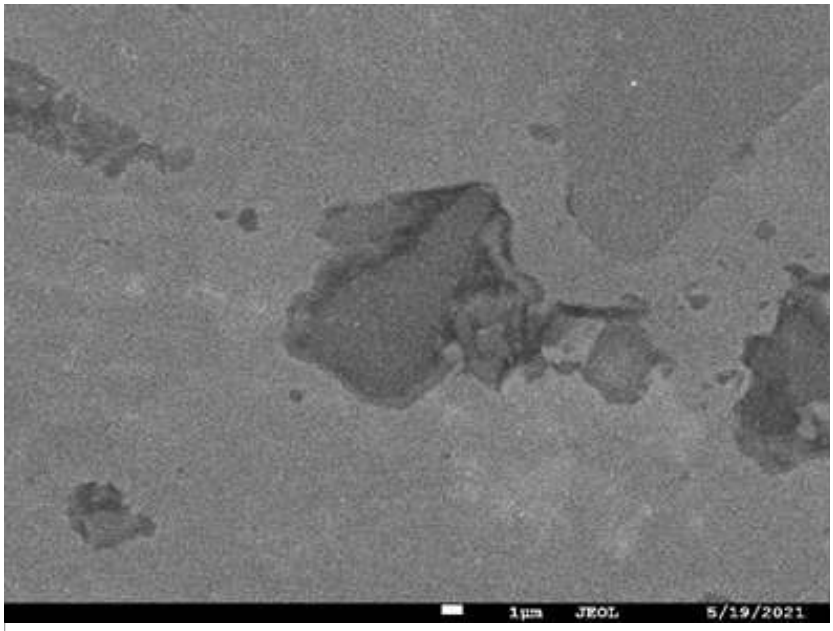


Figura 4. 33 *EDS de 1µm de muestra Tipo IV, tratada en la Universidad Northeastern University en China*



Element	Weight%	Atomic%
C K	2.78	6.23
O K	5.06	8.51
Si K	85.72	82.15
Mn K	1.19	0.58
Fe K	5.25	2.53
Totals	100.00	

4.2.2.7 SEM, Viruta

En la Figura 4.34, se observa que las partículas unidas tienen una forma hexagonal alargada y que presentan un agrietamiento debido a su procedencia del consolidado original. Este agrietamiento se debe a que las muestras fueron extraídas de la pastilla para adaptarlas a la forma necesaria para otros estudios.

En la imagen 4.34 se muestra a las partículas unidas bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de x300, x500 y x20 000. Las partículas tienen una forma hexagonal alargada, característica común en estructuras cristalinas. Sin embargo, también se observa un agrietamiento en estas partículas, lo que se debe a su procedencia del consolidado original.

El agrietamiento se debe a que las muestras fueron extraídas de la pastilla para adaptarlas a la forma necesaria para otros estudios. Esto es común en la preparación de muestras para análisis, donde se requiere que las partículas o materiales estén en una forma específica para ser estudiados. En este caso, el agrietamiento puede ser un resultado de la manipulación física de las partículas durante el proceso de extracción y preparación para el análisis.

La forma hexagonal alargada de las partículas sugiere que pueden estar formadas por una estructura cristalina, donde las partículas están ordenadas en un patrón regular. Esto es consistente con la teoría de que los sólidos pueden tener estructuras cristalinas, donde las partículas están en un patrón ordenado y no pueden moverse libremente entre sí.

La Figura 4.34 describe las características observadas en partículas unidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) con aumentos de x300, x500 y x20,000. A continuación, se presenta un análisis detallado del contenido del texto:

Forma Hexagonal Alargada, las partículas observadas tienen una forma hexagonal alargada, lo cual es típico de las estructuras cristalinas. Este tipo de geometría sugiere un alto grado de orden en la disposición de las partículas, indicando una posible estructura cristalina.

Agrietamiento de las Partículas, las partículas presentan agrietamientos. Estos son atribuidos a la procedencia de las muestras del consolidado original, lo cual implica que las muestras fueron sometidas a manipulación física durante su

extracción y preparación para otros estudios, lo que causó los agrietamientos observados.

Proceso de Preparación de Muestras el agrietamiento es común durante la preparación de muestras para análisis. En este proceso, las partículas o materiales deben adaptarse a formas específicas para ser estudiados, lo que puede provocar daños físicos como agrietamientos.

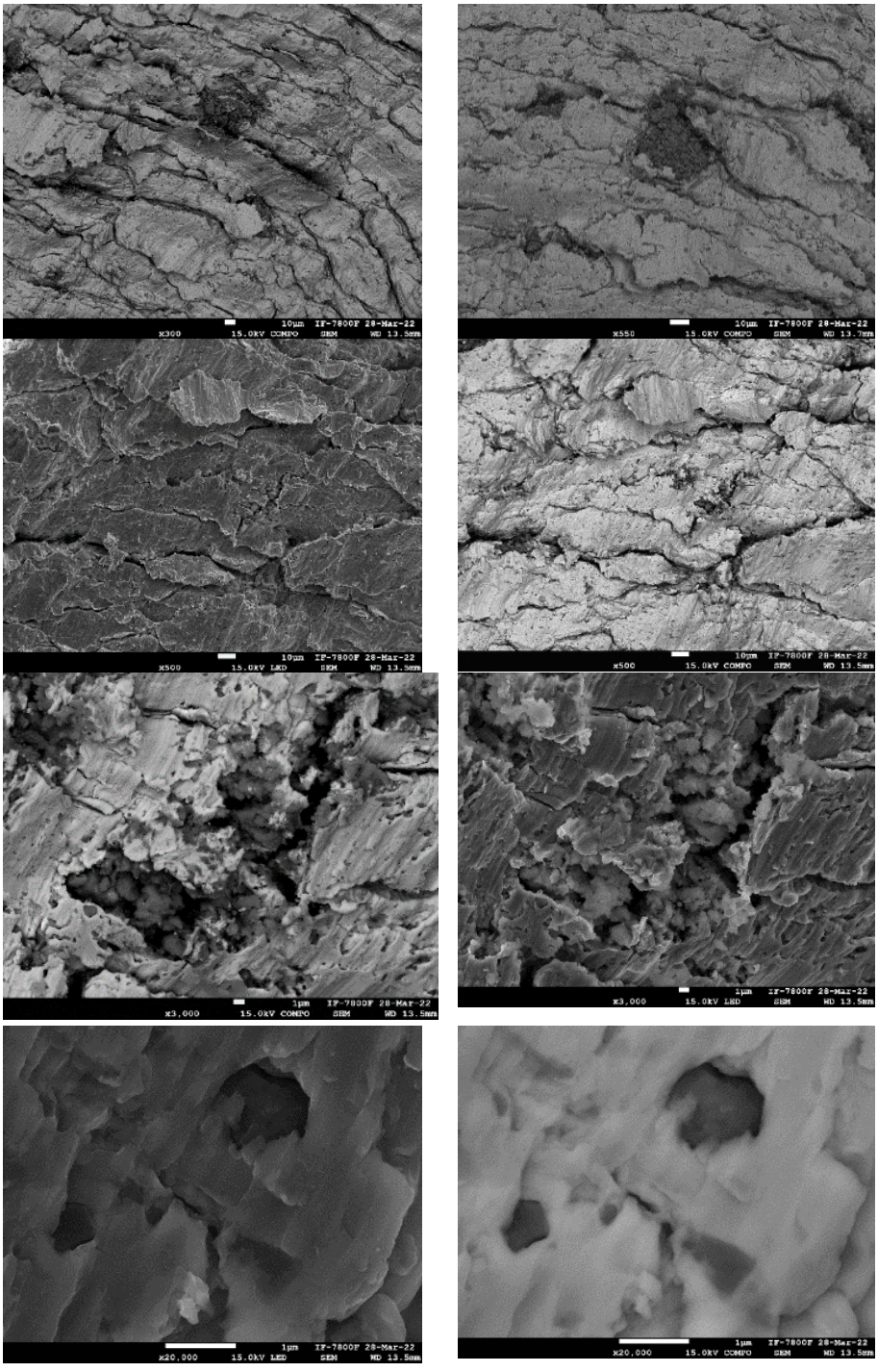
Observaciones bajo el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), las imágenes obtenidas con el SEM permiten observar las partículas a diferentes aumentos, proporcionando detalles precisos sobre su forma y estado superficial. Los agrietamientos y la estructura hexagonal alargada son claramente visibles a estos niveles de aumento.

Con respecto a la teoría de Estructuras Cristalinas, se sabe que la forma hexagonal alargada observada sugiere que las partículas tienen una estructura cristalina. En los sólidos cristalinos, las partículas están ordenadas en un patrón regular y no pueden moverse libremente entre sí, lo que concuerda con las observaciones realizadas.

Es decir, la Figura 4.34 proporciona información detallada sobre la morfología y las características de las partículas observadas, destacando su forma hexagonal alargada y los agrietamientos resultantes de la manipulación durante la preparación de muestras. Estas observaciones son coherentes con la teoría de estructuras cristalinas, confirmando el orden y la regularidad en la disposición de las partículas.

En resumen, la Figura 4.34 muestra partículas unidas con una forma hexagonal alargada y un agrietamiento debido a su procedencia del consolidado original. El agrietamiento se debe a la manipulación física de las partículas durante el proceso de extracción y preparación para el análisis, mientras que la forma hexagonal alargada sugiere una estructura cristalina.

Figura 4. 34 *Imágenes SEM viruta tipo IV, aumento de x300, x500 y x20 000*



4.2.2.8 SEM, aumento de x500, x4 000, x15 000 y x20 000

Visualizando la Figura 4.35 se constata la gran consolidación de los elementos en este proceso, así como la presencia homogénea del hierro. Las figuras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del consolidado tipo IV presentan varios aspectos clave sobre la estructura y características del material:

Consolidación de los Elementos, la Figura 4.35 muestra una alta consolidación de los elementos, lo cual es fundamental para la integridad estructural y la resistencia del material a diferentes tipos de esfuerzos.

Sobre la distribución del hierro, las imágenes indican una distribución homogénea del hierro en el material. Esto es esencial para garantizar propiedades mecánicas uniformes a lo largo de todo el material.

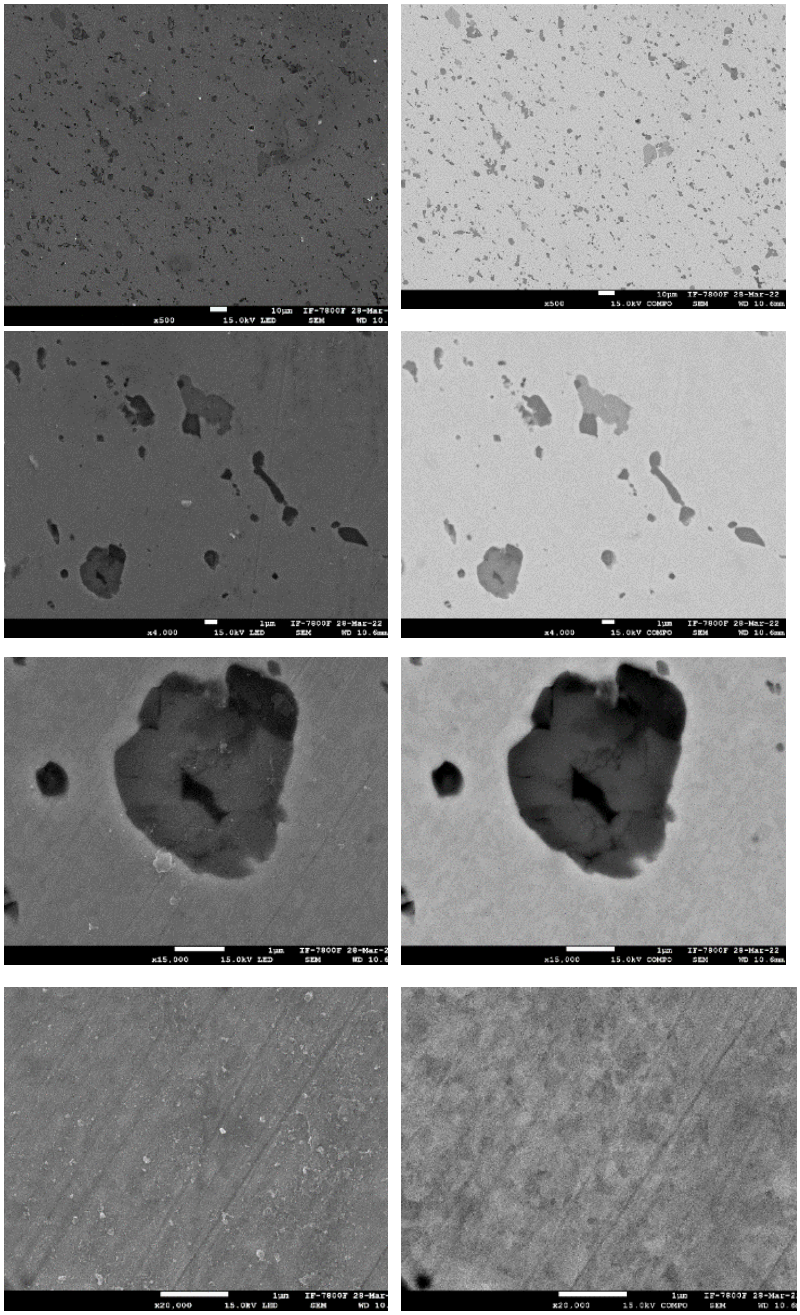
Las imágenes fueron capturadas con aumentos de x500, x4 000, x15 000 y x20 000. Estos distintos niveles de aumento permiten observar tanto la estructura general del material como los detalles finos de su microestructura.

Con respecto a la Estructura Cristalina, la forma hexagonal alargada de las partículas sugiere una estructura cristalina. Esta forma es común en muchas estructuras cristalinas, donde las partículas están ordenadas en un patrón regular.

Se observa agrietamiento en las partículas, el cual se debe a la manipulación física durante el proceso de extracción y preparación de las muestras. Este tipo de daño es común en la preparación de muestras para análisis SEM y puede influir en la apariencia y características observadas. Los agrietamientos observados indican que es crucial optimizar los procedimientos de preparación de muestras para minimizar daños y obtener resultados más precisos.

En resumen, las imágenes SEM del consolidado tipo IV revelan una alta consolidación y distribución homogénea del hierro, una estructura cristalina visible y algunos agrietamientos causados por la preparación de las muestras. Estos resultados son consistentes con los esperados en materiales bien procesados y preparados para análisis detallados.

Figura 4. 35 *Imágenes SEM consolidado Tipo IV, aumento de x500, x4 000, x15 000 y x20 000*



Comentarios finales, muestra TIPO IV consolidada

La difracción de rayos X confirma que la fase de mayor presencia en el consolidado Tipo IV es Fe-α, con un contenido menor de wüstita no estequiométrica.

La espectroscopia de Mössbauer concuerda con la difracción de rayos X identificando las mismas fases y confirmando la presencia de wüstita no estequiométrica. El sexteto encontrado en la espectroscopia de Mössbauer confirma la presencia de Fe-α. Los dos dobletes en la región central del espectro confirman la presencia de wüstita no estequiométrica, como se muestra en el gráfico de difracción de rayos X a escala logarítmica. En las muestras empastilladas evaluadas por DRX se determina un alto contenido de hierro (alpha).

Las medidas magnéticas mostraron un comportamiento ferromagnético debido a la presencia predominante de Fe-α

. Las virutas empleadas son materiales ferromagnéticos blandos debido a la pequeña remanencia y coercitividad. Sin embargo, la transición antiferromagnética a paramagnética de la wüstita no se detectó en las mediciones magnéticas, ya que fue ocultada por la señal ferromagnética de Fe-α.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido nos brindan información sobre la superficie (topografía) de las muestras. En este trabajo se presenta el análisis de dos tipos de muestras Tipo II y IV. Las figuras obtenidas de los consolidados por SEM demuestran una mayor compactación en las muestras Tipo IV, que con las denominadas Tipo II, ambas muestras siguieron el mismo proceso de extrusión.

La existencia del instrumento de espectroscopia de rayos X de energía de dispersión es muy esencial para obtener información, tanto cualitativa y cuantitativa, de cualquier muestra. Por ello, gracias a la evaluación por EDS a las muestras (en viruta y empastillado) denominadas Tipo IV, confirma también presencia de hierro, oxígeno, manganeso y silicio, con un porcentaje promedio como dicta la norma, verificando su presencia homogénea en las imágenes. Adicionalmente se identificaron impurezas, en un 3 %, con elementos como Al_2O_3, CaF_2, titanio, vanadio, FeS_2 y $CaSiO_3$.

Las varillas que se obtienen del reciclaje de escamas oxidadas de palanquilla, muestran características como una superficie lisa y brillante debido a la extrusión bajo alta presión. La microestructura se analiza mediante observaciones microscópicas y difracción de rayos X.

El análisis de DRX muestra picos principales correspondientes a los planos cristalinos (110) y (200) del α-Fe, confirmando que la fase predominante es el hierro alfa. También se detectan picos correspondientes a la wüstita no estequiométrica. El tamaño de los cristales varía entre los puntos A y B, sugiriendo diferencias locales en la microestructura, pero una composición globalmente homogénea.

El análisis por espectroscopía Mössbauer confirma las fases presentes, mostrando la presencia predominante de α-Fe y pequeñas cantidades de Fe3+. Los parámetros magnéticos (Bhf y desplazamiento isomérico) varían con la temperatura, lo que es consistente con la naturaleza de las fases identificadas.

El análisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) revela una composición elemental detallada de las virutas, destacando la presencia de óxidos de silicio y aluminio, manganeso y hierro, además de impurezas como calcio, titanio y vanadio. La variabilidad en las proporciones elementales a diferentes escalas proporciona una comprensión integral de la microestructura.

Un estudio detallado de las propiedades magnéticas y la microestructura de las virutas de acero Tipo IV tratadas, obtenidas mediante diversas técnicas analíticas. A continuación, se realiza un análisis de los principales hallazgos y metodologías descritas en el texto.

Con respecto a las curvas de Magnetización vs Temperatura (M(T)), registradas en el rango de 10 a 400 K bajo campos constantes de 500 y 1000 Oe, no muestran transiciones magnéticas apreciables. Las curvas ZFC (Zero Field Cooled) y FC (Field Cooled) superpuestas indican una reversibilidad en los dominios ferromagnéticos de la fase α-Fe (hierro alfa). Esta falta de transiciones puede atribuirse a la presencia dominante de α-Fe, que oculta posibles señales de otras fases como la wüstita, cuya transición de antiferromagnética a ferromagnética alrededor de 206 K no es visible. Se sugiere que la aplicación de campos más débiles (10 o 1 Oe) podría revelar estas transiciones ocultas. Las curvas M(H) registradas a 300 K en el rango de -1000 a 1000 Oe muestran valores de magnetización similares bajo los campos aplicados. Sin embargo, en pequeños campos (±40 Oe), se observa baja magnetización remanente y un campo coercitivo reducido, lo que indica histéresis y clasifica al consolidado Tipo IV como un material ferromagnético blando. La baja coercitividad y remanencia son características típicas de materiales ferromagnéticos blandos, adecuados para aplicaciones donde se requiere alta permeabilidad magnética y baja pérdida por histéresis. La máxima

permeabilidad magnética (μr) se calcula utilizando los parámetros magnéticos de los bucles obtenidos a 300 y 10 K, siguiendo las ecuaciones estándar (Cullity y Graham, 2008). Este análisis cuantitativo de μr refuerza la caracterización del consolidado Tipo IV como un material ferromagnético blando, con alta permeabilidad y baja coercitividad. El uso del dispositivo SQUID para mediciones magnéticas proporciona alta sensibilidad, permitiendo la detección de pequeños cambios en el campo magnético y facilitando el estudio de fenómenos magnéticos sutiles.

La homogeneidad del acero Tipo IV, confirmada por DRX y Mössbauer, indica un proceso de reciclaje eficaz. La presencia predominante de α-Fe y wüstita no estequiométrica sugiere una estructura cristalina bien definida y propiedades magnéticas coherentes. Las características de las virutas, como la rugosidad y las grietas, reflejan las condiciones mecánicas durante el procesamiento y proporcionan información sobre la microestructura.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran una mayor compactación en las muestras Tipo IV comparadas con las Tipo II, lo que confirma la eficacia del proceso de extrusión utilizado.

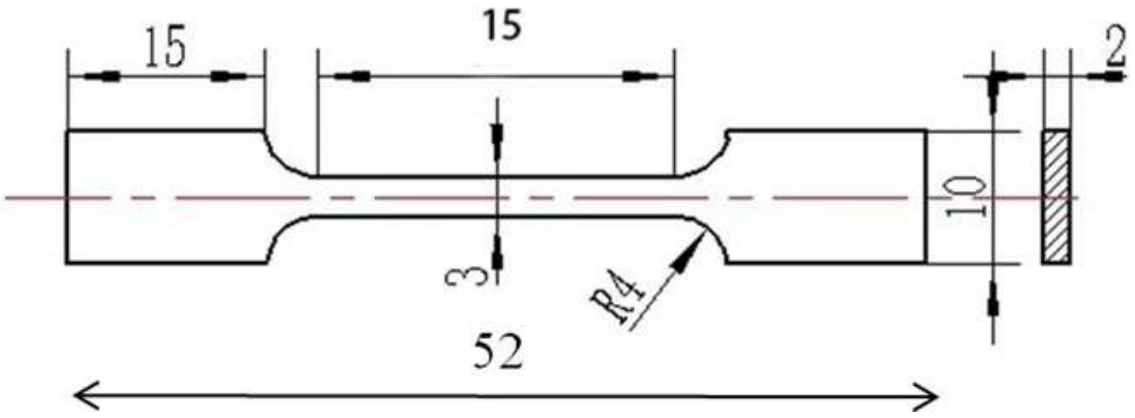
Las medidas magnéticas confirmaron el comportamiento ferromagnético del acero debido a la presencia predominante de Fe-α. Las técnicas analíticas utilizadas, incluyendo DRX, Mössbauer y EDS, proporcionaron una visión detallada de la composición, estructura y propiedades magnéticas del acero Tipo IV tratado. La presencia de impurezas y la variabilidad en las proporciones elementales son consistentes con las propiedades conocidas del acero A36, reforzando la validez de los hallazgos obtenidos.

En resumen, este análisis multidisciplinario revela que el acero Tipo IV tratado muestra propiedades magnéticas y microestructurales coherentes con un material ferromagnético blando, adecuado para diversas aplicaciones industriales.

4.3 Análisis, interpretación y discusión de resultados del análisis mecánico, prueba de tracción

Para la prueba de tracción se emplearon las probetas obtenidas en la toma de calibre explicada en la sección anterior de 52 mm de largo. La Figura 4.36 es el plano con las medidas de la probeta según norma GB para que el ensayo pueda ser replicado.

Figura 4. 36 *Plano de la norma de las medidas para la obtención de probetas en el equipo de tracción*



La prueba de tracción fue realizada en una máquina de tracción Shumadzu. Las probetas fueron pulidas, antes de la prueba, usando papel lija. La velocidad a la que se realizó la prueba de tracción fue de 0.5 mm por minuto hasta que, finalmente, sufrieron fractura. La Figura 4.37 muestra la máquina de tracción empleada.

Las probetas, luego de las pruebas de tracción, fueron recuperadas para su registro. La Figura 4.38 muestra una de las probetas empleadas en la prueba de tracción.

Como parte del proyecto de investigación se desarrolló otro acero de tipo A615, el cual es materia para otro estudio. Los resultados obtenidos de la prueba de tracción han sido empleados para la elaboración de la curva de Tensión - Deformación mostrada en la Figura 4.39, se decidió comparar la curva del consolidado Tipo IV con la del obtenido Tipo II para observar las diferencias en las propiedades mecánicas que pueden sufrir dos aceros de diferente composición que fueron desarrollados por el mismo método de fabricación.

Figura 4. 37 *Máquina de tracción Shumadzu empleada para la prueba de tracción*



Figura 4. 38 *Probeta de la varilla de acero del consolidado Tipo IV empleada en la prueba de tracción*

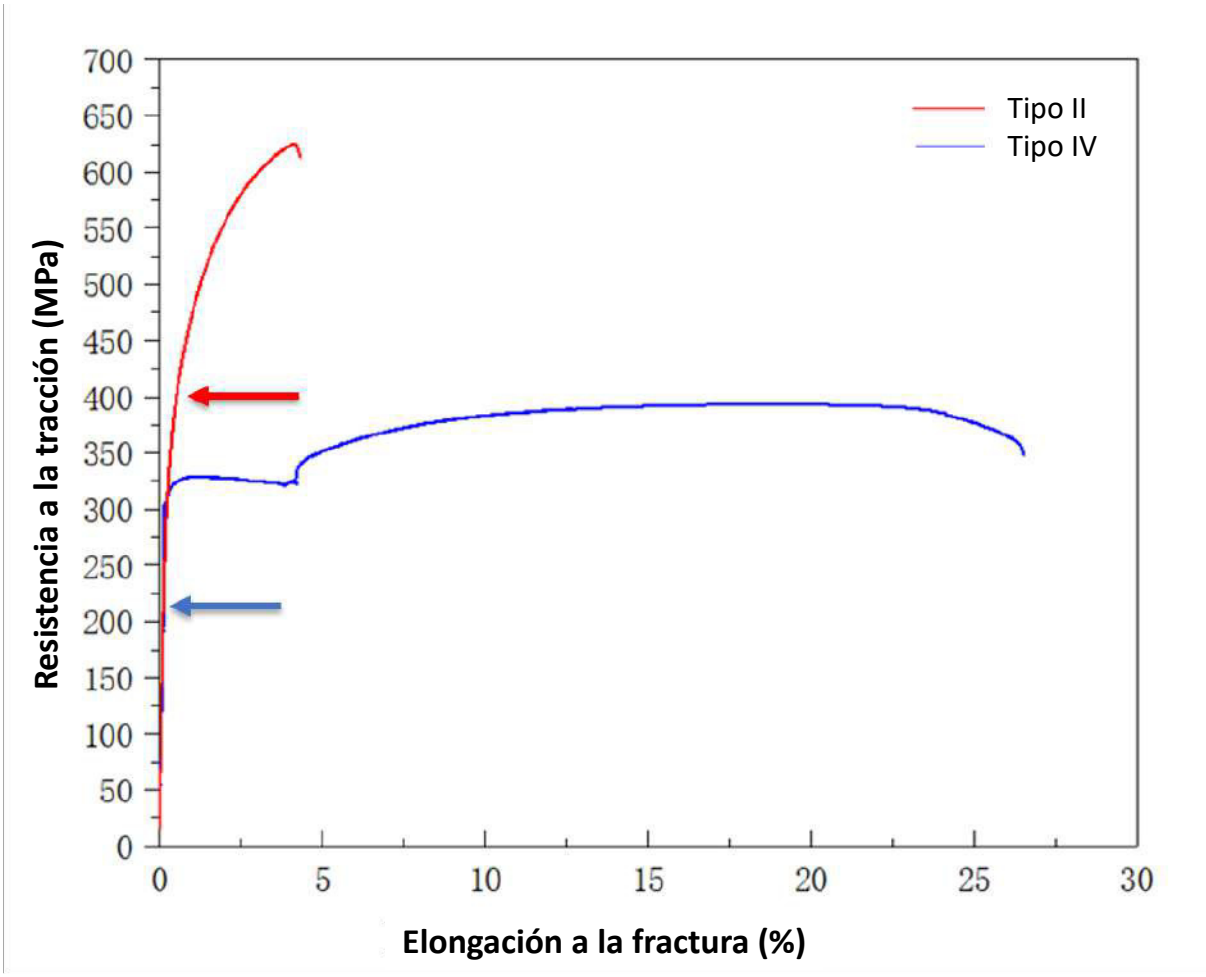


4.3.1 Tipo II

Se puede observar (tabla 4.10) que el límite elástico de la probeta es 405 MPa, la resistencia a la tracción ensayada es 624 MPa, mientras que el porcentaje de elongación sólo alcanza el 3.8 %

De la curva obtenida (figura 4.39) se puede apreciar la zona de fluencia del acero consolidado Tipo IV bien definida y un rango plástico considerable, lo que indica que el acero estudiado es dúctil y soporta el esfuerzo aplicado.

Figura 4. 39 *Curvas tensión deformación de la varilla de acero consolidado Tipo IV fabricada a partir de escamas oxidadas de palanquilla*



4.3.2 Tipo IV

Los datos presentados en la Tabla 4.11 revelan que la barra de acero Tipo IV, fabricada a partir de escamas de palanquillas, cumple con lo requerido por la norma técnica.

El comportamiento de la muestra Tipo II en el ensayo de tracción, Tabla 4.10, obtuvo una curva tensión-deformación de ingeniería, se observó que el acero obtenido de la conformación tiene poca ductilidad debido a la gran presencia de la segunda fase compuesta por Fe-α. El acero A615 tiene aplicación estructural, sin embargo, debido a su particular procesamiento presenta menor ductilidad y se recomienda su uso en estructuras de refuerzo.

Los valores del ensayo de tracción, para la muestra Tipo IV, corresponden con los valores exigidos con la norma técnica por lo que es factible la fabricación del acero A36 por este método; sin embargo, es necesario mayores pruebas por lo que se recomienda que el acero Tipo IV elaborado por el método tratado se emplee en construcciones ligeras. Por otro lado, La varilla de acero Tipo IV, procedente de las escamas oxidadas de palanquillas laminadas, presenta propiedades interesantes para ser utilizada en diferentes aplicaciones.

Para la prueba de tracción, se emplearon probetas de 52 mm de largo, elaboradas según las normas GB, y se utilizó una máquina de tracción Shumadzu.

Las probetas fueron pulidas antes de la prueba y se aplicó una velocidad de tracción de 0.5 mm por minuto hasta la fractura.

Resultados para consolidado Tipo IV para la obtención del Acero A36, mostraron las siguientes propiedades mecánicas límite elástico 405 MPa, resistencia a la tracción: 624 MPa y elongación 3.8%

La curva tensión-deformación del acero Tipo IV, figura 4.39, indicó una zona de fluencia bien definida y un rango plástico considerable, lo que sugiere que el acero es dúctil y capaz de soportar esfuerzos aplicados. La comparación con el estándar chino GB confirmó que el acero Tipo IV fabricado cumple con las especificaciones requeridas, aunque se recomendó su uso en construcciones ligeras debido a su limitada ductilidad.

La Tabla 4.11 en el documento compara las propiedades mecánicas del acero Tipo IV fabricado a partir de escamas oxidadas de palanquilla con los requisitos normativos verificándose, que se cumple la norma para este elemento reciclado.

Estos resultados demuestran que el acero Tipo IV fabricado cumple con las propiedades mecánicas exigidas por la norma, lo que valida su proceso de fabricación a partir de escamas oxidadas.

La prueba también señaló que la muestra de acero consolidado Tipo II mostró menor ductilidad debido a la alta presencia de Fe-α en su microestructura. Aunque el acero A615 presenta aplicaciones estructurales, su particular procesamiento resulta en una menor ductilidad.

El análisis concluye que el acero Tipo IV reciclado y fabricado mediante el método descrito es adecuado para su uso en aplicaciones que requieren propiedades mecánicas específicas, cumpliendo con los estándares técnicos pertinentes. Sin embargo, debido a su ductilidad limitada, se recomienda su uso principalmente en construcciones ligeras.

La prueba de tracción ha proporcionado datos cruciales que confirman la viabilidad del uso del acero Tipo IV reciclado en aplicaciones específicas, destacando la importancia de la validación contra estándares técnicos para asegurar la calidad y desempeño del material en su aplicación final.

El gráfico 4.39, muestra las curvas de esfuerzo-deformación gracias a la prueba de tracción de dos tipos de acero consolidados: Tipo II y Tipo IV. A continuación, se presenta un análisis de la gráfica, considerando que se ha buscado obtener aceros con características similares a la norma A36 y A615. Descripción de las Curvas:

1. Grafica obtenida de la curva de tracción a la muestra TIPO II (Curva Roja): Límite elástico (aproximado) de 405 MPa. Punto máximo de esfuerzo (resistencia máxima), se obtuvo alrededor de 624 MPa. Deformación en el límite elástico, cercano del 0.5% con una deformación máxima del 3.8%. Con un comportamiento post-máximo, donde se verifica que desciende rápidamente después de alcanzar el esfuerzo máximo, lo que indica una falla frágil.

2. Para la curva de la muestra consolidada desde escoria TIPO IV (Curva Azul) se obtuvo un límite elástico (aproximado) de 236 MPa, con punto máximo de esfuerzo (resistencia máxima) cercano a 493 MPa. Deformación en el límite elástico cercano a 0.15%. Con deformación máxima alrededor del 27%. Se verificó un comportamiento post-máximo plástico significativo después de alcanzar el esfuerzo máximo, lo que indica una buena ductilidad.

Si verificamos la norma de aceros A36, esta generalmente se refiere a un acero estructural con un límite elástico alrededor de los 235 MPa y una resistencia a la tracción de aproximadamente 370-500 MPa. Se espera una buena ductilidad. Comparando con las curvas, el acero TIPO IV es más cercano en términos de límite elástico y resistencia a la tracción, aunque la ductilidad de TIPO IV parece ser significativamente mayor que la esperada para A36.

La norma A615, se refiere a un acero de mayor resistencia con un límite elástico y resistencia a la tracción más altos, normalmente con un límite elástico alrededor de 335 MPa y una resistencia a la tracción de 400-500 MPa. Comparando con las curvas, el acero TIPO II tiene características más cercanas a A615 en términos de límite elástico y resistencia a la tracción. Sin embargo, la falla rápida después del esfuerzo máximo sugiere que puede ser más frágil que el A615 esperado. La curva de tensión-deformación muestra un comportamiento frágil, con un rápido descenso después del esfuerzo máximo. Aunque tiene alta resistencia a la tracción, su baja ductilidad lo hace menos adecuado para aplicaciones que requieren buena capacidad de deformación antes de la fractura.

Es necesario comparar los resultados alcanzados con un estándar el cual permita conocer que el acero consolidado Tipo IV cumpla con la especificación requerida. Los resultados fueron comparados con el estándar, se muestra en las Tabla 4.10 y Tabla 4.11.

El consolidado TIPO II, parece tener una alta resistencia a la tracción, pero baja ductilidad, lo cual podría ser problemático para aplicaciones que requieren una buena capacidad de deformación antes de la fractura.

La pieza consolidada a partir de escoria, denominada Tipo IV, tiene una resistencia a la tracción y un límite elástico menores, pero muestra una excelente ductilidad, haciéndolo adecuado para aplicaciones donde la capacidad de deformación es crítica, como lo menciona Güillín Navarro (2022), donde menciona la importancia de la curva de tensión-deformación muestra una zona de fluencia, indicando buena ductilidad. Las muestras del presente trabajo cumplen con las especificaciones de la norma para A36, siendo adecuado para construcciones ligeras debido a su buena capacidad de deformación.

En resumen, para aplicaciones que requieren características similares a A36, el acero TIPO IV sería una mejor opción debido a su ductilidad. Para

aplicaciones que requieren las características de A615, TIPO II sería más adecuado en términos de resistencia, pero su fragilidad debe ser considerada.

Comentarios finales del análisis mecánico, prueba de tracción

Los resultados de pruebas de tracción realizadas sobre diferentes tipos de aceros, comparando las propiedades mecánicas de los aceros A36 y A615 con muestras obtenidas a partir de diferentes procesos de fabricación. A continuación, se presenta un resumen detallado y un análisis de los resultados obtenidos.

El proceso de Prueba, usó probetas de 52 mm de largo fueron elaboradas según las normas GB. En una Máquina de tracción Shumadzu. Con probetas pulidas antes de la prueba usando papel lija y velocidad de tracción de 0.5 mm por minuto hasta la fractura.

Comparación con Estándares

La norma A36, generalmente espera un límite elástico de 235 MPa y una resistencia a la tracción de 370-500 MPa con buena ductilidad (elongación ≥26%). La muestra Tipo IV cumple con estas especificaciones. La probeta Tipo IV, es adecuada para aplicaciones donde la ductilidad es crítica. Su alta elongación y buen comportamiento plástico la hacen apta para construcciones ligeras y estructuras que requieren capacidad de deformación. Estas piezas obtenidas, se pueden utilizar en construcciones ligeras y aplicaciones que requieren buena ductilidad.

Con respecto a la norma A365, se espera un límite elástico de 335 MPa y una resistencia a la tracción de 490 MPa con una elongación del 16%. La muestra Tipo II muestra mayor resistencia, pero menor ductilidad, no cumpliendo con la elongación esperada. La probeta Tipo II (A615), su alta resistencia a la tracción es adecuada para aplicaciones que requieren materiales con alta capacidad de carga, pero su fragilidad puede ser una limitación. Se recomienda para estructuras de refuerzo donde la ductilidad no sea un factor crítico. Con estas piezas obtenidas se recomienda considerar para aplicaciones estructurales donde se requiere alta resistencia, pero evaluando cuidadosamente la capacidad de deformación necesaria para evitar problemas de fragilidad.

Este análisis confirma que los métodos de fabricación empleados producen aceros que cumplen con las normas técnicas, aunque las aplicaciones deben ser

seleccionadas cuidadosamente para aprovechar las propiedades específicas de cada tipo de acero.

Tabla 4. 10 *Comparación de los resultados del ensayo de tracción entre el Estándar A615 vs Tipo II consolidada*

	Limite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)
Norma	335	490	16
Varilla de acero A615 fabricada a partir escoria negra	405	624	3.8

Tabla 4. 11 *Comparación de propiedades mecánicas de la varilla de acero A36 vs Tipo IV consolidada*

Acero	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)
Norma	235	370-500	≥26
Varilla de acero Tipo IV fabricada apartir de escamas oxidadas de palanquilla	236	393	27.4

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES y PERSPECTIVAS FUTURAS

CONCLUSIONES
CENTRAL

Se logró desarrollar y aplicar técnicas avanzadas de manufactura para el reciclaje de escoria siderúrgica, evaluando cómo la variabilidad en su composición química influye en la consistencia y calidad del acero producido. Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de este método permite la obtención de piezas metálicas de acero con características mecánicas y estructurales comparables a las de los materiales convencionales.

PRIMERA

Se consolidaron piezas metálicas de acero a partir de escoria siderúrgica, utilizando un proceso de reducción y consolidación basado en técnicas de manufactura avanzada. Este proceso, que incluyó molienda, reducción, inclusión de elementos y compactación/extrusión, permitió obtener materiales con una microestructura homogénea y un alto grado de pureza.

SEGUNDA

La caracterización estructural de las piezas metálicas obtenidas mediante difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer reveló que el Fe-α es la fase predominante, con una presencia del 98 % de Fe-α y un 2 % de Fe^{3+}, lo que indica una adecuada transformación de los óxidos de hierro. Asimismo, el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) identificó la presencia de Si, Mn y C, confirmando la composición del material y su relación con la norma ASTM A36.

TERCERA

Las pruebas mecánicas realizadas a las piezas consolidadas mostraron un límite elástico de 236 MPa, un esfuerzo máximo de aproximadamente 493 MPa y una deformación máxima del 27 %, cumpliendo con los estándares internacionales de construcción. Además, el material presentó un comportamiento plástico post-máximo notable, lo que sugiere una buena ductilidad y resistencia mecánica.

CUARTA

El proceso desarrollado optimiza la reutilización de la escoria siderúrgica, asegurando la transformación efectiva de los residuos en productos metálicos de

alta calidad. Se estableció un método eficiente de reducción y consolidación, logrando un acero que cumple con la norma ASTM A36.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Exploración de nuevos subproductos siderúrgicos para su reciclaje

El presente estudio ha demostrado la viabilidad del reciclaje de escoria siderúrgica, sin embargo, es necesario ampliar la investigación hacia otros subproductos industriales con menor contenido de hierro, como los polvos rojos del horno eléctrico, la escoria desmetalizada y los residuos del horno cuchara. Estos materiales presentan desafíos adicionales en su tratamiento, pero su aprovechamiento podría contribuir a una mayor eficiencia en la gestión de residuos siderúrgicos y a la optimización de procesos metalúrgicos sostenibles.

Optimización del proceso de reducción y consolidación de acero reciclado

Si bien el proceso desarrollado ha demostrado ser efectivo, futuras investigaciones podrían centrarse en mejorar su eficiencia mediante la optimización de parámetros termodinámicos y cinéticos. Se propone analizar el efecto de diferentes temperaturas, atmósferas de reducción y tiempos de sinterización en la microestructura y propiedades mecánicas del acero reciclado.

Evaluación de la estabilidad estructural y comportamiento magnético del material en diferentes condiciones

Para consolidar el conocimiento sobre el acero reciclado, es necesario evaluar su estabilidad estructural a largo plazo y su comportamiento magnético bajo diferentes condiciones ambientales. Se sugiere realizar pruebas de resistencia a la corrosión, variaciones térmicas y cargas mecánicas cíclicas, así como estudios sobre la influencia de la composición química en sus propiedades magnéticas.

Aplicación del proceso en una escala industrial y validación en entornos reales

Para garantizar la viabilidad del método de reciclaje propuesto, es necesario trasladarlo a una escala industrial y validar su eficiencia en condiciones de producción reales. Esto implica pruebas en colaboración con plantas siderúrgicas,

donde se pueda evaluar la adaptabilidad del proceso a diferentes composiciones de escoria y condiciones operativas.

Desarrollo de una patente para la protección y transferencia tecnológica del proceso

Los resultados obtenidos en esta investigación sugieren que el método de reciclaje y consolidación de acero a partir de escorias siderúrgicas posee un alto valor tecnológico e industrial. En este sentido, se propone el registro de una patente que proteja la innovación en el proceso de recuperación y reutilización de estos residuos. La formalización de una patente permitiría transferir el conocimiento a la industria, incentivando su implementación a gran escala y asegurando su impacto en la producción de materiales sostenibles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Vacante en una celdilla de cristal La vacante (a) debe superar una barrera potencial (b) para moverse, asociada con la variación de la entalpía libre ΔG_0 (Papon, 2006)..... 33

Figura 2. 2 Formación de microcristalitos en un líquido..... 34

Figura 2. 3 Nucleación de cristalitos(a) Variación de ΔgV frente a temperatura, ΔgV = 0 en Tm. (b) Variación de ΔGn (Papon, 2006)..... 38

Figura 2. 4 Nucleación heterogénea (Papon, 2006)..... 40

Figura 2. 5 Estructura de un límite de grano (Papon, 2006)..... 41

Figura 2. 6 Tasa de nucleación (Papon, 2006)..... 43

Figura 2. 7 Nucleación en vidrio (Fokin, 1981)..... 48

Figura 2. 8 Transformación sólido-sólido (Jones, 1991)..... 50

Figura 2. 9 Crecimiento de cristales (a) Formación de dendritas en un metal líquido. (b) Núcleos esferulíticos que crecen en un polímero líquido. (c) Formación de laminillas en una mezcla eutéctica (Papon, 2006)..... 53

Figura 2. 10 Diagrama de crecimiento de fase. (a) Nucleación rápida inicial de la fase β dentro de la fase inicial α. (b) Crecimiento de núcleos de fase β. (c) Volumen expandido de núcleos β: su crecimiento está impedido estéricamente 53

Figura 2. 11 Recristalización de $NiZr_2$ (Brauer, 1992)..... 57

Figura 2. 12 Molino planetario (Grueso; 2005)..... 61

Figura 2. 13 Implantación de partículas dispersas en una matriz dúctil y formación de estructuras laminares durante la aleación mecánica. Tomado de Mecanosíntesis del Compuesto Carburo de Silicio (SiC) y su caracterización. (Ramírez, 2006), ... 62

Figura 2. 14 Proceso de reducción para la obtención de partículas de hierro o pélets 65

Figura 2. 15 Elementos del polvo en la terminología común de la pulvimetalurgia con A = Grano, B = Partícula de polvo, C = Aglomerado (Torkamani, 2018). 70

Figura 2. 16 Caracterización cualitativa de la forma de las partículas de polvo con las diversas formas que pueden adquirir 72

Figura 2. 17 Métodos de aglomeración (Martínez, 2007) 79

Figura 2. 18 Fenómeno de Difracción (Singh, 2022) 88

Figura 3. 1 Lugares de recolección de cada muestra en SIDERPERU 97

Figura 3. 2 Energía libre de Gibbs (a) y cambio de entalpía (b) de las reacciones ocurridas durante el proceso de reducción carbotérmica (Cabrera-Tinoco, 2022) .. 105

Figura 3. 3 Varilla de acero elaborada a partir de escoria negra) Varilla elaborada a partir del polvo reducido que se obtuvo tras la reducción carbotérmica de la escoria negra b) Fotografía de las virutas de acero Tipo II recicladas y c) imagen de microscopio tomada a 40 aumentos Espectro XRF del acero de la moneda consolidada tipo IV 106

Figura 3. 4 Termogravimetría **a)** Termograma (TG - DTG/DSC) **b)** Curva DSC ampliada del proceso de reducción carbotérmica de las cascarillas de laminación formadas en palanquillas de acero 109

Figura 3. 5 Se aprecia tratamiento de muestra recolectada denominada Tipo II y Tipo IV 113

Figura 3. 6 Equipo modelo 114B Rocking a 25 000 RPM 114

Figura 3. 7 Difracción de Rayos X de las muestras tipo II y IV, Muestras consolidadas y analizadas en Northeastern University (China) con el fin de alcanzar la norma A615 y A36. 116

Figura 3. 8 Equipo de consolidación **a)** Fotografía global del equipo de combustión térmica al vacío y **b)** Fotografía interna del equipo usado durante el proceso de consolidación de las muestras. 118

Figura 4. 1 Esquematización del proceso de reducción en horno tubular de vacío 121

Figura 4. 2 DRX obtenida por Co-radiación de una escoria negra recolectada del horno de arco eléctrico de SIDERPERU: a) antes y b) después del proceso de reducción carbotérmica 125

Figura 4. 3 Espectroscopía de Mössbauer. Las figuras a y b muestran los espectros de Mössbauer de las escorias negras antes y después del proceso de reducción carbotérmica. La c proporciona el comportamiento de los campos magnéticos hiperfinos. 126

Figura 4. 4 Curva de magnetización. Respuestas de magnetización frente a temperatura a) y magnetización frente a campo magnético aplicado b) del polvo de escoria negra después de la reducción carbotérmica. 130

Figura 4. 5 Horno tubular de vacío empleado en la reducción de las escamas oxidadas de palanquilla, Universidad Northeastern. 134

Figura 4. 6 Patrón de difracción para cascarillas de laminación carbotérmicas reducidas formadas en palanquillas de acero en escalas normales y logarítmicas. Arriba: espaciado d. Abajo: Escala de ángulo (2θ). 136

Figura 4. 7 Espectro de Mössbauer para cascarillas de laminación reducidas carbotérmicas formadas en palanquillas de acero..... 137

Figura 4. 8 Mediciones magnéticas SQUID a) Magnetización vs temperatura obtenida bajo campos aplicados de 500, 5 000 y 10 000 Oe. b) Magnetización vs curvas aplicadas obtenidas a 10, 110 y 300 K. 139

Figura 4. 9 Proceso de compactación de muestras A615 desde las Tipo II 141

Figura 4. 10 Consolidado varilla consolidada Tipo II **a)** Varilla de acero consolidado Tipo II, **b)** fotografía de las virutas de acero y **c)** una imagen de microscopio tomada a aumento 40X. c Espectro FRX de las virutas de acero 145

Figura 4. 11 Difractograma de rayos X de muestra consolidada Tipo II analizadas en Northeastern University (China) 146

Figura 4. 12 Espectros de Mössbauer de ^{57}Fe en geometría de transmisión a 25K Temperatura ambiente (RT) de la serie de muestras Tipo II 148

Figura 4. 13 Espectros de superficie de ^{57}Fe Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente de la muestra Tipo II normalizada a A615 151

Figura 4. 14 Medidas magnéticas de las virutas obtenidas de las varillas de acero consolidado Tipo II **a)** magnetización como función de la temperatura bajo 500, 1 000, y 5 000 Oe y **b)** magnetización como función del campo aplicado a 10 y 300 K. 154

Figura 4. 15 Imágenes EDS viruta Tipo II con acercamientos de escala 50μm, 10μm, 5μm y 2.5μm 155

Figura 4. 16 EDS de contraste, Viruta Tipo II, donde se observa la presencia de Fe, Mn, Si y otros elementos 156

Figura 4. 17 EDS de contraste de una muestra de 2.5μm de Viruta Tipo II 157

Figura 4. 18 EDS de 10 μm de la muestra denominada viruta Tipo II 159

Figura 4. 19 EDS de 1μm Tipo II tomado en Northeastern University 160

Figura 4. 20 Imágenes SEM viruta Tipo II aumento x15 000 162

Figura 4. 21 Imágenes SEM viruta Tipo II con diversos aumentos de x500, x1 000, ... 162

Figura 4. 22 Imágenes SEM Consolidado Tipo II, aumento de x500 y x4 000 165

Figura 4. 23 Fotografía de la varilla de acero Tipo IV fabricada a partir de escamas oxidadas de palanquilla. La fotografía de la izquierda muestras las virutas de la varilla de acero Tipo IV. La fotografía de la derecha muestra la viruta de acero Tipo IV observada a través del microscopio óptico a 40 X..... 168

Figura 4. 24 Patrón de difracción de rayos X de las virutas de la varilla de acero Tipo IV obtenida a partir de escamas oxidadas de palanquilla..... 170

Figura 4. 25 Difractogramas de rayos X de muestra consolidada Tipo II, analizadas en Northeastern University (China) 171

Figura 4. 26 Espectros de Mössbauer de ^{57}Fe en geometría de transmisión a temperatura ambiente de la serie de muestras del consolidado Tipo IV. 175

Figura 4. 27 Espectros de superficie de ^{57}Fe Mössbauer (CEMS) a temperatura ambiente de muestra del consolidado Tipo IV..... 176

Figura 4. 28 Propiedades magnéticas de las virutas tratadas para obtener norma A36..... 178

Figura 4. 29 EDS Viruta Tipo IV con acercamientos de escala 500nm, 2,5µm y 100µm..... 181

Figura 4. 30 EDS de una nuestra de 100µm de viruta Tipo IV 183

Figura 4. 31 EDS de contraste de una muestra de 100µm de viruta Tipo IV 183

Figura 4. 32 EDS con sus respectivos difractogramas obtenidos en la muestra denominada consolidada viruta Tipo IV **a)** aumento 2.5 µm y **b)** aumento 10 µm.. 186

Figura 4. 33 EDS de 1µm de muestra Tipo IV, tratada en la Universidad Northeastern University en China..... 187

Figura 4. 34 Imágenes SEM viruta tipo IV, aumento de x300, x500 y x20 000 190

Figura 4. 35 Imágenes SEM consolidado Tipo IV, aumento de x500, x4 000, x15 000 y x20 000..... 192

Figura 4. 36 Plano de la norma de las medidas para la obtención de probetas en el equipo de tracción 196

Figura 4. 37 Máquina de tracción Shumadzu empleada para la prueba de tracción 197

Figura 4. 38 Probeta de la varilla de acero del consolidado Tipo IV empleada en la prueba de tracción 197

Figura 4. 39 Curvas tensión deformación de la varilla de acero consolidado Tipo IV fabricada a partir de escamas oxidadas de palanquilla 198

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1 *Caracterización de la escoria encontrada en planta siderúrgica Siderperu, Chimbote, Perú* 20

Tabla 2. 1 Exponentes de Avrami n para varias geometrías y modos de nucleación 56

Tabla 2. 2 Propiedades de algunos polvos comerciales de hierro y aleaciones de hierro 67

Tabla 2. 3 Estándares ISO en caracterización de polvos metálicos (Powder, 2000). 76

Tabla 3. 1 Muestras remanentes o escorias recogidas de la acería extraídas de la planta de SIDERPERU, Chimbote – Perú 95

Tabla 3. 2 Composición química elemental obtenida por XRF de monedas Tipo II recicladas a partir de escorias negras 107

Tabla 3. 3 Posibles reacciones del proceso carbotérmico de reducción de óxidos de hierro entre 975 y 1 100° C y 1 101 – 1 200° C 110

Tabla 3. 4 Proceso de consolidación de las muestras 115

Tabla 3. 5 Composiciones químicas añadidas a las aleaciones para obtener la norma respectiva (gr.） 115

Tabla 4. 1 Parámetros Mössbauer de las muestras de escoria negra antes y después del proceso de reducción carbotérmica 128

Tabla 4. 2 Parámetros de Mössbauer de cascarillas de laminación reducidas carbotérmicas formadas 138

Tabla 4. 3 Composición química obtenida por XRF de las virutas de acero consolidado Tipo II 145

Tabla 4. 4 Parámetros hiperfinos (geometría de transmisión) de muestras de polvo a temperatura ambiente y a 25K de la serie Tipo IV 149

Tabla 4. 5 Parámetros de superficie de muestra hiperfina (CEMS) a temperatura ambiente de la muestra Tipo II normalizada a A615 151

Tabla 4. 6 Máximos y mínimos del EDS viruta Tipo II 156

Tabla 4. 7 Parámetros hiperfinos (geometría de transmisión) de muestras de polvo a temperatura ambiente y a 25K de muestra del consolidada Tipo IV según norma A36 173

Tabla 4. 8 Parámetros de superficie de muestra hiperfina (CEMS) a temperatura ambiente para la muestra del consolidado Tipo IV según norma A36 173

Tabla 4. 9 Valores máximos y mínimos de elementos en EDS viruta Tipo IV 182

Tabla 4. 10 Comparación de los resultados del ensayo de tracción entre el Estándar A615 vs Tipo II consolidada 203

Tabla 4. 11 Comparación de propiedades mecánicas de la varilla de acero A36 vs Tipo IV consolidada 203

REFERENCIAS

Amorim, B.F., Morales, M.A., Bohn, F., Carriço, A.S., De Medeiros, S.N. y Dantas, A.L. (2016) *Synthesis of stoichiometric Ca2Fe2O5 nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing. Phys. B Condens. Matter.* 488, 43–48. https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2016.01.029

Andrade, J. G. D., Berrío, J. G. R., Ling, S. J., Sanny, J., & Moebs, B. (1940).

Aparicio Ceja, M. E., y Carbajal Arizaga, G. G. (2010). *Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. Mundo nano. En:* Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, *3* (2), pp. 62-72. [online]. Epub 06-Sep-2021. ISSN 2448-5691.

Arango Villar, A. L. (2007). *Evaluación de estrategias para la mitigación de la generación no internacional de compuestos orgánicos persistentes (COPs) en la producción de metales ferrosos y no ferrosos en Colombia.* http://hdl.handle.net/1992/25999

Ashby, M.F. y Jones, D.R.H. (1991). *Materials: Properties and Applications,* 2, Dunod p. 73

Ashby, M. F. y Jones, D. R. (2018). *Materiales para ingeniería 1: Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño*. Reverte.

Askeland, D. R. y Fulay, P. P. (2010). *Fundamentos de ingeniería y ciencia de materiales*. Cengage Learning.

Bagatini, M. C., Klug, J. L., Heck, N. C., Osório, E., Vilela, A. C. F., & da Cruz, R. (2009). Behaviour of coal ashes for pulverised coal injection at high temperatures in relation to their chemical and mineralogical composition–experimental and computational analysis. Ironmaking & Steelmaking, 36(8), 583-589.

Balajee S.R. e Iwasaki, I. (1969) *Trans. Soc. Min. Eng*. AIME 244 401.

Baruj, A. (1999). Martensitic transformation, fcc and hcp relative phase stability, and thermal cycling effects in Fe-Mn and Fe-Mn-X Alloys (X= Si, Co)

Bhatta, G., Valladares, L. D. L. S., Liu, X., Ma, Z., Domínguez, A. B., Moreno, N. O., ... y Zhang, D. (2021). *Microstructure and mechanical properties of solid state recycled 4Cr5MoSiV (H11) steel prepared by powder metallurgy. Results in Materials, 10*, 100 184.

Benard, J. (1964). *The oxidation of metals and alloys. Metall*. Rev. 9, 473–503 https:// doi. org/ 10. 1179/mtlr. 1964.9. 1. 473

Borja-Castro, L. E., Bustamante Domínguez, A., Valerio-Cuadros, M. I., Valencia-Bedregal, R. A., Cabrera-Tinoco, H. A., Espinoza Suárez, S. M., ... & Valladares, L. D. L. S. (2021). *Characterization of steel billet scales generated during the continuous casting process in SIDERPERU steel plant. Hyperfine Interactions,* 242(1), 1-9.

Brauer, S. Ström-Olsen, J.O., Sutton, M., Yang, Y.S, Zaluska, A, Stephenson, G.B. y Köster, U. *Phys.* Rev. B, 45, 7704 (1992), copyright Am. Inst. Phys.

Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. (1998). *Starch granules: structure and biosynthesis.* International Journal of Biological Macromolecules, 23(2), 85-112.

Bulla, C. M. F. (2010). *Metodología de la investigación*. Revista Docencia Universitaria, 11(1), 169-172.

Cabrera-Tinoco, H. A., Valencia-Bedregal, R. A., Borja-Castro, L. E., Valerio-Cuadros, M. I., Domínguez, A. B., Zhao, X., ... & Valladares, L. D. L. S. (2022). *Characterization of black slags obtained during smelting in the electric arc furnace from SIDERPERU following reduction. Hyperfine Interactions,* 243(1), 8. https://doi.org/10.1007/s10751-022-01791-5

Calleja, J. (1982). *Escorias y cementos siderúrgicos. Materiales de construcción, 32*(186), 11-36.

Chakraverty, B. K. (1966). Kinetics of clustering processes. Surface Science, 4(3), 205-220.

Chen, Y. y Zuo, H. (2021) *Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace. Ironmak. Steelmak*. 48, 749–768. https:// doi. org/ 10. 1080/ 03019 233. 2021. 19099 92

Chiang, P-C. y Pan, S-Y. (2017) *Carbon Dioxide Mineralization and Utilization.* Springer Singapore, Singapore

Chino, Y., Jae-Seol, L., Nakaura, Y., Ohori, K. y Mabuchi, M. (2005) *Mechanical Properties of Mg–Al–Ca Alloy Recycled by Solid–State Recycling,* 46(12), 2592-2595.

Chino, Y., Furuta, T., Hakamada, M. y Mabuchi, M. (2006) *Fatigue behavior of AZ31 magnesium alloy produced by solidstate recycling,* 41(11) 3229-3232.

Cho, B. H., y Lee, S. M. (2008). *Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes*. Korean Journal of Materials Research, 18(6), 304-309

Cho, S. y Lee, J. (2008) *Metal recovery from stainless steel mill scale by microwave heating.* Met. Mater. Int.14, 193–196. https:// doi.org/ 10. 3365/ met. mat. 2008. 04. 193

Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (pp. 7-9).

Cook, P. y Cashion, J. (1987) *Mössbauer study of iron catalysis in Victorian brown coal liquefaction.* Fuel. 66, 669–677 https:// doi. org/ 10. 1016/ 0016- 2361(87) 90277-8

Cooke, G. M. (1988). *An introduction to the mechanical properties of structural steel at elevated temperatures.* Fire safety journal, *13*(1), 45-54.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch.

Cribb, B., Munroe, P., White, T., Shapter, J., Soon, L., Frost, M. M. W. (2013). *MyScope: a national approach to education in advanced microscopic characterization through integrated learning tools. Office for Learning and Teaching,* Australian Government Department of Education.

Cruz Muñoz, B., Gil Monsalve, K., Medina, M. H., & Osorio, J. A. (2023). Design and implementation of an electrons detector in Mössbauer spectroscopy for reflection.

Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons.

Cunha, A.F. da, Mol, M.P.G., Martins, M.E. y Assis, P.S. (2006) *Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos.* Rem Rev. Esc. Minas. 59, 111–116. https:// doi.org/ 10. 1590/ s0370- 44672 00600 01000 14

Cunha, P. L. R., Toledo Filho, R. D., Fairbairn, E. M. R., y Silva, F. J. G. (2006). *Mechanical properties of concrete produced with slags from different iron-making processes*. Cement and Concrete Composites, 28(9), 789-796.).

De Toro Sánchez, J. A. (2002). *Spin-Glass-Like Magnetic Properties of Mechanically Alloyed Materials* (Doctoral dissertation, Universidad de Castilla-La Mancha (Spain)).

Dodd, J. W., Tonge, K. H. y Currell, B. R. (1987). *Thermal methods.*

Domínguez, A. B., Valerio-Cuadros, M. I., Borja-Castro, L. E., Valencia-Bedregal, R. A., Santibañez, J. F., Suárez, S. E., ... & Valladares, L. D. L. S. (2022). C*haracterization and Mössbauer spectroscopy of steel slag generated in the ladle furnance in SIDERPERU steel plant. Hyperfine Interactions,* 243(1), 12.

Doriguetto, A.C., Fernandes, N.G., Persiano, A.I.C., Nunes Filho, E., Grenèche, J.M. y Fabris, J.D. (2003) *Characterization of a natural magnetite.* Phys. Chem. Miner. 30, 249–255. https:// doi. org/ 10. 1007/s00269- 003- 0310-x

Dunlap, M. y Adaskaveg, J. E. (1997). Introduction to the scanning electron microscope. *Theory, practice, & procedures. Facility for Advance Instrumentation. UC Davis*, *52*.

Dyar, M.D., Agresti, D.G., Schaefer, M.W., Grant, C.A. y Sklute, E.C. (2006) *Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials*. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 34, 83–125. https:// doi. org/ 10. 1146/ annur ev. earth. 34. 031405. 125049

Dyar, M.D. y Sklute, E.C. (2019) *Mossbauer spectroscopy: Theory and laboratory spectra of geologic materials. Remote Compos*. Anal. Tech. Underst. Spectrosc. Mineral. Geochemistry Planet. Surfaces. 147–167

Elías, D.J. y Linnett, J.W. (1969) *Oxidation of metals and alloys. Part 3. Mössbauer spectrum and structure of wustite.* Trans. Faraday Soc. 65, 2673–2677. https://doi.org/10.1039/TF9696502673

Espín, S. M. (2013). *Obtención de piezas metálicas mediante la pulvimetalurgia.* Investigación y Desarrollo, 6(2), 49-55.

Farahat, M. M., Khalek, M. A., & Sanad, M. M. (2022). Affordable and reliable cationic-anionic magnetic adsorbent: processing, characterization, and heavy metals removal. Journal of Cleaner Production, 360, 132178.

Feder, J. K. C. J. G. M., Russell, K. C., Lothe, J., & Pound, G. M. (1966). Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours. Advances in Physics, 15(57), 111-178.

Filippov, L.O., Severov, V.V. y Filippova, I.V. (2013) *Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles,* Int. J. Miner. Process. 123 120–128.

Fokin, V. M., Kalinia, AM.M y Filipovich, V. N. (1981) Journal. Cryst. Growth, Vol.52, 115 (1981)

Fruehan, R.J. (1978) *Desulfurization of liquid steel containing aluminum or silicon with lime.* Metall. Trans. B 1978 92. 9, 287–292. https://doi.org/10.1007/BF02653694

Gaisford, S., Kett, V., & Haines, P. (Eds.). (2019). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal society of chemistry.

García, L. (2002). *Estudio de la escoria negra de horno de arco eléctrico de Aceros Arequipa S.A*. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

García, L. y Pérez, M. (2018). *Mössbauer spectroscopy analysis of iron oxides in industrial slags.* Materials Chemistry and Physics, 205, 150-158.

García, L. et al. (2022). *Caracterización de escoria negra de horno de arco eléctrico para su posible reciclaje en la industria siderúrgica*. Revista de Metalurgia, 68(3), e301.

García-Martínez, O., Vila, E., Martín de Vidales, J. L., Rojas, R. M., & Petrov, K. J. J. O. M. S. (1994). *On the thermal decomposition of the zinc (II) hydroxide chlorides Zn 5 (OH) 8 Cl 2· H 2 O and β-Zn (OH) Cl*. Journal of Materials Science, 29, 5429-5434.

Gálvez Alonso, F. (2018). Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de conducción: monocristales superconductores y nanoestructuras plasmónicas.

Gangwar, A., Singh, A., Pal, S., Sinha, I., Meena, S.S. y Prasad, N.K. (2021) *Magnetic nanocomposites of Fe3C or Ni-substituted (Fe3C/Fe3O4) with carbon for degradation of methylene orange and p-nitrophenol. J. Clean.* Prod. 309, 127372. https:// doi. org/ 10. 1016/j. jclep ro. 2021. 127372

Gaviría, J.P., Bohé, A., Pasquevich, A. y Pasquevich, D.M. (2007) *Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction*. Phys. B Condens. Matter. 389, 198–201. https:// doi. org/ 10. 1016/j. physb. 2006. 07. 056

Gheisari, M., Mozafari, M., Niyaifar, M., Amighian, J. y Soleimani, R. (2013) *Observation of small exchange bias in defect wüstite (Fe 0.93O) nanoparticles.* J. Supercond. Nov. Magn. 26, 237–242. https:// doi. org/10. 1007/ s10948- 012- 1821

González, I.H. y Kamiński, J. (2011) *The iron and steel industry: a global market perspective.* Gospod. Surowcami Miner. Resour. Manag. 5–28, (2011)

González, J. C., Valladares, L. D. L. S., Osorio, A., Flores, J., y Bustamante, A. (2011). *Visión retrospectiva de los 14 primeros años de investigación en materiales óxidos cerámicos superconductores en la UNMSM*. Revista de Investigación de Física, *14*(01), 1-8.

Grenier, J.C., Menil, F., Pouchard, M. y Hagenmuller, P. (1978) *Mössbauer resonance studies in the CaTiO-3Ca2Fe2O5 system*. Mater. Res. Bull. 13, 329–337. https:// doi.org/ 10. 1016/ 0025- 5408(78) 90011-9

Groover, M. (2017). *Fundamentos de manufactura moderna*. Mc Graw Hill.

Grueso, J. M., Jaramillo Suárez, H. E., Alba de Sánchez, N. C. y Sánchez, H. (2005). *El proceso de diseño de un molino vibro-planetario para la producción de materiales compuestos.*

Gunstone, F.D. (2011) *Mössbauer Mineral Handbook.* 203

Guo, J., Bao, Y. y Wang, M. (2018) *Steel slag in China: Treatment, recycling, and management.* Waste Manag.78, 318–330. https:// doi. org/ 10. 1016/j. wasman. 2018. 04. 045

Gutiérrez, N. (2023*). Mejora de la concentrabilidad del Mineral de Hierro Eluvial del Mutún por previa Reducción Carbotérmica Parcial* (Doctoral dissertatio)

Güillín Navarro, C. A., & Rincón Mora, Y. A. (2022). Evaluación de la incidencia de las escorias de cobre y acero en el comportamiento mecánico de mezclas densas en caliente con restos de pavimentos recuperados.

Higuera, O. F., Tristancho, J. L., & Florez, L. C. (2007). Fundamentos teóricos de los aceros austeníticos al manganeso (aceros hadfield). Scientia et technica, 1(34).

Gütlich, P., Eckhard, B., Operario, D. y Trautwein X.A. (2017) *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry.* Springer

Hechavarría, R. y López, G. (2013) *Fundamentals of Steelmaking by E. T. Turkdogan.* J. Chem. Inf. Model. 53, 1689–1699. https:// doi. org/ 10. 1017/ CBO97 81107 415324. 004

Heikkilä, A., Iljana, M., Bartusch, H. y Fabritius, T. (2020). *Reduction of Iron Ore Pellets, Sinter, and Lump Ore under Simulated Blast Furnace Conditions.* steel Res. Int. 91, 2000047 (2020). https:// doi. org/ 10. 1002/srin. 20200 0047

Hernández, R., Fernández, C. y Baptista, P. (2018). *Metodología de la investigación* (Vol. 4). México: McGraw-Hill Interamericana.

Hirabayashi, D., Yoshikawa, T., Mochizuki, K., Suzuki, K. y Sakai, Y. (2006) *Formation of brownmillerite type calcium ferrite (Ca2Fe2O5) and catalytic properties in propylene combustion*. Catal. Lett. 2006 1101. 110, 155–160. https://doi.org/10.1007/S10562-006-0104-0

Hu, M.-l., Ji, Z.-s., Chen, X.-y., Wang, Q.-d. y Ding, W.-j. (2012) *Solid-state recycling of AZ91D magnesium alloy chips, Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 s68-s73.

Inkson, B.J. (2016) *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. pp. 17–43. Elsevier

Jenkins, J. A., & Mackinney, G. (1955). Carotenoids of the apricot tomato and its hybrids with yellow and tangerine. Genetics, 40(5), 715.

Jikar, A. S., y Dhokey, N. R. (2020). *Utilization of industrial waste products for sustainable development. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering* (IJITEE), 9(1), 64-69.;

Jikar, P.C. y Dhokey, N.B. (2020) *Overview on production of reduced iron powder from mill scale waste.* Mater. Today Proc. 44, 4324–4329. https:// doi. org/ 10. 1016/j. matpr. 2020. 10. 552

Kantrowitz, A. (1951). Nucleation in very rapid vapor expansions. The Journal of chemical physics, 19(9), 1097-1100.

Kar, B., Sahoo, H., Rath, S., Das, B., (2013*). Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation,* Minerals Engineering 49 1–6.

Kargin, D.B., Konyukhov, Y.V., Biseken, A.B., Lileev, A.S. y Karpenkov, D.Y. (2020) *Structure, morphologyand magnetic properties of hematite and Maghemite Nanopowders produced from rolling mill scale.* https://www.researchgate.net/publication/343397260_Structure_Morphology_and_Magnetic_Properties_of_Hematite_and_Maghemite_Nanopowders_Produced_from_Rolling_Mill_Scale

Kawanari, M., Matsumoto, A., Ashida, R., y Miura, K. (2011). Enhancement of reduction rate of iron ore by utilizing iron ore/carbon composite consisting of fine iron ore particles and highly thermoplastic carbon material. *ISIJ international*, *51*(8), 1227-1233.

Klein, T., Buhr, E., y Frase, C. G. (2012). TSEM: A review of scanning electron microscopy in transmission mode and its applications. *Advances in imaging and electron physics*, *171*, 297-356.

Kniep, B., Constantinescu, A., Niemeier, D. y Becker, K.D. (2003) *An in-situ Mössbauer study of the formation of cementite, Fe 3C. Zeitschrift fur Anorg. und Allg.* Chemie. 629, 1795–1804. https:// doi. org/ 10.1002/ zaac. 20030 0136

Knobel, M., Socolovsky, L. M., & Vargas, J. M. (2004). Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. Revista mexicana de física, 50(En1), 8-28.

Kuzmann, E., Eissa, N., Molnár, B. y Vértes, A. (1988) Mössbauer study of iron reduction in hematite containing mineral originated from Aswan area in Egypt. J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 127, 169–176. https://doi.org/10.1007/BF02164862

León Félix, L., Coaquira, J.A., Martínez, M.A., Goya, G.F., Mantilla, J., Sousa, M.H., Valladares, L.L., Barnes, C.H. y Morais, P.C. (2017) *Structural and magnetic properties of core-shell au/Fe3O4 nanoparticles.* Sci. Rep. 7, 41732

Liu, M., Li, H., Xiao, L., Yu, W., Lu, Y. y Zhao, Z. (2005) *XRD and Mössbauer spectroscopy investigation of Fe2O 3-Al2O3 nano-composite. J. Magn.* Magn. Mater. 294, 294–297. https:// doi. org/ 10. 1016/j.jmmm. 2004. 12. 026

Liu, Y., Li, H., Huang, S., An, H., Santagata, R. y Ulgiati, S. (2020) *Environmental and economic-related impact assessment of iron and steel production. A call for shared responsibility in global trade. J. Clean. Prod*. 269, 122239. https:// doi. org/ 10. 1016/j. jclep ro. 2020. 122239

Lyu, Q., Qie, Y., Liu, X., Lan, C., Li, J. y Liu, S. (2017) *Effect of hydrogen addition on reduction behavior of iron oxides in gas-injection blast furnace.* Thermochim. Acta. 648, 79–90. https:// doi. org/ 10.1016/j. tca. 2016. 12. 009

Machado, J. G. M. S. (2009) *Estudo da caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (Dissertação de Mestrado, 2004)

Manchón Gordón, A. F. (2021). Estudio magnetoestructural y cinético de las transiciones de fase en estado sólido de aleaciones metaestables basadas en Fe.

Manso, J.M., Ortega-López, V., Polanco, J.A. y Setién, J. (2013) *The use of ladle furnace slag in soil stabilization.* Constr. Build. Mater. 40, 126–134. https:// doi. org/ 10. 1016/j. conbu ildmat. 2012. 09. 079

Martins, F.M., Neto, J.M.R. y Cunha, C.J. (2008) *Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. J.* Hazard. Mater. 154(3), 417–425

Martínez, Hader V. (2007) *Metalurgia semisólida de aleaciones y composites metálicos procesados por agitación mecánica.* Rev. LatinAm. Metal. Mater. 27(1) pp.13-28. ISSN 0255-6952.

Medina, J. (2016). Análisis microestructural, estructura magnética fina y propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados (FexNi1− x) 90Zr7B3 con x= 1.0, 0.5, 0.75 obtenidas por mecano-síntesis. Menad, N., Idir, N., y Boukraa, S. (2021). *Characterization of blast furnace slag and basic oxygen furnace slag generated in Algeria*. Journal of Cleaner Production, 315, 128019.

Menad, N., Kana, N., Seron, A. y Kanari, N. (2021) *New EAF Slag Characterization Methodology for Strategic Metal Recovery.* Materials (Basel). 14 (6), 1513. https://doi.org/10.3390/ma14061513

Miranda, A. G., Borja-Castro, L. E., Valencia-Bedregal, R. A., Suárez, S. M., Valerio-Cuadros, M. I., Domínguez, A. B., ... & Valladares, L. (2021*). Characterization of recycled Q235 steel chips from rolling billet scales. Hyperfine Interactions,* 242(1), 1-7.

Miranda, A. G., Borja-Castro, L. E., Valencia-Bedregal, R. A., Suarez, S. M., Valerio-Cuadros, M. I., Domínguez, A. B., ... & Valladares, L. (2021). *Characterization of recycled A36 steel chips from rolling billet scales. Hyperfine Interactions*, *242*(1), 1-7.

Mohammed, A. y Abdullah, A. (2018). *Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics*—HERVEX, Băile Govora, Romania pp. 7-9.

Mørup, S. y Tronc, E. (1994) *Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles.* Phys. Rev. Lett. 72, 3278

Morales, L. C., & Cevallos, J. V. (2018, June). Incremento de dureza y resistencia al desgaste de un acero al manganeso para la industria minera. In Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE (Vol. 13, No. 1).

Mos, Y.M., Vermeulen, A.C., Buisman, C.J.N. y Weijma, J. (2018) *X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration*. Geomicrobiol. J. 35, 511–517. https:// doi. org/10. 1080/ 01490 451. 2017. 14011 83

Muxworthy, A.R. y McClelland, E. (2000) *Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective.* Geophys. J. Int. 140, 101–114. https://doi.org/10.1046/J.1365-246X.2000.00999.X

Nakhaei, F. y Irannajad, M. (2018) *Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. Miner. Process. Extr. Metall*. Rev. 39, 89–124. https:// doi. org/ 10. 1080/ 08827 508. 2017. 13912 45

Nechifor, V., Calzadilla, A., Bleischwitz, R., Winning, M., Tian, X. y Usubiaga, A. (2020) *Steel in a circular economy: Global implications of a green shift in China.* World Dev. 127, 104775. https:// doi. org/10. 1016/j. world dev. 2019. 104775.

Niebieskikwiat, D. G., & Sanchez, R. D. (2009). Anclaje de paredes de dominio de interfaces ferromagneto/antiferromagneto en la manganita Pr0. 5Sr0. 5-xCaxMnO3 con separación de fases.

Nininger Jr., R.C. y Schroeer, D. (1978) *Mossauer Studies of the Morin Transition in Bulk and Microcrystalline alpha-Fe2O3.* J. Phys. Chem. Solids. 39, 137–144

Nyrienda, R.L. (1991) *The processing of steelmaking flue dust: a review.* Mineral Engineering. 4(7–11), 1003–1025

Özdemir, Ö., Dunlop, D.J. y Berquó, T.S. (2008). *Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis.* Geochemistry, Geophys. GeosysteEM. 9, https:// doi. org/ 10. 1029/ 2008G C0021 10

Papon, P., Leblond, J. y Meijer, P. H. E. (2006) *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*.

Paraskevas, D., Kellens, K., Deng, Y., Dewulf, W., Kampen, C. y Duflou, J. R. (2017). *Solid state recycling of aluminium alloys via a porthole die hot extrusion process: Scaling up to production. In AIP Conference Proceedings* (Vol. 1896, No. 1, p. 140008). AIP Publishing LLC.

Pauliuk, S., Milford, R.L., Müller, D.B., Allwood, J.M (2013) *Supplementary information - the steel scrap age.* Environ. Sci. Technol. 47, 3448–3454

Peña Guédez, L. A. (2014). *Sistemas nanoestructurados y propiedades de transporte en capas delgadas de manganita*.

Pérez, G. A. (1989). *Espectroscopia Mössbauer.*

Pérez Pérez, J. y Serrano Martínez, J. L. (2014). *Cristalografía de rayos X, una historia de cien años.*

Powder, M. (2000). INDUSTRY SEGMENT PROFILE SIC 33991.

Prim, S.R., Folgueras, M.V., de Lima, M.A. y Hotza, D. (2011) *Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry*. J. Hazard. Mater. 192, 1307–1313. https:// doi. org/10. 1016/j. jhazm at. 2011. 06. 034

Ragheb, A. A., Abd El-Thalouth e I., Tawfik, S. (1995) *Gelatinization of starch in aqueous alkaline solution.* Starch/Starke, 46(9), 338-345.

Ramírez Alvarado, C. I. (2006). *Mecanosíntesis del Compuesto Carburo de Silicio (SiC) y su Caracterización.*

Ramírez, A., Ould-Chikh, S., Gevers, L., Chowdhury, A. D., Abou-Hamad, E., Aguilar-Tapia, A., y Gascón, J. (2019). *Tandem conversion of CO2 to valuable hydrocarbons in highly concentrated potassium iron catalysts. ChemCatChem*, *11*(12), 2879-2886.

Reggiani, B., Donati, L., Zhou, J. y Tomesani, L. (2010) *The role of creep and fatigue in determining the hightemperature behaviour of AISI H11 tempered steel for aluminium extrusion dies,* 210(12) 1613-1623.

Ruhiyuddin, M.Z., Murizam, D. y Ahmad, K.R. (2014) *Synthesis and characterization of iron produced from iron mill scale.* Key Eng. Mater. 594–595, 118–122. https:// doi. org/ 10. 4028/ www. scien tific. net/KEM. 594- 595. 118

Ruhiyuddin, R., Iwao, K., y Kaneko, S. (2014). *Concrete with recycled materials and its properties.* Journal of Materials in Civil Engineering, 26(5), 729-735

Sáez-De-Guinoa Vilaplana, A., Ferreira, V.J., López-Sabirón, A.M., Aranda-Usón, A., Lausín-González, C., Berganza-Conde, C. y Ferreira, G. (2015) *Utilization of Ladle Furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement*. Constr. Build. Mater. 94, 837–843. https:// doi. org/ 10. 1016/j.conbu ildmat. 2015. 07. 075

Sarfo, P., Wyss, G., Ma, G., Das, A. y Young, C. (2017) *Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass.* Miner. Eng. 107, 8–19. https:// doi. org/ 10. 1016/j. mineng. 2017. 02.006

Setién, J., Hernández, D. y González, J.J. (2009) *Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material.* Constr. Build. Mater. 23, 1788–1794. https:// doi. org/ 10. 1016/j. conbu ildmat. 2008. 10.003

Shonnard, D. R., Kicherer, A. y Saling, P. (2003). Industrial applications using BASF eco-efficiency analysis: perspectives on green engineering principles. *Environmental science & technology*, *37*(23), 5340-5348

Sil, J. L. R. (2011). Estudio no destructivo de metales: técnicas basadas en rayos X característicos (XRF, EDX Y PIXE). Publicaciones Digitales ENCRyM.

Silva, V.A.J., Andrade, P.L., Silva, M.P.C., Bustamante, D.A., De Los Santos Valladares, L. y Albino Aguiar, J. (2013) *Synthesis and characterization of Fe3O4 nanoparticles coated with fucan polysaccharides.* J. Magn. Magn. Mater. 343, 138–143. https:// doi. org/ 10. 1016/j. jmmm. 2013. 04. 062

Singh, J.B. (2022). *Phases in Alloy 625. In: Alloy 625. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials.* Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-19-1562-8_2

Skaf, M., Ortega-López, V., Fuente-Alonso, J.A., Santamaría, A. y Manso, J.M. (2016) *Ladle furnace slag in asphalt mixes.* Constr. Build. Mater. 122, 488–495. https:// doi. org/ 10. 1016/j. conbu ildmat. 2016. 06. 085

Smith, A. (2020). *Characterization of iron-rich slag from electric arc furnaces.* Journal of Materials Science, 45(3), 210-225.

Sonder, E., (1962) *Magnetism of KCl.* Phys. Rev., 125, 1203

Stevens, J.G., Khasanov, A.M., Miller, J. W., Pollack, H. y Li, Z. (2006) *Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Effect Data Center,* The University of North Carolina at Asheville 206 Rhoades Hall

Suárez, S. M., Borja-Castro, L. E., Valerio-Cuadros, M. I., Domínguez, A. B., Cabrera-Tinoco, H. A., Huaman, E., ... & Valladares, L. (2021). *Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting. Hyperfine Interactions,* 242(1), 1-12, 29 https://doi.org/10.1007/s10751-021-01769-9

Sunil, S.R., Rayapudi, V. y Dhawan, N. (2020) *Recovery of Iron Values from Discarded Iron Ore Slimes.* Mining, Metall. Explor. 37, 287–295. https:// doi. org/ 10. 1007/ s42461- 019- 00119-2

Tang, M y Liu, Q. (2012) *The acidity of caustic digested starch and its role in starch adsorption on mineral surfaces*, Int. J. Miner. Process. 112–113, 94–100

Teo, W.Y., Mohamad, Z., y Alimon, A.R. (2020). *Characterization of electric arc furnace slag for geopolymerization: A review.* Cement and Concrete Composites, 109, 103529.

Ter Teo, P., Zakaria, S.K., Salleh, S.Z., Taib, M.A.A., Mohd Sharif, N., Abu Seman, A., Mohamed, J.J., Yusoff, M., Yusoff, A.H., Mohamad, M., Masri, M.N. y Mamat, S. (2020) *Assessment of Electric Arc Furnace (EAF) Steel Slag Waste's Recycling Options into Value Added Green Products.* A Review. Metals (Basel). 10, 1347. https://doi.org/10.3390/met10101347

Torkamani, H., Raygan, S., Garcia-Mateo, C., Rassizadehghani, J., Palizdar, Y., & San-Martin, D. (2018). Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce. Metallurgical and materials transactions A, 49, 4495-4508.

Treptow, R.S. y Jean, L. (1998) *The iron blast furnace: A study in chemical thermodynamics.* J. Chem. Educ.75, 43–47. https:// doi. org/ 10. 1021/ ed075 p43

Turnbull, D. (1955). *Theory of cellular precipitation*. Acta Metallurgica, 3(1), 55-63.

Ubando, A. T., Chen, W. H., Ashokkumar, V. y Chang, J. S. (2019). *Iron oxide reduction by torrefied microalgae for CO2 capture and abatement in chemical-looping combustion.* Energy, *186*, 115903.

Universidad Autónoma de Zacatecas*, Producción de metales ferrosos. Guía de estudio de la unidad II,* Curso de Tecnología de materiales. https://enlinea.zacatecas.tecnm.mx/mod/resource/view.php?id=8068

Valerio-Cuadros, M. I., Domínguez, A. B., Valencia-Bedregal, R. A., Borja-Castro, L. E., Suárez, S. E., Cabrera-Tinoco, H. A., ... & Valladares, L. D. L. S. (2022). *Structural and hyperfine magnetic properties of primary steelmaking slag.* Hyperfine Interactions, 243(1), 11.

Vandenberghe, R.E., Barrero, C.A., Da Costa, G.M., Van San, E. y De Grave, E. (2000) *Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: The*

present state of the art. Hyperfine Interact. 126, 247–259. https:// doi. org/ 10. 1023/A: 10126 03603

Vandenberghe, R.E.y De Grave, E. (2013) *Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences*. En: Mössbauer Spectroscopy, pp. 91–185. Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg

Vargas-Ayala, A., Tucto-Cueva, E., Luna, D. M., Chávez, O. R., & Nazario-Ramirez, M. (2022). Caracterización de residuos sólidos universitarios y estimación de emisiones de gases de efecto invernadero en dos alternativas de gestión. South Sustainability, 3(2), e059-e059.

Vásconez, D. V. (2017). *Calorimetría diferencial de barrido*.

Villasante-Miranda, A. G., Borja-Castro, L. E. Valencia-Bedregal, R.A., Espinoza Suárez, S. M., Valerio-Cuadros, M. I., Bustamante Domínguez, A., Xiaoli Zhao, Youyun Zhang, Chengmu Zheng, Barnes, C. H. W., Deliang Zhang y De Los Santos Valladares, L. (2021). *Characterization of recycled Q235 steel chips from rolling billet scales.* Volumen 242, article number 34. https://link.springer.com/article/10.1007/s10751-021-01764-0

Wakeshima, H. (1954). Time Lag in the Self-Nucleation. The Journal of Chemical Physics, 22(9), 1614-1615.

Walz, F. (2002). *The Verwey transition - a topical review*. J. Phys. Condens. Matter. 14. https:// doi.org/ 10. 1088/ 0953- 8984/ 14/ 12/ 203

Wang, J.-Y., Lin, Y.-N., Chang, T.-C. y Lee, S.J.M.t. (2006). *Recycling the magnesium alloy AZ91D in solid state,* 47(4) 1047-1051.

Wang, G.C. (2016) *Ferrous metal production and ferrous slags. Util. Slag Civ. Infrastruct*. Constr. 9–33. https:// doi. org/ 10. 1016/ b978-0- 08- 100381- 7. 00002-1

Weissenborn, P.K., Warren, L.J. y Dunn, J.G. (1995) *Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99, 11-27.

Wootton, M. y Ho, P. (1989). *Alkali gelatinization of wheat starch.* Starch/Starke, 41(7), 261-265.

Yamagishi, T., Yamauchi, S., Suzuki, K., Suzuki, T., Kurimoto, Y., Takayama, T. y Sakai, Y. (2020) *Mössbauer and Raman spectroscopic characterization of iron and carbon in iron-loaded Japanese cypress charcoal.* J. Wood Sci. 66, 82. https:// doi. org/ 10. 1186/ s10086- 020- 01930-y

Yamauchi, S., Kurimoto, Y. y Sakai, Y. (2017) *Mössbauer Spectroscopic Characterization of Iron in Ashes Made from the Ancient Woods Excavated in the Foothills of Mt. Chokai.* J. Nucl. Radiochem. Sci. 17,1–7. https:// doi. org/ 10. 14494/ jnrs. 17.1

Ye, S., Qiu-Hua, W., Xue-Chun, X., Wen-Yong, J., Shu-Cai, G. y Hai-Fenga, Z. (2011) *Oxidation of cornstarch using oxygen as oxidant without catalyst, LWT* - Food Science and Technology 44. 139-144.

Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y. y Chen, H. (2012) *An Overview of Utilization of Steel Slag*. Procedia Environ. Sci. 16, 791–801. https:// doi. org/ 10. 1016/j. proenv. 2012. 10. 108

Yi, Z., Wang, G., y Han, Y. (2012). *Effect of cobalt radiation on Mössbauer spectrometry of iron-bearing minerals.* Hyperfine Interactions, 208(1-3), 31-35.

Yildirim, I.Z. y Prezzi, M. (2011) *Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag*. Adv. Civ. Eng. 2011. https:// doi. org/ 10. 1155/ 2011/ 463638

Yoshida, H., y Langouche, G. (2013). *Effect of cooling rate on formation of melilite from industrial slag: Comparison between levitation and air-cooling experiments*. Journal of Alloys and Compounds, 576, 262-267.

Yoshida, Y. y Langouche, G. (eds.) (2013) *Mössbauer Spectroscopy –Tutorial Book.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

Zhang, T., Ji, Z. y Wu, S. J. M. (2011) *Design, Effect of extrusion ratio on mechanical and corrosion properties of AZ31B alloys prepared by a solid recycling process,* 32(5) 2742-2748.

Zhong, L., Frandsen, C., Mørup, S., Hu, Y., Pan, C., Cleemann, L.N., Jensen, J.O. y Li, Q. (2018) ^{57}Fe *-Mössbauer spectroscopy and electrochemical activities of graphitic layer encapsulated iron electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.* Appl. Catal. B Environ. 221, 406–412. https:// doi. org/ 10.1016/j. apcatb. 2017. 09. 014

APÉNDICES:

A.1. IMPACTO DE LA SOLUCIÓN

Propuesta para la solución del problema

El presente trabajo nace de la necesidad de desarrollar materiales metálicos de construcción recuperados de escoria descartada de una planta siderúrgica, específicamente, la solución planteada es la recuperación de la escoria de la escama laminada.

El proceso de solución plantea una serie de pasos, los cuales han sido caracterizados uno a uno y mostrados en el capítulo precedente: Recolección y molienda, reducción, compactación/extrusión (ver Figura A.1 y Tabla A.1).

Al realizar ensayos mecánicos y de caracterización estructural, se llegó a una norma de acero ASTM (siglas, en inglés, de American Society for Testing and Materials) para placas y barras de uso en construcción.

Aquí se desarrollarán los pasos seguidos para obtener el acero denominado ASTM A36:

Paso 1.- Molienda

- Extraer la escoria y realizar el triturado y uniformizado de los granos usando un tamiz de 72 μm.
- Adicionar carbono a cada muestra en una relación de 5:1.
- Realizar el mezclado por alrededor de 6 h.

Paso 2.- Reducción

- Calentar (10° C/min) la muestra a 1200° C.
- Mantener esta temperatura por dos horas.
- Continuar con un enfriamiento (30° C/min) a presión normal y con atmósfera de argón.

Paso 3.- Norma

- Adicionar en relación a 80 g de muestra:

Hierro puro (700 g)
Carbono (1,26 g)
Manganeso (3,15 g)
Silicio (1,47 g)

Paso 4.- Compactación/ Extrusión

- Verter la mezcla en polvo directamente en el molde (el diámetro interior es de 52 mm) que está lubricado con grafito.
- Compactar el polvo en un lingote con una máquina de extrusión a temperatura ambiente y una presión de 940MPa.
- Extraer el aire e introducir argón, para evitar la oxidación del lingote durante el calentamiento.
- Calentar la muestra a 1100° C, durante 5 minutos, usando bobina de inducción.
- Extruir a una presión de 750 Mpa, relación de extrusión es de 9:1.

Figura A. 1 *Diagrama de flujo de la transformación de escoria proveniente de ESCAMAS LAMINADAS a ACEROS A36*

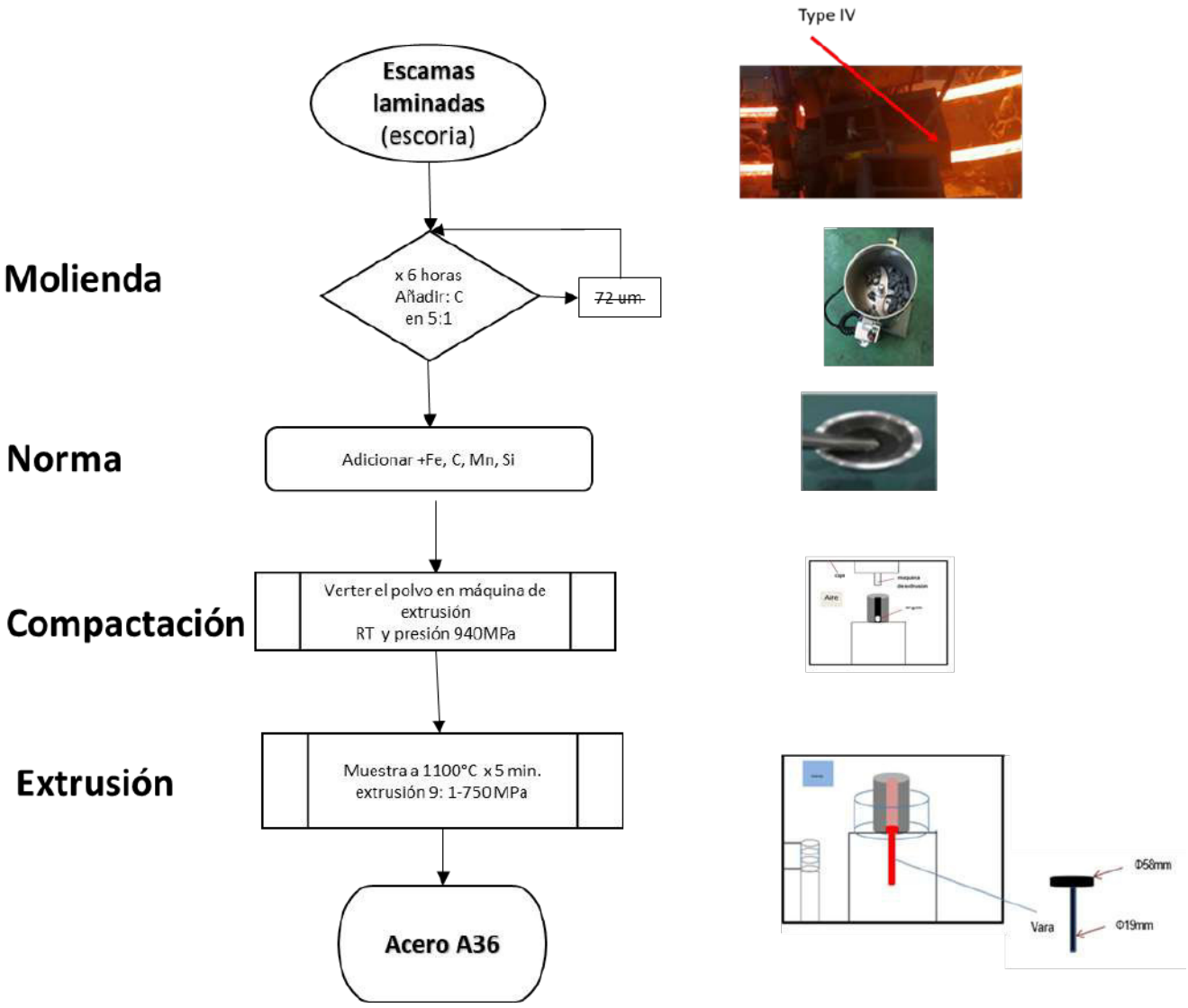
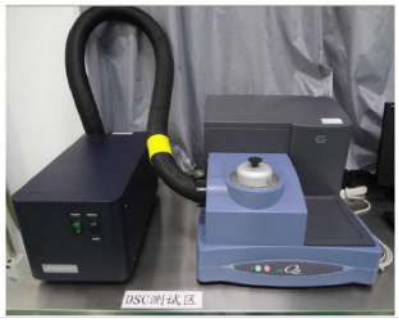
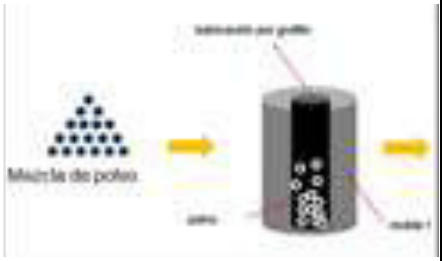
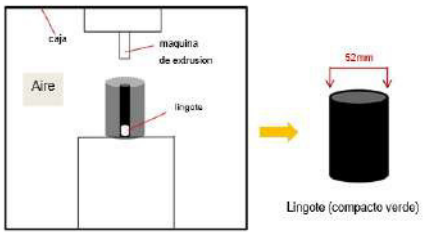
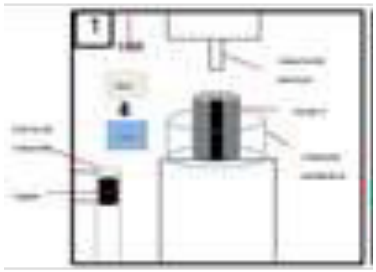
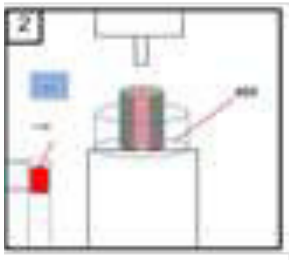
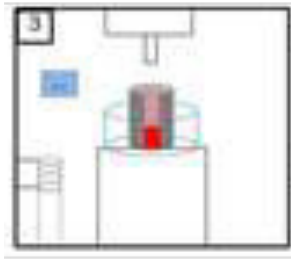
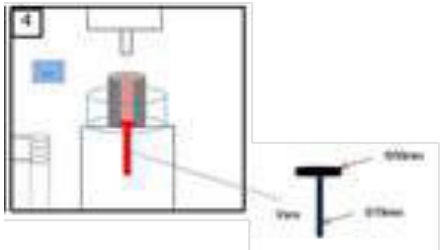


Tabla A. 1 *Transformación de escoria proveniente de ESCAMAS LAMINADAS a ACEROS A36*

	Transformación de escoria proveniente de ESCAMAS LAMINADAS a ACEROS A36		
1	**Molienda**		Triturar y uniformizar los granos usando un tamiz de 72 um. Adicionar carbono a cada muestra en una relación 5:1. Mezclar por alrededor de 6H.
2	**Reducción**		Calentar (10°C/min) la muestra a 1 200° C. Mantener esta temperatura por dos horas. Continuar con un enfriamiento (30° C/min) a presión normal y con atmósfera de argón
3	**Norma**		Adicionar en relación +Fe puro (80/700) C (1,26g), Mn (3,15g) Si (1,47g).

4	**Compactación**	 	Verter la mezcla en polvo directamente en el molde (el diámetro interior es de 52 mm) que está lubricado con grafito. Compactar el polvo en un lingote con una máquina de extrusión a temperatura ambiente y la presión es de 940MPa.
	Extrusión	   	Extraer el aire e introducir argón para evitar la oxidación del lingote durante el calentamiento. Calentar la muestra a 1 100°C, durante 5 minutos, usando bobina de inducción. Extruir a una presión de 750 Mpa, relación de extrusión es de 9: 1. La varilla obtenida tiene densidad relativa superior a 95 %

A.2. Beneficio tecnológico

Las muestras tratadas después del proceso propuesto (Figura A.1) concuerdan con la propiedad que rige la norma ASTM 36, debido a que cumplen con la composición química (Tabla A.2) y respuesta a las propiedades mecánicas que plantea dicha norma (Tabla A.3).

Es decir, al cumplir con la especificación estándar este elemento puede usarse como acero estructural para construcciones de puentes, edificios, estructuras atornilladas y/o soldadas. Estos los podemos encontrar en ángulos, perfiles, soleras, vigas, entre otros.

El tipo de material obtenido en la presente investigación es utilizado en la fabricación de estructuras de acero soldadas y atornilladas para la construcción industrial y civil, así como para la construcción de puentes. El acero laminado ASTM A36 también se utiliza en la fabricación de artículos y piezas para usos generales del sector de la construcción y la ingeniería.

Tabla A. 2 *Lista de elementos presentes en el Acero A36*

Elemento	C	Cu	Fe	Mn	P	S
%	0.25	0.02	99	0.8-1.2	Máx. 0.04	Máx. 0.05

.

Tabla A. 3 *Comparación de propiedades mecánicas de la varilla A36 fabricada a partir de la escoria de escamas laminadas*

Acero	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)
Norma ASTM A36	235	370-500	≥26
Varilla producida en esta investigación	236	393	27.4

A.3 NORMAS

Norma: ASTM 615

URL: https://www.astm.org/a0615_a0615m-22.html

Standard Specification for Deformed and Plain Billet-Steel Bars for Concrete Reinforcement[1]

This standard is issued under the fixed designation A 615/A 615M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This specification covers deformed and plain billet-steel bars for concrete reinforcement in cut lengths and coils. The standard sizes and dimensions of deformed bars and their number designations are given in Table 1. The text of this specification references notes and footnotes which provide explanatory material. These notes and footnotes (excluding those in tables and figures) shall not be considered as requirements of the specification.

1.2 Bars are of three minimum yield levels: namely, 40 000 [300 MPa], 60 000 [420 MPa], and 75 000 psi [520 MPa], designated as Grade 40 [300], Grade 60 [420], and Grade 75 [520], respectively.

1.3 Hot-rolled plain rounds, in sizes up to and including 2 in. [50.8 mm] in diameter in coils or cut lengths, when specified for dowels, spirals and structural ties or supports shall be furnished under this specification in Grade 40 [300], Grade 60 [420], and Grade 75 [520]. For ductility properties (elongation and bending), test provisions of the nearest smaller nominal diameter deformed bar size shall apply. Requirements providing for deformations and marking shall not be applicable.

NOTE 1—Welding of the material in this specification should be approached with caution since no specific provisions have been included to enhance its weldability. When steel is to be welded, a welding procedure suitable for the chemical composition and intended use or service should be used. The use of the latest edition of ANSI/AWS D 1.4 is recommended. This document describes the proper selection of the filler metals, preheat/interpass temperatures, as well as, performance and procedure qualification requirements.

1.4 This specification is applicable for orders in either inch-pound units (as Specification A 615) or in SI units (as Specification A 615M).

1.5 The values stated in either inch-pound units or SI units are to be regarded as standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system must be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with the specification.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

A 6/A 6M Specification for General Requirements for Rolled Structural Steel Bars, Plates, Shapes, and Sheet Piling[2]

A 370 Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products[3]

A 510 Specification for General Requirements for Wire Rods and Coarse Round Wire, Carbon Steel[3]

A 510M Specification for General Requirements for Wire Rods and Coarse Round Wire, Carbon Steel (Metric)[3]

A 700 Practices for Packaging, Marking, and Loading Methods for Steel Products for Domestic Shipment[4]

A 706/A 706M Specification for Low-Alloy Steel Deformed and Plain Bars for Concrete Reinforcement[2]

E 29 Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications[5]

2.2 *AWS Standard:*

ANSI/AWS D 1.4 Structural Welding Code—Reinforcing Steel[6]

2.3 *U.S. Military Standards:*

MIL-STD-129 Marking for Shipment and Storage[7]

MIL-STD-163 Steel Mill Products Preparation for Shipment and Storage[7]

2.4 *U.S. Federal Standard:*

Fed. Std. No. 123 Marking for Shipment (Civil Agencies)[7]

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *deformed bar, n*—steel bar with protrusions; a bar that is intended for use as reinforcement in reinforced concrete construction.

---

[1] This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A-1 on Steel, Stainless Steel, and Related Alloys and is the direct responsibility of Subcommittee A01.05 on Steel Reinforcement.

Current edition approved March 10, 2000. Published April 2000. Originally published as A 615 – 68. Last previous edition A 615/A 615M – 96a[ε1].

[2] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.04.

[3] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.03.

[4] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.05.

[5] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.02.

[6] Available from American Welding Society, 550 N.W. LeJeune Road, P.O. Box 351040, Miami, FL 33135.

[7] Available from Standardization Documents Order Desk, Bldg. 4 Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094, Attn: NPODS.

Norma ASTM A36/A 36M

URL: https://www.astm.org/a0036_a0036m-19.html

Designation: A 36/A 36M – 93a

Standard Specification for Structural Steel[1]

This standard is issued under the fixed designation A 36/A 36M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This specification[2] covers carbon steel shapes, plates, and bars of structural quality for use in riveted, bolted, or welded construction of bridges and buildings, and for general structural purposes.

1.2 Supplemental requirements are provided where improved internal quality and notch toughness are important. These shall apply only when specified by the purchaser in the order.

1.3 When the steel is to be welded, it is presupposed that a welding procedure suitable for the grade of steel and intended use or service will be utilized.

1.4 The purchaser should consider specifying supplemental requirements, such as fine austenitic grain size and Charpy V-Notch Impact requirements, when Group 4 or Group 5 wide flange shapes are specified for use in other than column or compression applications.

1.5 The values stated in either inch-pound units or SI (metric) units are to be regarded separately as standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents, therefore, each system must be used independent of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with this specification.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

A 6/A 6M Specification for General Requirements for Rolled Steel Plates, Shapes, Sheet Piling, and Bars for Structural Use[3]

A 27/A 27M Specification for Steel Castings, Carbon, for General Application[4]

A 307 Specification for Carbon Steel Bolts and Studs, 60 000 psi Tensile Strength[5]

A 325 Specification for Structural Bolts, Steel, Heat Treated, 120/105 ksi Minimum Tensile Strength[5]

A 325M Specification for High-Strength Bolts for Structural Steel Joints [Metric][5]

TABLE 1 Appurtenant Material Specifications

NOTE—The specifier should be satisfied of the suitability of these materi the intended application. Composition and/or mechanical properties mi different than specified in A 36/A 36M.

Material	ASTM Designation
Steel rivets	A 502, Grade 1
Bolts	A 307, Grade A or F 568, Class 4.
High-strength bolts	A 325 or A 325M
Steel nuts	A 563 or A 563M
Cast steel	A 27/A 27M, Grade 65–35 [450–2
Forgings (carbon steel)	A 668, Class D
Hot-rolled sheets and strip	A 570/A 570M, Grade 36
Cold-formed tubing	A 500, Grade B
Hot-formed tubing	A 501

A 500 Specification for Cold-Formed Welded and Si less Carbon Steel Structural Tubing in Rounds Shapes[6]

A 501 Specification for Hot-Formed Welded and Sean Carbon Steel Structural Tubing[6]

A 502 Specification for Steel Structural Rivets[5]

A 563 Specification for Carbon and Alloy Steel Nuts[5]

A 563M Specification for Carbon and Alloy Steel [Metric][5]

A 570/A 570M Specification for Steel, Sheet and S Carbon, Hot-Rolled, Structural Quality[7]

A 668 Specification for Steel Forgings, Carbon and A for General Industrial Use[8]

F 568 Specification for Carbon and Alloy Steel Exter Threaded Metric Fasteners[5]

3. Appurtenant Materials

3.1 When components of a steel structure are ident with this ASTM designation but the product form is listed in the scope of this specification, the material conform to one of the standards listed in Table 1 u otherwise specified by the purchaser. Table 1 does provide any specification requirements to a manufactur processor. Orders to a manufacturer or processor sh describe the required ASTM designation for product f not listed in the scope of this specification. Unless othe specified, all plain and threaded bars used for anch purposes shall be subjected to mechanical tests and conform to the tensile requirements of Section 8; he bolts used for anchorage purposes shall conform to Sp cation A 307 or F 568; and all nuts shall conform t

[1] This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A-1 on Steel, Stainless Steel, and Related Alloys, and is the direct responsibility of Subcommittee A01.02 on Structural Steel for Bridges, Buildings, Rolling Stock, and Ships.
Current edition approved Aug. 15, 1993. Published October 1993. Originally published as A 36 – 60 T. Last previous edition A 36/A 36M – 93.

[2] For ASME Boiler and Pressure Vessel Code Applications, see related Specifications SA-36 in Section II of that Code.

[3] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.04.

[4] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.02.

[5] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 15.08.

[6] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.01.

[7] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.03.

[8] *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 01.05.

A.5 – PUBLICACIONES

Artículo: Structural and hyperfine magnetic properties of primary steelmaking slag

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-022-01797-z

Hyperfine Interactions (2022) 243:11
https://doi.org/10.1007/s10751-022-01797-z

Structural and hyperfine magnetic properties of primary steelmaking slag

Marlon I. Valerio-Cuadros[1,2] · A. G. Bustamante Dominguez[1] · R. A. Valencia-Bedregal[1] · L. E. Borja-Castro[1] · S. M. Espinoza Suarez[1] · H. A. Cabrera-Tinoco[1,3] · C. H. W. Barnes[4] · L. De Los Santos Valladares[1,4,5]

Accepted: 2 December 2021 / Published online: 2 February 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Abstract

Nowadays there is a high interest in the recovery of industrial steel waste into useful by-products. For that purpose, it is important to know the physical and chemical properties of steel slag in order to better understand its characteristics and thus seek applications. In this work, we study primary steel slag formed in an electric arc furnace (EAF). Here we present the structural characterization and magnetic properties of the slag performed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy. The elements Zn, Fe, Cl, Ca, and K and the phases Fe_3O_4, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$, ZnO, and KCl were identified by XRF and XRD, respectively. Mössbauer spectroscopy at room temperature shows one doublet typical for Fe^{2+}, and sextets corresponding to Fe_3O_4, and Fe_2O_3. ^{57}Fe-Mössbauer spectroscopy appears as a necessary tool in metallurgical slag research.

Keywords Steelmaking slag · Mössbauer spectroscopy · X-ray diffraction · Electrical arc furnace

Artículo: Characterization and Mössbauer spectroscopy of steel slag generated in the ladle furnance in SIDERPERU steel plant

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-022-01799-x

Hyperfine Interactions (2022) 243:12
https://doi.org/10.1007/s10751-022-01799-x

Characterization and Mössbauer spectroscopy of steel slag generated in the ladle furnance in SIDERPERU steel plant

A. G. Bustamante Dominguez[1] · M. I. Valerio-Cuadros[1,2] · L. E. Borja-Castro[1] · R. A. Valencia-Bedregal[1] · J. Flores Santibañez[1] · S. M. Espinoza Suarez[1] · H. Cabrera-Tinoco[1,3] · N.O Moreno[4] · C. H. W. Barnes[5] · L. De Los Santos Valladares[1,5,6]

Accepted: 1 February 2022 / Published online: 9 February 2022
© The Author(s) 2022

Abstract

The steel industry produces large amounts of slag coming from different stages during the steelmaking process every year. Currently, there are numerous attempts to recycle it or to use it in some other industry sectors and to preserve the environment. The characteristics of the slag depends on the steelmaking process and it is crucial to have it before any attempt of recycling. In this work, slag sample produced in the ladle furnace from SIDERPERU steel plant were collected and analyzed by using energy dispersion X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), SQUID magnetometer and Mössbauer spectroscopy. The chemical analysis obtained by EDX and XRF indicate that the main elemental composition of the material is Fe, Ca, Si and Cr. XRD identifies that these elements are in the phases: FeO, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3, Ca_2SiO_4, and $Ca_{2,32}Mn_{0,68}SiO_7$. Magnetometry measurements suggest the Verwey transition for magnetite and the Morin transition for hematite are screened by the presence of superparamagnetic phases. The Mössbauer spectrum shows two doublets related to Fe^{2+} and Fe^{3+} ions with hyperfine parameters belonging to that of non-stoichiometric wustite. Also, the presence of hyperfine fields characteristic of the Fe_3O_4 and Fe_2O_3 phase identified at room temperature verifies the magnetometry analysis. The analysis of the sample used in this work reveals details connected with the steel fabrication processes and are helpful for posterior recycling attempts.

Keywords Ladle Furnace · Steel slag · Steelmaking process · Mössbauer Spectroscopy · Iron oxides

Artículo: Characterization of steel billet scales generated during the continuous casting process in SIDERPERU steel plant

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-021-01778-8

Hyperfine Interactions (2021) 242: 53
https://doi.org/10.1007/s10751-021-01778-8

Characterization of steel billet scales generated during the continuous casting process in SIDERPERU steel plant

L. E. Borja-Castro[1] · A. Bustamante Dominguez[1] · M. I. Valerio-Cuadros[1,2] · R. A. Valencia-Bedregal[1] · H. A. Cabrera-Tinoco[1,3] · S. M. Espinoza Suarez[1] · J. Kargin[4] · N. O. Moreno[5] · C. H. W. Barnes[6] · L. De Los Santos Valladares[1,4,6]

Accepted: 21 November 2021 / Published online: 6 December 2021
© The Author(s) 2021

Abstract

Tons of waste is produced during iron steel's industrial production, creating environmental pollution. This work aims to characterize the steel scale formed on the billet surface during the last step of steel production in the SIDERPERU steel plant. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows stacked layers one above the other on steel billets scales surface. Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-ray Fluorescence (XRF) reveal the high content of Fe and O, with Ca, Si, Mn, and Cr as minority elemental compounds. X-ray Diffraction (XRD) shows FeO, α-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 as crystallographic phases. Magnetometry reveals Verwey transition and paramagnetic signals that screen the Morin transition. Mössbauer Spectroscopy at room temperature displays magnetic and non-magnetic parts. The non-magnetic part has the hyperfine parameters corresponding to predominant nonstoichiometric wustite. Octahedral (Fe^{+2}/Fe^{3+}) and tetrahedral Fe^{+3} hyperfine fields of 46.0 and 49.4 T values respectively are associated to nonstoichiometric magnetite and another sextet with a hyperfine field of 52.0 T is related to hematite.

Keywords Steel billet scale · Continuous casting · Iron oxides · Mössbauer spectroscopy

Artículo: Characterization of black slags obtained during smelting in the electric arc furnace from SIDERPERU following reduction

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-022-01791-5

Hyperfine Interactions (2022) 243:8
https://doi.org/10.1007/s10751-022-01791-5

Characterization of black slags obtained during smelting in the electric arc furnace from SIDERPERU following reduction

H. A. Cabrera-Tinoco[1,2] · R. A. Valencia-Bedregal[1] · L. E. Borja-Castro[1] · M. I. Valerio-Cuadros[1,3] · A. G. Bustamante Dominguez[1] · Xiaoli Zhao[4] · Youyun Zhang[4] · Chengmu Zheng[4] · N. O. Moreno[5] · Deliang Zhang[4] · C. H. W. Barnes[6] · L. De Los Santos Valladares[1,4,6]

Accepted: 2 January 2022 / Published online: 17 January 2022
© The Author(s) 2022

Abstract

The primary process in an electrical arc furnace (EAF) during industrial steelmaking results in tons of black slags which cause pollution to the environment. In this work, the iron oxides of black slags generated in the EAF from the SIDERPERU plant, Peru was reduced via the carbothermal reaction. The reduction of the black slag to α-Fe is demonstrated by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetometry. However, phases with calcium and silicon persist in the sample after the carbothermal process. The thermodynamic calculations of the most probable reactions sequence were performed to understand the reduction process. The magnetometry measurements confirm the presence of ferromagnetic domains, supporting the success of the reduction of the black slag to α-Fe. The reduced black slags were recycled into a HRB335 steel rod by consolidation and extrusion processes and inspected by X-ray fluorescence.

Keywords Black slag · iron oxides · electric arc furnace · carbothermal reduction · Mössbauer spectroscopy, HRB335 steel

Artículo: Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-021-01769-9

Hyperfine Interactions (2021) 242: 29
https://doi.org/10.1007/s10751-021-01769-9

Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting

S. M. Espinoza Suarez[1] · L. E. Borja-Castro[1] · M. I. Valerio-Cuadros[1,2] · A. Bustamante Domínguez[1] · H. A. Cabrera-Tinoco[1,3] · E. Huaman[1] · R. A. Valencia-Bedregal[1] · Xiaoli Zhao[4] · Youyun Zhang[4] · Deliang Zhang[4] · C. H. W. Barnes[5] · L. De Los Santos Valladares[1,4,5]

Accepted: 8 November 2021 / Published online: 15 November 2021
© The Author(s) 2021

Abstract

A billet is a bar made from crude steel which surface contains scales which are rich in iron oxides. This study presents the carbothermal reduction of the scales formed in steel billets. The process included the reaction of the iron oxides contents with carbon (in ratio 5:1) and annealing in a tubular furnace under argon atmosphere. The occurred reactions are discussed using thermodynamic calculations and thermal analysis which indicate a three-stage reduction process $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3C \rightarrow \alpha$-Fe with intermediate reactions at the interval temperature 960 and 1300 °C. The X-ray diffraction confirms the reduction to α-Fe with minor presence of unreacted C, magnetite and wustite. Mössbauer spectroscopy analysis was performed at room temperature where a typical sextet corresponding to the dominant α-Fe is shown as well as wustite, magnetite and cementite to a lesser extent. The magnetization measurements confirm the ferromagnetic state corresponding to the α-Fe.

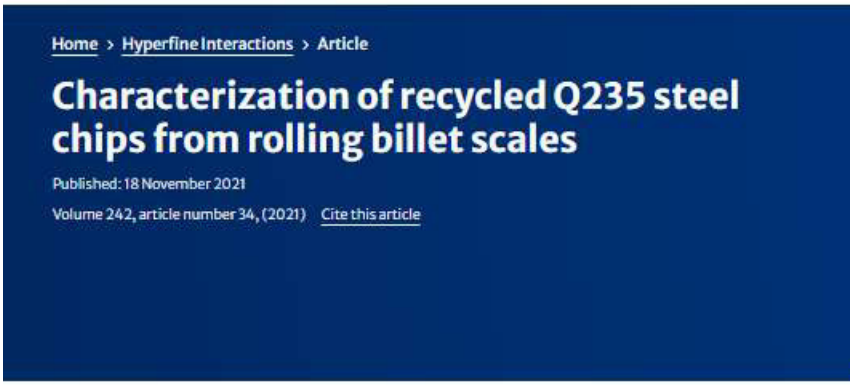
Keywords Mill scales · Steel billets · Continuous casting process · Steel industry · Mossbauer spectroscopy · Carbothermal reduction · X-ray diffraction

Artículo: Characterization of recycled Q235 steel chips from rolling billet scales

Nombre de Revista: *Hyperfine Interactions*

Web of Science

DOI: https://doi.org/10.1007/s10751-021-01764-0



A. G. Villasante Miranda, L. E. Borja-Castro, R. A. Valencia-Bedregal, S. M. Espinoza Suarez, M. I. Valerio-Cuadros, A. Bustamante Domínguez, Xiaoli Zhao, Youyun Zhang, Chengmu Zheng, C. H. W. Barnes, Deliang Zhang & L. De Los Santos Valladares

94 Accesses 2 Citations Explore all metrics →

Abstract

In the last decades, the demand for steel has increased exponentially generating tons of waste impacting the environment. The most common waste in steelmaking process are slags which are produced during the rolling process of steel billets. This situation has encouraged the scientific community in finding environmentally possible ways to take advantage of this slags. In this work, we present the structural and magnetic properties of solid state recycled Q235 steel chips obtained by powder metallurgy and extrusion process from oxide scales of billets. The characterization of the recycled Q235 chips was performed by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. The X-ray diffraction reveals α-Fe as the predominant crystallographic phase and non-stoichiometric wüstite in minor amount. The Mössbauer spectrum revealed a sextet associated to α-Fe phase with a hyperfine magnetic field B_{hf} ~ 33 T and two doublets associated with Fe^{2+} and Fe^{3+} from the non-stoichiometric wüstite. Magnetic measurements show a ferromagnetic behavior because the presence of α-Fe which is the predominant phase and hysteresis is also observed under low applied fields.