

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

SECCIÓN DE POST-GRADO



**DESARROLLO DE LOS PROCESOS
DE SINTERIZACIÓN DE
CONCENTRADOS MAGNÉTICOS**

TESIS

**PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS CON MENCIÓN
EN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

HONORATO SANCHEZ QUISPE

PROMOCIÓN 1997-II

LIMA - PERÚ

2001

RESUMEN

El proceso de sinterización es importante en la industria siderúrgica para obtener pélets y sinter; este proceso consiste en aglomerar partículas finas y sueltas en una masa compacta y porosa mediante reacciones fisico-químicas por efecto de la temperatura.

Las pruebas experimentales de sinterización y compactación de pélets, briquetas y pastillas se realizaron en los Laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería, con concentrados magnéticos de minerales de hierro de Tintaya y Marcona, paralelamente se modela un régimen de sinterización con Fe_2O_3 químicamente puro. Estos concentrados son sometidos a análisis granulométrico, químico y metalográfico.

Se estudia el proceso de Piro-Sinterización bajo los criterios de las teorías: sinterización en fase sólida y en presencia de fase líquida, entre 1160 a 1240 °C y durante 20 a 40 minutos para examinar el desarrollo de la fase líquida. Los productos obtenidos son analizados por las técnicas de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente se evaluó la influencia del régimen de sinterización a la resistencia de compactación tomando en cuenta los criterios de formación de fase líquida. Los datos experimentales obtenidos de temperatura y tiempo, servirán como punto de partida para el diseño de un horno de sinterización.

ABSTRACT

The sinterization process is important in the siderurgical industry in order to get obtain pellets and sinter; this process consists on agglomerate fine particles and you loose into a compact and porous mass through physical-chemical reactions by effect of temperature.

The sintering experimental tests and pellets compactation, briquettes and pills were performed at the Laboratories of the National University of Engineering, with iron ore magnetic concentrated from minerals of Tintaya and Marcona, parallely it is modeled one sinterizacion regime with Fe_2O_3 chemically pure. These concentrated are submitted to the granulometric, chemical and metalographic analysis

The process of Piro-Sinterization is studied under criteria of the theories: sinterization in solid phase and in presence of liquid phase, between 1160 to 1240 °C and during 20 to 40 minutes in order to examine the developing of the liquid phase. The obtained products are analyzed by the techniques of optic microscopy (MO) and scanning electron microscopy (SEM). Finally the influence of the regime of the sintering of the compacting strength was assessed taking into account the criteria of formation liquid phase. The experimental data obtained about temperature and time, will serve as starting point for the design of a sinterizacion furnace.

PROLOGO

El hierro es uno de los elementos mas difundidos en la tierra, constituye el 4% de la masa de toda la parte superior de la corteza terrestre, se presenta en forma natural como minerales de hierro preferentemente como óxidos siendo el material esencial de la industria siderúrgica.

Nuestro país tiene reservas importantes de minerales de hierro, se encuentran distribuidos a lo largo de la costa y cordillera occidental; en forma de afloramientos o como depósitos de hierro, en Cusco y en Apurímac se encuentran una franja con los mayores volúmenes y adecuadas calidades formando el denominado Metalotecto de Ferrobamba. En esta franja se ubica el yacimiento minero de Tintaya dedicada a la concentración de minerales de cobre, y la ganga en cantidades ingentes de esta explotación se deposita permanentemente en su relavera. En general las reservas de Tintaya es polimetálica con cantidades apreciables en cobre y hierro.

La Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, efectuó los estudios de concentración magnética de minerales de hierro de la relavera de Tintaya, estos materiales sirvieron de base para el desarrollo

del Trabajo de Investigación en la presente Tesis. Con los concentrados magnéticos del yacimiento de Marcona, se realiza un análisis comparativo a fin de apreciar el desarrollo de las fases durante el proceso de sinterización y su influencia de estas en la resistencia a la compresión, análogamente se realizaron pruebas a condiciones idénticas con polvos de Fe_2O_3 químicamente puro, a fin de determinar el mecanismo de formación de fases durante el proceso.

Resultado de esta trabajo de investigación se obtienen datos experimentales de temperatura y tiempo de sinterización óptimos para la obtención de pélets resistentes a la compresión, al transporte y a la manipulación.

El trabajo esta organizado en cuatro capítulos. El CAPITULO I, da una visión global para comprender los alcances del trabajo y el plan de Investigación. En el CAPITULO II, se da los fundamentos teóricos de la sinterización en fase sólida y en presencia de fase líquida, en donde se sustenta los resultados experimentales. En el CAPITULO III, se describe las condiciones y las características de la metodología experimental empleada, se describe los procedimientos para la sinterización y las pruebas de compactación de pélets, briquetas y pastillas de concentrados magnéticos. El CAPITULO IV, es el análisis y la interpretación de los resultados obtenidos, así como la comparación de los resultados.

Debo expresar mi agradecimiento a mis colegas del Departamento Académico de Metalurgia de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, por haberme apoyado durante el tiempo que duro mis estudios de Posgrado y la elaboración de la Tesis, en especial a los Ings.

Eduardo Quispe, Félix Estrada, Milner Segovia, Víctor Dueñas, y Raúl Vargas.

Mi agradecimiento también a los docentes de Posgrado de la especialidad de Ciencia de los Materiales de la Universidad Nacional de Ingeniería por sus enseñanzas. Mi gratitud al Mgt. Isaías Flit por su orientación en la elaboración del plan de investigación. Especial gratitud al M.Sc. Jorge González G. asesor de la Tesis, quién me orientó permanentemente en la ejecución del proyecto desde la propuesta inicial hasta la conclusión. Agradezco también a los Profesores de la UNI: Jhon Cuya, Alcides López, Alfredo Luyo; Al Ing. Jesús Ruiz de la PUCP; y a todas las personas que de una y otra forma han colaborado en la realización del presente trabajo.

Lima, agosto del 2001.

CONTENIDO

| | <u>PAG.</u> |
|---|-------------|
| RESUMEN _____ | V |
| ABSTRACT | VI |
| PROLOGO | VII |
| CONTENIDO | X |
| LISTA DE SIMBOLOS _____ | XII |
| CAPITULO I | |
| INTRODUCCION _____ | 1 |
| 1.1.- LOS RELAVES EN FORMA RETROSPECTIVA. | 1 |
| 1.2.- CONCENTRACION MAGNETICA DE LOS RELAVES DE TINTAYA. _____ | 5 |
| 1.3.- PERU: MARCO REFERENCIAL DE LOS RECURSOS MINEROS DE HIERRO. _____ | 8 |
| 1.4.- PLAN DE INVESTIGACION. | 13 |
| 1.4.1.- ANTECEDENTES. | 13 |
| 1.4.2.- JUSTIFICACION. | 14 |
| 1.4.3.- FORMULACION DE OBJETIVOS. | 15 |
| 1.4.4.- HIPOTESIS DE INVESTIGACION. | 16 |
| 1.4.5.- MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL DE SINTERIZACION. _____ | 18 |
| CAPITULO II | |
| MECANISMOS DE SINTERIZACION EN CONCENTRADOS MAGNETICOS _____ | 20 |
| 2.1.- PROCESOS DE SINTERIZACION. | 20 |
| 2.2.- SINTERIZACION EN FASE SOLIDA. | 25 |
| 2.2.1.- ENERGIA MOTRIZ. | 37 |
| 2.2.2.- MATERIALES FUENTES Y SUMIDEROS. | 38 |
| 2.2.3.- ETAPA INICIAL DE CRECIMIENTO DE CUELLOS Y ECUACIONES DE ENCOGIMIENTO. | 40 |
| 2.2.4.- ETAPA INTERMEDIA DE DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA Y DEL CRECIMIENTO DEL GRANO. | 46 |
| 2.2.5.- ETAPA FINAL CON ESPACIOS DE POROS CERRADOS. | 50 |
| 2.2.6.- ESTRUCTURA DE POROS. | 55 |
| 2.3.- SINTERIZACION EN PRESENCIA DE FASE LIQUIDA. | 57 |
| 2.3.1.- DENSIFICACION. | 61 |
| 2.3.2.- ENGROSAMIENTO. | 65 |

| | |
|--|----|
| 2.4.- OTROS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SINTERIZACION. | 66 |
| 2.4.1.- SINTERIZACION ACTIVA. | 67 |
| 2.4.2.- FACTORES DE COMPACTACION. | 69 |
| 2.4.3.- ATMOSFERAS DE SINTERIZACION. | 70 |
| 2.4.4.- FACTORES EN LA SINTERIZACION DE LA MAGNETITA. | 71 |

CAPITULO III

| | |
|--|-----|
| DESARROLLO EXPERIMENTAL | 76 |
| 3.1.- PLAN EXPERIMENTAL. | 76 |
| 3.1.1.- DESCRIPCION TECNICA. | 76 |
| 3.1.2.- MATERIALES DE EXPERIMENTACION. | 78 |
| 3.1.3.- DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL. | 80 |
| 3.2.- CARACTERIZACION DE LOS CONCENTRADOS MAGNETICOS. | 85 |
| 3.2.1.- PREPARACION DE POLVO DE Fe ₂ O ₃ . | 85 |
| 3.2.2.- ANALISIS PRE-SINTERIZADO. | 86 |
| 3.2.3.- CARACTERIZACION DE GRANO. | 89 |
| 3.2.4.- PELOTAMIENTO Y COMPRESION DE POLVOS. | 94 |
| 3.3.- PRUEBAS DE SINTERIZACION. | 98 |
| 3.3.1.- SINTERIZACION DE CONCENTRADOS MAGNETICOS. | 99 |
| 3.3.2.- RE-SINTERIZADO DE PELETS INDUSTRIAL. | 102 |
| 3.3.3.- SINTERIZACION EN EL HORNO DRAGO LURGI. | 103 |
| 3.4.- PRUEBAS DE COMPACTACION. | 106 |
| 3.4.1.- PREPARACION DE MUESTRA. | 106 |
| 3.4.2.- ANALISIS POS-SINTERIZADO. | 107 |
| 3.4.3.- PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA COMPACTACION. | 120 |
| 3.4.4.- ANALISIS DE FRACTURA. | 122 |
| 3.4.5.- COMPRESION DE PELETS INDUSTRIALES. | 126 |

CAPÍTULO IV

| | |
|--|-----|
| RESULTADOS EXPERIMENTALES | 128 |
| 4.1.- RESULTADOS POR MICROSCOPIA OPTICA I ELECTRONICA. | 128 |
| 4.2.- DESARROLLO DE FASES POR EDS. | 133 |
| 4.3.- COMPARACION DE RESULTADOS. | 138 |
| CONCLUSIONES | 148 |
| RECOMENDACIONES | 151 |
| MATERIALES DE REFERENCIA | 153 |
| ANEXOS | 156 |

LISTA DE SIMBOLOS

| | |
|------------|--|
| <i>A</i> | Area de un plano. |
| <i>a</i> | Radio de partícula esférica. |
| <i>B</i> | Constante geométrica y de material. |
| BHP | Broken Hill Proprietary |
| <i>b</i> | Vector de Burgers. |
| <i>C</i> | Condensación. |
| <i>C</i> | Contigüidad (fracción de superficie de grano sólido en contacto con otros granos). |
| ϵ | Contracción de vacancia. |
| CONCYTEC | Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. |
| <i>D</i> | Diámetro de esfera (de partícula). |
| <i>D</i> | Difusividad. |
| DAMT | Departamento Académico de Metalurgia. |
| DC | Direct Current (Corriente continua). |
| <i>E</i> | Evaporación. |
| <i>E-C</i> | Evaporación – condensación. |
| EDS | Energy Dispersive Spectroscopy (Microanálisis Dispersivo en Energía). |
| EPIM | Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica. |
| FIGMM | Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica. |
| FIM | Facultad de Ingeniería Mecánica. |
| FIP | Facultad de Ingeniería de Procesos. |
| FIQIML | Facultad de Ingeniería Química e Ingeniería Metalúrgica. |
| FIQM | Facultad de Ingeniería Química i Manufactura. |
| <i>GB</i> | Difusión de límite de grano. |
| <i>G</i> | Tamaño (diámetro medio) de grano. |
| <i>G</i> | Energía libre total de Gibbs, $H - TS$. |
| <i>g</i> | Gas. |
| <i>H</i> | Entalpía total, $U + PV$. |
| <i>h</i> | Mitad de la aproximación central y la interpenetración de la partícula. |
| hp | Horse power (= 745,7 joule/s). |

| | |
|----------------------|---|
| hr | <i>Hora(s).</i> |
| <i>J</i> | Flujo de la especie difusora. |
| <i>k</i> | Constante de Boltzmann. |
| <i>K</i> | Constante de equilibrio químico. |
| <i>L</i> | Dimensión (longitud). |
| <i>M</i> | Peso molecular. |
| <i>M</i> | Constante (= 1, en la etapa de reordenación; = 1/3, en la etapa de solución-reprecipitación). |
| MATERIAL A | Concentrado magnético experimental de la relavera de Tintaya. |
| MATERIAL B | Concentrado magnético industrial de Marcona. |
| MATERIAL C | Pélets industriales de Marcona. |
| MATERIAL D | Oxido férrico (III) químicamente puro (grado QP). |
| MEB | Microscopio electrónico de barrido. |
| MMTM | Millones de toneladas métricas. |
| MO | Microscopio óptico (metalúrgico). |
| <i>m</i> | Constante geométrica y de material. |
| min | Minuto(s). |
| <i>msnm</i> | Metros sobre el nivel del mar. |
| <i>N</i> | Número de átomos activados, o número de vacancias. |
| <i>N_o</i> | Número de sitios totales en la red cristalográfica. |
| <i>n</i> | Constante geométrica y de material. |
| <i>P</i> | Presión de vapor (de gas). |
| PIIS | Proyecto Integral de Investigación en Siderurgia. |
| <i>PF</i> | Flujo plástico. |
| PUCP | Pontificia Universidad Católica del Perú. |
| <i>ρ</i> | Radio de curvatura de cuello de dos esferas sinterizadas para un círculo tangencial. |
| <i>Q</i> | Energía de activación para el movimiento de los átomos. |
| QP | Químicamente puro. |
| r.p.m. | Revoluciones por minuto. |
| <i>R</i> | Constante universal de los gases. |
| <i>R_i</i> | Radio principal de curvatura de superficie <i>i</i> . |
| <i>r</i> | Radio de poro. |

| | |
|--------|---|
| S | Area superficial. |
| S | Solubilidad sólida en el líquido. |
| S | Entropía total. |
| SD | Difusión superficial. |
| s | Sólida. |
| T | Temperatura absoluta. |
| t | Tiempo de sinterización isotérmica. |
| TM | Tonelada métrica. |
| TMS | Tonelada métrica seca. |
| TMSD | Tonelada métrica seca por día. |
| UNCP | Universidad Nacional del Centro del Perú. |
| UNI | Universidad Nacional de Ingeniería. |
| UNSA | Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. |
| UNSAAC | Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. |
| UPG | Unidad de Posgrado. |
| V | Volumen. |
| VD | Difusión de volumen. |
| X | Diámetro (tamaño) de cuello de dos esferas (dos partículas) sinterizadas. |
| X/2 | Radio de cuello. |

LETRAS GRIEGAS

| | |
|----------|--|
| γ | Tensión superficial. |
| γ | Energía superficial. |
| Δ | Cambio finito en una cantidad. |
| Δ | Ancho de límite de grano. |
| | Porosidad. |
| η | Viscosidad. |
| Θ | Angulo de contacto del líquido humedeciente en el sólido. |
| κ | Término cinético del crecimiento de grano (sinterización en fase líquida). |
| κ | Constante (parámetro) térmicamente activado. |
| ρ | Densidad teórica. |

| | |
|----------|--|
| σ | Esfuerzo normal. |
| Φ | Angulo diedro formado por la sinterización de dos granos (partículas). |
| Ψ | Densificación (cambio de densidad debido a la sinterización). |
| Ω | Volumen atómico. |

SUBINDICES

| | |
|----------|-------------------|
| <i>b</i> | Límite de grano. |
| <i>f</i> | Etapa final. |
| <i>g</i> | Verde (crudo). |
| <i>i</i> | Etapa intermedia. |
| <i>o</i> | Etapa inicial. |
| <i>s</i> | Superficie. |
| <i>s</i> | Sinterizada. |
| <i>s</i> | Sólido. |
| <i>T</i> | Teórica. |
| <i>v</i> | Volumen. |

REFERENCIA

- []** Identifica fuente bibliográfica consultada (ver MATERIALES DE REFERENCIA en página 153).

CAPITULO I INTRODUCCION

1.1 LOS RELAVES EN FORMA RETROSPECTIVA

El yacimiento cuprífero de Tintaya se halla Localizada a una altitud de 4100 metros en la provincia de Espinar en Cusco **[19]**, adquirido en 1994 por un consorcio formado por dos compañías norteamericanas, Magma Copper Company y Global Magma Ltda. La mina pertenece desde 1996 a la empresa BHP TINTAYA S.A.

Los alrededores de la mina Tintaya fueron exploradas, es por ello que se logró descubrir Antapacay, Coroccohuayco y Ccatun Pucará, lo cual ha permitido elevar las reservas minerales de 50 millones de TM (1994) a 500 millones de TM (2000), que en el futuro se someterán al proceso de concentración por flotación, y se obtendrán concentrados de cobre y relave con contenido de hierro aproximadamente entre 12 a 15% **[12]**.

Los minerales que se presentan en la zona de óxidos son: crisocola, malaquita, azurita, cuprita, hematites, limonita, magnetita, y cobre nativo. Los minerales que se encuentran en la zona de sulfuros son: calcopirita, bornita, magnetita, piritita y calcosina. En la actualidad, la planta Tintaya tiene una capacidad instalada de 17500 TMSD y viene operando con 16500 TMSD produciendo un concentrado de cobre con una ley de 31% TCu, la tabla 1.1 y la figura. 1.1 muestran la producción diaria de los concentrados de cobre y los relaves.

TABLA 1.1
RESULTADOS DE LA CONCENTRACION DE MINERALES
DE COBRE DE TINTAYA (24 HORAS DE OPERACION)

| MATERIAL | PESO (TMSD) | LEY (%) | CONT.MET. (TMSD) | REC. (%) |
|----------|-------------|---------|------------------|----------|
| CABEZA | 16500,0 | 1,52 | 250,8 | 100,0 |
| CON. Cu | 736,2 | 31,0 | 228,2 | 91,0 |
| RELAVE | 15763,8 | 0,1 | 22,6 | 9,0 |

Fuente: Archivos de Planta de Operación de BHP Tintaya S.A., septiembre del 2000.

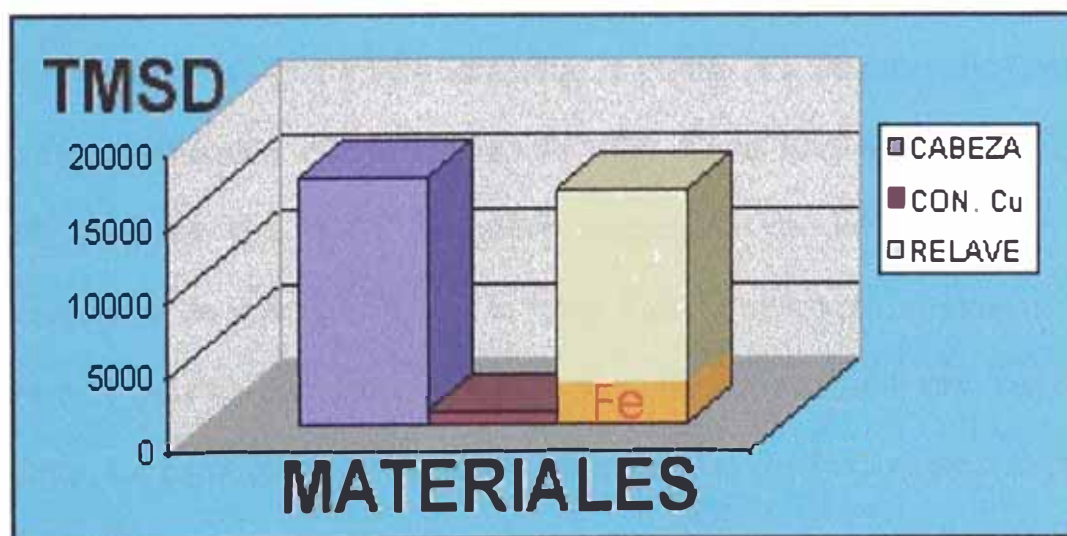


Fig. 1.1 Procesamiento diario de minerales de cobre en planta concentradora de BHP Tintaya S.A., septiembre del 2000.

La mineralización de cobre se considera genésicamente asociada a la monzonita cuarcífera y se presenta mayormente dentro de la faja de skarn, formando mantos y cuerpos irregulares que siguen el bandeamiento del skarn (estratificación de las calizas). Los principales estratos del yacimiento son:

La ZONA DE OXIDOS, con profundidad hasta 50 y 60 m donde predomina la crisocola, malaquita y brocantita; escasamente azurita, tenorita, cuprita y cobre nativo. La ZONA DE SULFUROS, debajo de los 300 m de profundidad con presencia de calcopiritas, calcosina y escasa bornita; la calcosina y raramente la covellina se presentan en la zona tenue de enriquecimiento secundario. Y la GANGA, constituida principalmente por pirita, cuarzo, granate, diopsido y magnetita.

Como ve, los relaves tienen diferente morfología en función de los diferentes tipos de minerales que se encuentran en el relave.

Partiendo de los antecedentes de la planta procesadora de Tintaya, desde su producción el 23 de marzo de 1985, hasta 1999 se ha acumulado 47,44 millones de TMS de relave, resultado de la producción de concentrados de cobre (observar la tabla 1.2). El hierro de la relavera (ver figura 1.2) esta en forma de magnetita, hematites, y pequeñísima cantidad de pirita. La poca pirita presente en los minerales de Tintaya se transfiere al concentrado de cobre durante la flotación. Los análisis químicos realizados en los relaves se aprecia en la tabla 1.3.

TABLA 1.2
TINTAYA: CONCENTRADO DE COBRE OBTENIDO Y
ACUMULACION DE RELAVES EN RELAVERA

| AÑO | CONCENTRADO DE Cu (TMS x 10 ³) | RELAVES (TMS x 10 ⁶) | CONC. MAG. RECUPERABLE (TMS con 65,90% de Fe) |
|--------------|---|-------------------------------------|--|
| 1985 | 61,47 | 1,35 | 119 272 |
| 1986 | 177,56 | 2,73 | 241 283 |
| 1987 | 166,91 | 2,79 | 246 584 |
| 1988 | 104,68 | 2,04 | 180 587 |
| 1989 | 126,06 | 2,36 | 208 594 |
| 1990 | 128,82 | 2,63 | 237 025 |
| 1991 | 147,66 | 2,80 | 247 468 |
| 1992 | 157,87 | 2,83 | 250 030 |
| 1993 | 157,68 | 2,79 | 246 584 |
| 1994 | 150,77 | 2,92 | 257 628 |
| 1995 | 221,22 | 4,05 | 428 676 |
| 1996 | 212,34 | 4,31 | 456 063 |
| 1997 | 241,52 | 4,55 | 480 807 |
| 1998 | 255,62 | 4,58 | 484 190 |
| 1999 | 263,29 | 4,71 | 497 937 |
| TOTAL | 2 573,47 | 47,44 | 4 582 728 |

Fuente: Archivos de Planta de Operación de BHP Tintaya S.A., abril del 2000.

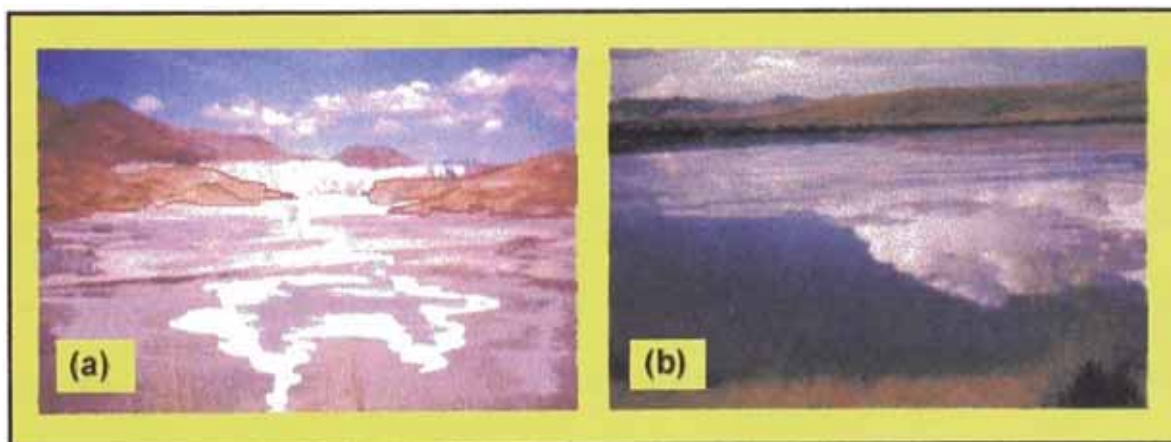


Fig. 1.2 Vistas panorámicas de la relavera de Tintaya: **(a)** depósitos de relaves en área seca; **(b)** área inundada de la relavera donde se observa espejo de agua.

TABLA 1.3
ANALISIS QUIMICO DEL COMPOSITO REPRESENTATIVO
DE LA RELAVERA

| ELEMENTO | % |
|--------------------------------|-------|
| CuT | 0,19 |
| CuOx | 0,05 |
| Fe | 12,78 |
| S | 0,10 |
| MgO | 1,72 |
| CaO | 24,38 |
| | (*) |
| Ins | 49,33 |
| Al ₂ O ₃ | 3,65 |
| SiO ₂ | 38,16 |
| Ag (gr/TM) | 3,48 |

Fuente: Laboratorio Fractal Químicos del Cusco y Laboratorio Químico de Tintaya 1994.

Leyenda: (*) = Por debajo del límite de detección.

1.2 CONCENTRACION MAGNETICA DE LOS RELAVES DE TINTAYA

Con la finalidad de encontrar un proceso óptimo de separación magnética para los relaves de Tintaya, se realizaron una serie de pruebas anteriores a este trabajo. La figura 1.3 muestra los flujos cuantitativos de la prueba experimental en laboratorio, procedimiento que se sigue para obtener concentrado magnético en condiciones excelentes. La descripción de las operaciones y parámetros, es como sigue **[34]**:

- DESLAMADO: se usa malla 400, mediante agua limpia se deslama separando relave grueso (+400M) y relave fino (-400M).

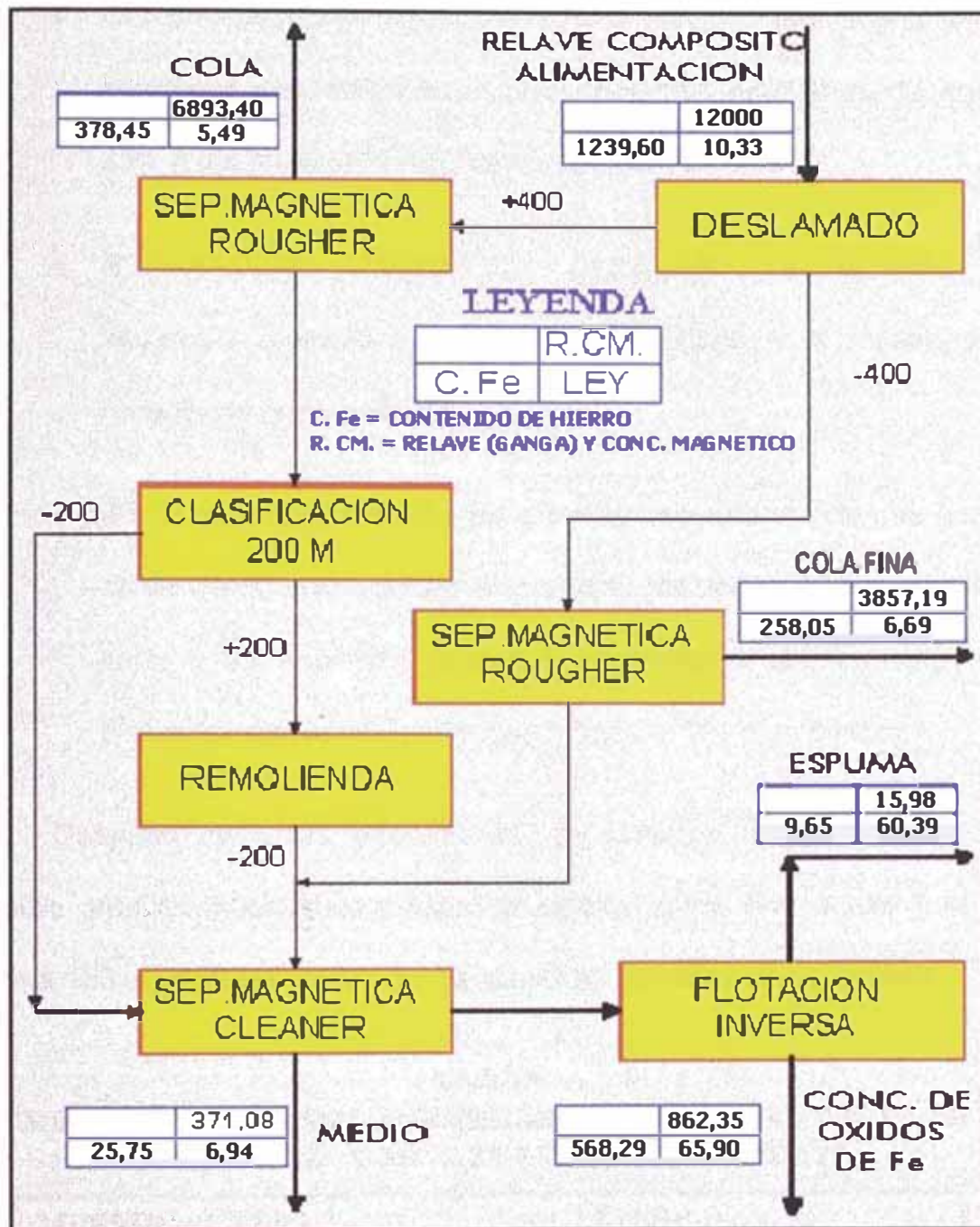


Fig. 1.3 Diagrama de flujo de la prueba óptima de concentración de minerales oxidados de la relavera de Tintaya, Convenio UNSAAC-TINTAYA, 1995.

- **SEPARACION MAGNETICA ROUGHER:** se efectúa por separado tanto a gruesos usando una intensidad de corriente eléctrica de 3 amperios y 25% de sólidos para los gruesos y 15% de sólidos para los finos.

- CLASIFICACION Y REMOLIENDA: al concentrado rougher se le somete a una clasificación granulométrica empleando la malla 200; a los gruesos o (+200M) se remuele a (-200M).
- SEPARACION MAGNETICA CLEANER: se alimenta al separador magnético el concentrado (-200M) y el concentrado rougher de finos (-400M).
- FLOTACION INVERSA.- Se alimentó concentrado cleaner a una celda de flotación donde el producto valioso se obtiene en las colas y las espumas contienen asociados a la magnetita o a partículas calcopirita-pirita-magnetita y arrastre de cuarzo.

Después de estas operaciones, se tomaron muestras para los análisis químico cuantitativo y estudios mineralógicos (ver anexo 1 en la página 156), las tablas 1.4 y 1.5 nos muestran los respectivos análisis.

TABLA 1 . 4
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACION
MAGNETICA CON RELAVES DE TINTAYA

| MUESTRA | PESO (gr) | LEYES (%) | | | | |
|------------|--------------|-----------|-------|------|------|-------|
| | | Fe | FeO | Cu | S | INS |
| ALIMENTO | 12000 | 10,33 | 2,44 | 0,19 | 0,14 | 56,63 |
| COLA | 6893,4 | 5,49 | 1,15 | 0,17 | 0,17 | 53,45 |
| COLA FINA | 3857,19 | 6,69 | 0,44 | 0,22 | 0,09 | 71,43 |
| MEDIO | 371,08 | 6,94 | 2,17 | 0,35 | 0,27 | 71,68 |
| CONC. OXI. | 862,35 | 65,90 | 21,45 | 0,12 | 0,05 | 10,03 |
| ESPUMA | 15,98 | 60,39 | 19,80 | 1,62 | 4,44 | 14,90 |

Fuente: Informe del Proyecto de Investigación del Convenio TINTAYA-UNSAAC, 1995.

TABLA 1.5
MINERALOGIA: CONCENTRADO MAGNETICO
EXPERIMENTAL DE TINTAYA

| MALLA | ANALISIS MINERALOGICO-QUIMICO |
|-------|---|
| +60 | La magnetita se encuentra incluido en el cuarzo y asociada con la hematites (diseminada) con mayor presencia de cuarzo (solvente). |
| +100 | Parcialmente libre, magnetita incluida en cuarzo de pequeña cantidad, mayor presencia de cuarzo y de malaquita asociado a la magnetita. |
| +175 | 30 % libre de magnetita, 50 % no liberado de magnetita asociado con cuarzo, 20 % de contenido de bornita, calcopirita, mica y cuarzo. |
| +200 | 50 % magnetita liberada, 40 % no liberada (magnetita + cuarzo en forma diseminada), 10 % otros (crisocola, limonita). |
| +325 | 75 % magnetita liberada, 20 % magnetita parcialmente liberada, 10 % otros (crisocola, limonita). |
| -325 | 87 % magnetita liberada, 10 % magnetita parcialmente liberada, 3 % otros (crisocola, limonita, cuarzo). |

Fuente: Informe del Proyecto de Investigación del Convenio UNSAAC-TINTAYA, 1995.

1.3 PERU: MARCO REFERENCIAL DE LOS RECURSOS MINEROS DE HIERRO

Se conocen 70 yacimientos de hierro en el Perú, distribuidos principalmente a lo largo de la costa y las cordilleras occidental-central. Se han identificado 12 localidades con yacimientos de hierro **[23]** que son potencialmente grandes (ver tabla 1.6 y la figura 1.4).

La Faja Metalotecto de Ferrobamba se encuentra ubicado en el extremo sur Peruano, entre los 14° y 15° latitud sur a lo largo de la cordillera occidental andina, es una zona mineralizada de hierro y cobre con menores proporciones de plomo, zinc, oro, plata, níquel, manganeso y molibdeno; se extiende por cerca de 350 Km de largo y 70 a 90 Km de

ancho, en los departamentos de Apurímac y Cusco, siguiendo una dirección NW-SE como se muestra en la figura. 1.5(a). En esta área se encuentran, las reservas potenciales de hierro más grandes del país [34].

TABLA 1.6
RESERVAS ESTIMADAS DE PRINCIPALES YACIMIENTOS DE HIERRO

| YACIMIENTO | PROVINCIA | MMTM | DEPAR.. | MMTM | Fe (%) |
|--------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Tambo Grande | Piura | 1,6 | Piura | 1,6 | 42-64 |
| Marcona | Nazca | 500 | Ica | 500 | 60 |
| Rondoni | Ambo | 20 | Huanuco | 20 | >60 |
| Huacravilca | Huancayo | 5 | Junín | 5 | 50-60 |
| Imanccasa | Tayacaja | 20 | Huancavelica | 20 | 50-60 |
| Huancabamba | Andahuaylas | 500 | Apurímac | 1480 | 60-67 |
| San Juan de Chacña | Aymaraes | 800 | | | |
| Pampachiri | Andahuaylas | 130 | | | |
| Sr. de Huarquisa. | Aymaraes | 50 | | | |
| Colquemarca | Chumbivilcas | 603 | Cusco | 1403 | 57-66 |
| Capacmarca | Chumbivilcas | 500 | | | |
| Livitaca-Velille | Chumbivilcas | 300 | | | |
| TOTAL | | 3429,6 | *_*_* | 3429,6 | *_*_* |

Fuente: EL PERU MINERO, Marcona Mining Company, 1975.

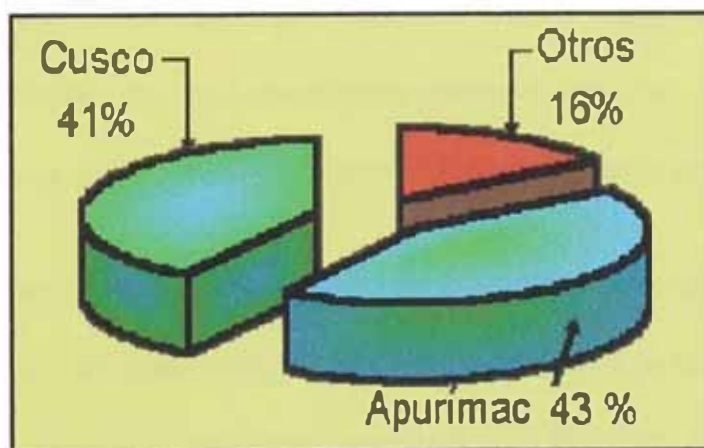


Fig. 1.4 Reservas probadas de minerales oxidados de hierro de los yacimientos principales en el ámbito nacional.

Orográficamente se ubica en la parte occidental de la cordillera de Vilcabamba presentando numerosas quebradas y ríos que pertenece a la cuenca del río Apurímac, el clima es predominantemente frígido y seco, con temperaturas variables de acuerdo a la altura, aproximadas a 15 °C durante el día, descendiendo considerablemente por la noche hasta - 7 °C estos son cambios bruscos de temperatura, originando lugares desérticos.

La región tiene una topografía de fuertes contrastes que varia de 2500 a 4700 msnm, al lado de profundos valles existen montañas bastante elevadas, con cimas de más de 5000 msnm, y entre ambos accidentes se observan cumbres muy elevadas, pampas inmensas cuya cubierta está dada por una vegetación (ichu), que nos muestra un paisaje típico de nuestra serranía. Además, se encuentran pequeñas cantidades de monzonita cuarcífera mucho más jóvenes que los plutones citados. Las rocas sedimentarias están representadas por extensos afloramientos de las calizas del grupo Pucará; por las areniscas, lutitas y cuarcitas del grupo Yura; por calizas de margas del cretáceo medio superior; por las capas rojas continentales del supracretáceo-terciario inferior; y por materiales volcánicos (lavas y piroclásticos), del terciario superior y cuaternario.

Las rocas intrusivas afloran en forma dispersa a través del área. En muchos lugares, los sedimentos quedan como grandes techos colgantes y en otros, los plutones aparecen agrupados y apófisis rodeados por los sedimentos. La geología regional está conformada por formaciones

mesozoicas y terciarias intruidas por plutones de diorita y granodiorita del cretáceo superior-terciario inferior. La mineralización de hierro de esta región está concentrada mayormente en dos áreas importantes. En la parte nor-occidental, se encuentra en varias localidades de las provincias de Andahuaylas y Aymaraes del departamento de Apurímac; y en la parte sur-oriental, afloran en áreas de Capacmarca, Colquemarca y Livitaca-Velille del departamento del Cusco. Las reservas de hierro que se han podido localizar, se encuentran emplazados casi siempre en la zona de contacto entre calizas i dioritas.

Los depósitos de hierro son principalmente de contacto metasomático, desarrollados en las calizas cretáceas adyacentes a los intrusivos dioríticos y granodioríticos. Los afloramientos de mineral de hierro se presentan generalmente formando suaves colinas, crestones alargados y a veces, cuerpos tabulares que sobreyacen directamente a los intrusivos (ver figura 1.5(b) y 1.5(c)).

Los minerales económicos de los yacimientos son, en algunos casos sólo magnetita y en otros, magnetita y hematites. Esta última especie mineral, en la mayoría de los casos se considera como producto de la alteración de la magnetita. La limonita es más o menos abundante. La pirita es escasa hasta ausente en superficie, pero en la profundidad aparece en proporciones variables. La calcopirita se encuentra muy localmente y en cantidades pequeñas. Asociado con los minerales

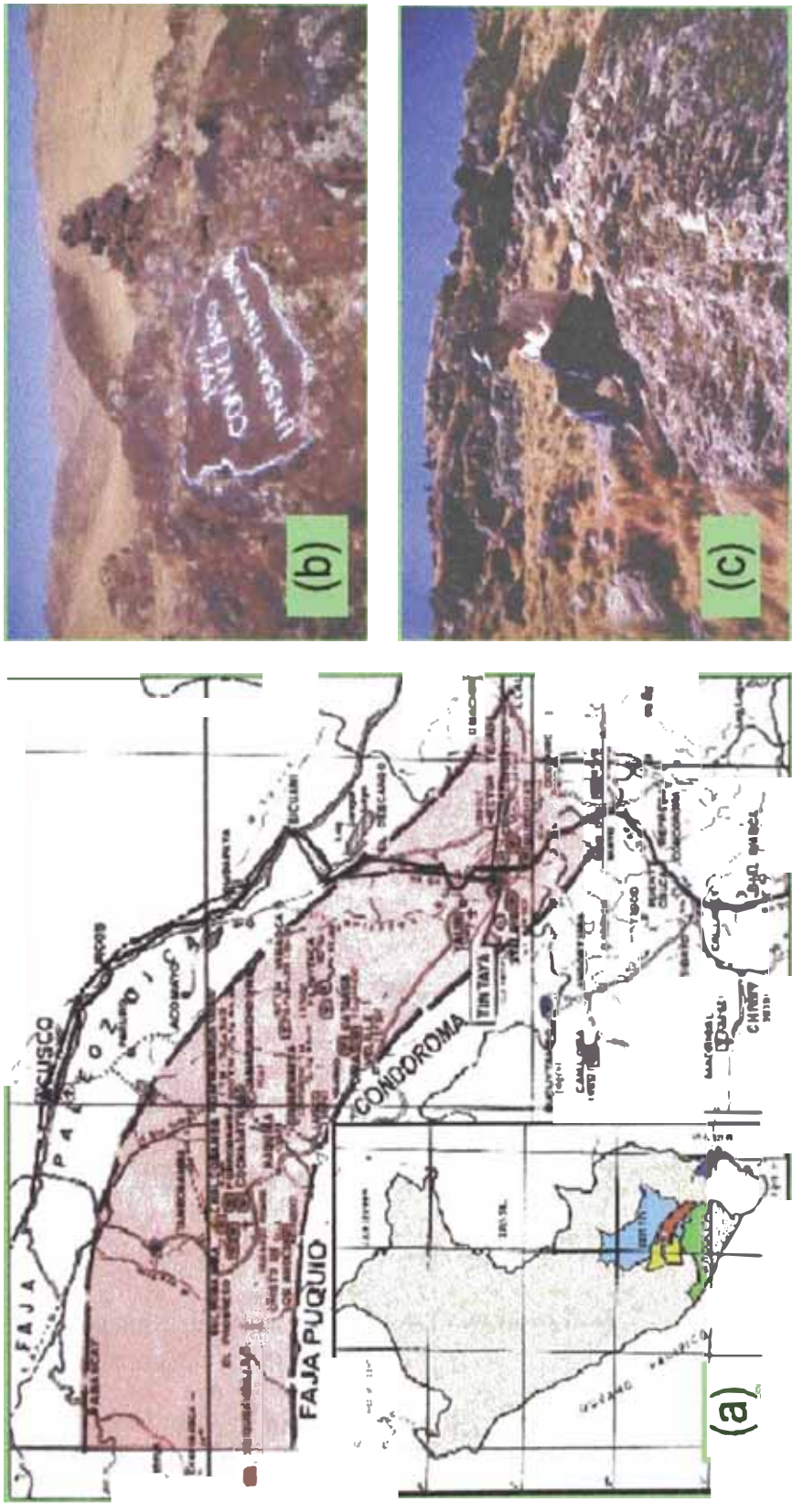


Fig. 1.5 Metalotecto de Ferrobamba: **(a)** Faja metalogénica Tintaya-Ferrosas; **(b)** afloramiento de minerales con predominio de magnetita entre mezclados con limonita y hematites terrosas en Capacmarca, Cusco; **(c)** afloramiento de minerales de magnetita con inclusiones de limonita en Colquemarca, Cusco.

primarios de hierro se encuentra muy localmente y en cantidades variables actinolita, cuarzo, calcita y dolomita. En los depósitos de contacto metasomático, los minerales de hierro se presentan en parte asociado con calcosilicatos.

1.4 PLAN DE INVESTIGACION

El plan de investigación ha sido formulado y definido en el semestre 96-II en la Asignatura de METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION de la Sección de Posgrado de la FIM-UNI, y el plan experimental se reformuló en el primer semestre del 97-I, efectuándose las pruebas experimentales y los análisis correspondientes los semestres 97-II y 98-I, adecuándose a la disponibilidad de material y de los recursos financieros, por lo que se considero los siguientes aspectos principales:

1.4.1 ANTECEDENTES

El Metalotecto de Ferrobamba dispone de ingentes recursos mineros de Fe: magnetita, hematites. El Proyecto Integral de Investigación en Siderurgia propuesta por la UNSAAC–DAMT para los yacimientos del Metalotecto tiene las siguientes etapas **[34]**:

1. OBTENCION DEL CONCENTRADO MAGNETICO: evaluación de reservas, muestreos, estudios mineralógicos y analíticos, concentración magnética y flotación.

2. SINTERIZACION DE PELETS: producción de pélets verdes y su quemado de un diámetro nominal entre 9 a 15 mm.
3. OBTENCION DEL HIERRO ESPONJA: evaluación de los procesos de obtención de hierro esponja vía reducción directa.
4. FABRICACION DEL ACERO: evaluación de los procesos de producción de acero en sus diversos tipos.

Con el Convenio UNSAAC-TINTAYA (C-086-94), se ejecutó la primera etapa. La presente investigación inicia la segunda etapa.

Tenemos que considerar la futura explotación del gas de Camisea, y una de sus aplicaciones esta en la reducción de los concentrados magnéticos de minerales de hierro.

1.4.2 JUSTIFICACION

La investigación se orienta obtener pélets sinterizados a partir de concentrados magnéticos obtenidos de los relaves de cobre de Tintaya, con todas las características necesarias para que este producto pueda utilizarse en la obtención del hierro esponja. Solucionando de esta manera un problema de carácter ecológico muy característico en la concentración de minerales.

La ventaja más importante de la peletización, es obtener un material con resistencia suficiente para el almacenado y transporte a grandes distancias para su beneficio en el proceso subsecuente de producción de arrabio en altos hornos, obtención de hierro esponja en horno de cuba con gas natural o reducción en hornos rotatorios con carbón.

Este proceso reviste importancia especial cuando, la fabrica de aglomeración de los concentrados se ha de construir lejos de la planta metalúrgica ferrosa.

Desde el punto de vista científico la presente Tesis realiza un trabajo de investigación único en el País, extiende las teorías de sinterización ya conocidas y aplicándolos al desarrollo de un proceso en el cual se consideran factores como: génesis y procedencia del concentrado; siendo estos factores, los más importantes en el desarrollo de un proceso de sinterización con minerales finos de hierro.

1.4.3 FORMULACION DE OBJETIVOS

A. OBJETIVO GENERAL

Determinar el régimen óptimo de sinterización a fin de obtener pélets resistentes, los cuales puedan ser utilizados posteriormente en procesos siderúrgicos (los parámetros obtenidos servirán como base para el diseño de un horno de peletización).

B. OBJETIVOS ESPECIFICOS

O₁: Evaluar las variables que intervendrán en nuestro modelo experimental: tiempo, temperatura, tamaño de partícula; determinando las propiedades mecánicas y metalográficas de los minerales de hierro y pélets.

O₂: Caracterizar a los pélets sinterizados a partir de su composición química, análisis granulométrico, análisis metalográfico, resistencia a la compactación y su análisis fractográfico.

O₃: Obtener características experimentales de sinterización con toda su problemática en sus diferentes etapas de los minerales de hierro de la relavera de Tintaya y compararlos con los parámetros del proceso de sinterización de la planta industrial de San Nicolás en Marcona.

1.4.4 HIPOTESIS DE INVESTIGACION

A. HIPOTESIS GENERAL

La obtención de pélets a partir de los concentrados magnéticos de Tintaya para uso en la industria siderúrgica, requiere el control adecuado de muchos parámetros, siendo los más fundamentales el tiempo de residencia, y la temperatura que debe alcanzar entre 1240 °C y 1300 °C; esta depende de la granulometría del concentrado y la presencia de

silicatos, los cuales en intervalos determinados de temperatura interaccionan con el concentrado formando fase líquida.

B. HIPOTESIS ESPECIFICAS

H₁: La resistencia a la compresión en frío de los pélets sinterizados es función de la granulometría de los concentrados magnéticos, tiempo y temperatura de sinterización; la resistencia, depende del grado de realización del proceso de interacción entre fases, el cual aporta a los pélets una microestructura adecuada.

H₂: Los pélets experimentales sinterizados adecuadamente tienen características homogéneas y presentan varias condiciones siderúrgicas satisfactorias.

H₃: Las variables de proceso de obtención en laboratorio para la obtención de pélets experimentales de Tintaya son las mismas para la obtención de pélets industriales en San Nicolás de Marcona (ver figura 1.6).

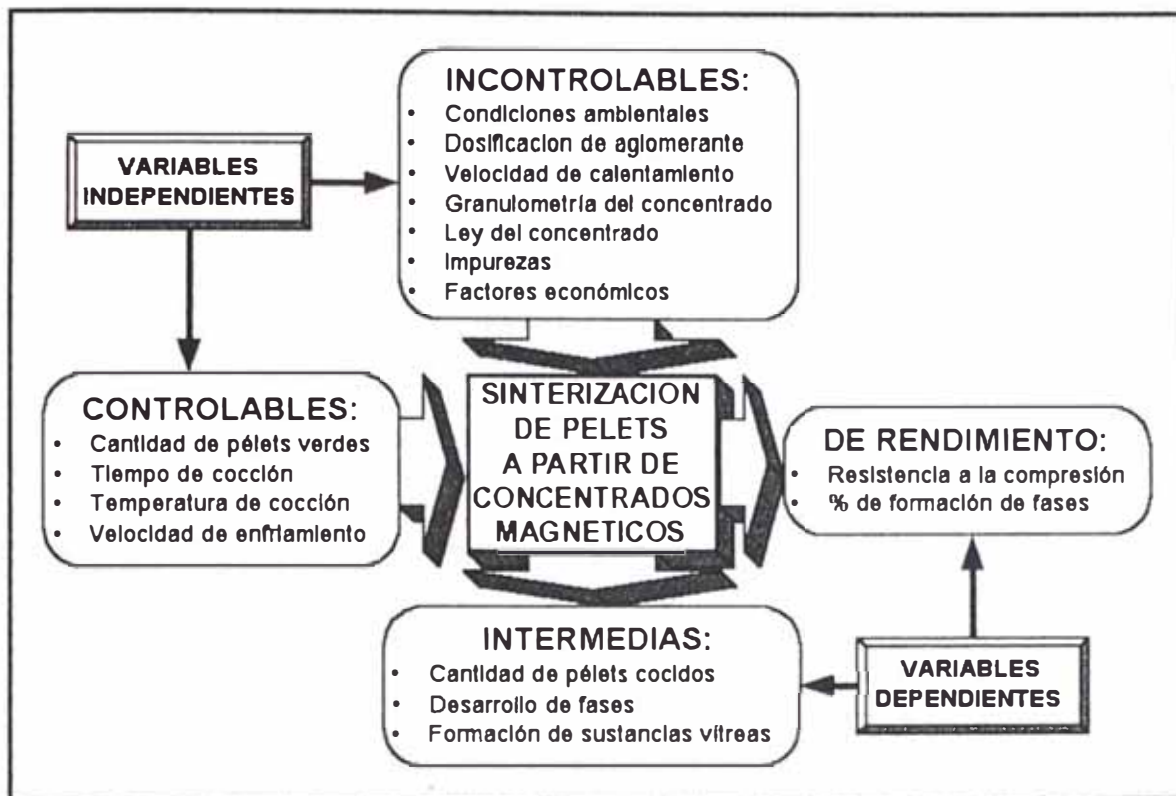


Fig. 1.6 Clasificación de variables del proceso de sinterización de pélets verdes, observadas durante la investigación.

1.4.5 MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL DE SINTERIZACION

La figura 1.7 muestra a los materiales de entrada y de salida del proceso experimental de sinterización, muestra también, el equipo experimental adecuadamente implementada y diseñada para el desarrollo de las pruebas experimentales.

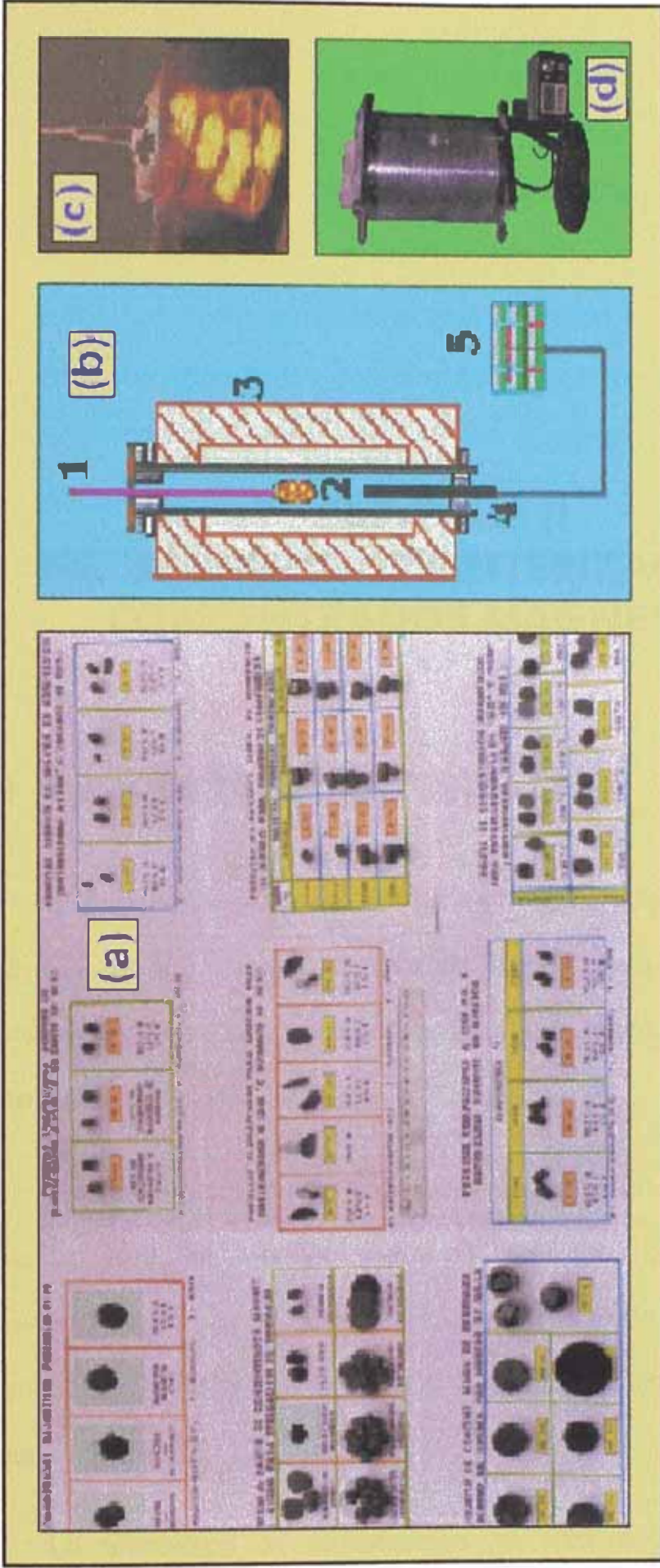


Fig. 1.7 Proceso de sinterización: (a) materiales magnéticos de hierro involucrados en el proceso experimental de sinterización; (b) corte transversal del equipo experimental para sinterizado de concentrados magnéticos de hierro de la UNI (1: alambre de nicromo, 2: porta-pélets de alambre nicromo, 3: horno de sinterización, 4: temocupla de Cr y Ni, 5: controlador automático de temperatura); (c) pélets a temperatura de sinterización en el porta-pélets de nicromo; y (d) fotografía del equipo experimental (horno tubular).

CAPITULO II

MECANISMOS DE SINTERIZACION EN CONCENTRADOS MAGNETICOS

2.1 PROCESOS DE SINTERIZACION

El tamaño de las partículas de los concentrados magnéticos de los minerales de hierro de la relavera de Tintaya, esta determinada por el proceso de trituración y molienda durante la concentración de las menas de cobre.

De los concentrados magnéticos se preparan los pélets verdes y posteriormente se quema para aglutinar sus partículas a bajas temperaturas, debajo del punto de fusión de los óxidos de hierro mediante diversos mecanismos que incluyen sinterización de fase sólida y presencia de fase líquida.

La tecnología de sinterización ha sido desarrollada en forma minuciosa y se ha enfocado sobre factores experimentales, poniendo en

claro los fenómenos básicos y sobre los conceptos teóricos referentes al mecanismo de cómo ocurre la aglutinación en caliente. Algunos de estos resultados son discutidos seguidamente.

El término de sinterización viene de la palabra griega "sintar" que significa escoria o ceniza. En el idioma inglés comparte esta fuente con el término más común "cinder" que significa entre otras cosas cenizas, escoria, brasa, rescoldo. En inglés también, "sinter" se ha convertido en un verbo que significa cualquier proceso para formar una masa densa mediante calentamiento (pero sin fusión) **[32]**.

El proceso de sinterización, es de especial importancia en tres disciplinas técnicas: pulvimetalurgia, cerámica y aglomeración de finos de mineral (sinterización de pélets y briquetas). El proceso de sinterización, factor esencial en casi la totalidad de las aplicaciones prácticas, sólo se estudia con más detalle desde el año 1920, no hay que olvidar a los pioneros en este campo. El primer nombre que se recuerda es el de F. Sauerwald, quién a partir de 1922 publicó informes acerca del proceso de sinterización y en 1943 un estudio general.

A partir de 1949, debido a la investigación teórica llevada a cabo por J. Frenkel, comenzaron a publicarse trabajos experimentales. De esta forma se obtuvo un mayor conocimiento de los mecanismos atómicos. Estas investigaciones experimentales y teóricas realizadas con modelos se deben, en primer lugar, a G. C. Kuczynski, a quién hay que agradecer los

adelantos en todo este campo. Actualmente se opina que se conocen todos los factores que pueden influenciar el proceso de sinterización en cualquier forma o en cualquier etapa específica.

Las etapas de sinterización siguen una progresión, se relacionan a las fuerzas de excitación y a la cinética. Existen, cierto número de factores esenciales, estos factores son:

- Existe una fase líquida solamente en el grado en que se deja tras de sí una parte sólida esencial.
- Una reducción de la entalpía libre del sistema que representamos la fuerza motriz (energía motriz) del proceso de sinterización, como consecuencia de:
 1. La disminución del área específica debido a la iniciación y/o crecimiento de contactos (puentes de enlace).
 2. La reducción en el polvo de poros y/o superficie de los mismos.
 3. Eliminación de los estados de desequilibrio en la red.
- Importantes propiedades (no comprenden necesariamente todas las propiedades) análogas a las del material compacto, sin porosidades.

Basándose en estos factores, se propone la siguiente definición **[32]**: “Se entiende por sinterización el tratamiento térmico de partículas individuales o de un cuerpo poroso, con o sin aplicación de presión externa, en la cual algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificadas por la reducción de la entalpía libre, en el sentido de sistema sin porosidad. A este respecto, quedan retenidas las suficientes fases sólidas para asegurar la estabilidad de la forma”. Sin embargo, incluso esta condición sigue sin satisfacer la exigencia de distinguir con claridad entre los campos de soldeo a presión, soldeo fuerte, los recubrimientos metálicos (cladding) y la eliminación de las cavidades de contracción y porosidades mediante laminación en caliente. La energía libre en exceso ΔG , esta dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

donde la entalpía ΔH , es el calor equivalente de la reacción para la producción de la totalidad de los defectos, y la entropía ΔS es la entropía del estado de desequilibrio. Si durante el proceso de sinterización se evita un crecimiento de grano demasiado rápido y grueso se podrá obtener en ciertos casos, un aglomerado que si bien es policristalino se encuentra prácticamente exento de porosidades (ver figura 2.1), incluso en ausencia de una fase líquida.

Para que ocurra la sinterización, debe generarse un enlace: **(1)** a través de la formación de una “fase líquida” o **(2)** por “difusión sólida”. En

consecuencia, la consolidación de los poros y su densificación de sólidos porosos es posible al calor "sinterización en estado sólido", pero simultáneamente podemos aplicar presión y calor "prensado en caliente" o "compresión-sinterización" o con la adición de una cantidad limitada de fundido "fase-líquida de sinterizado". Aunque el enlace puede lograrse mediante el "sinterizado en fase líquida", es imperioso que el líquido pierda su fluidez antes que el material entre en servicio. El sinterizado sin formar una fase líquida requiere difusión y, por tanto, sucede con más rapidez a temperaturas que estén justamente abajo de la solidificación o por "sinterizado sólido".



Fig. 2.1 Compacto sinterizado prácticamente exento de porosidad: hierro carbonilo, sinterizado en hidrógeno durante 765 h a 890 °C y (x450) (por F. Thümmeler y W. Thoma, 1967).

La sinterización ha sido desarrollada mayormente para el aprovechamiento de minerales para fundición en alto horno, en donde se han notado los siguientes beneficios:

1. Las menas son valorizadas a través de una mayor concentración de unidades metálicas dentro de su volumen.

2. Los tamaños de las partículas finas son agrandados para contrarrestar las reacciones gas-sólido sin degradación y entrapamiento.
3. La materia volátil tal como carbonatos e hidratos son removidos, así liberando las reacciones endotérmicas en el proceso de fundición.
4. La conductividad térmica es incrementada mediante la formación de una estructura cerámica-vidriada.
5. La reductibilidad es mejorada incrementando la porosidad de las menas de cierta densidad, y mediante el desarrollo de nuevas fases altamente reducibles desde otros tipos de mineral de hierro.

2.2 SINTERIZACION EN FASE SOLIDA

En la mayoría de las aplicaciones técnicas los polvos son compactados en forma de partes los cuales son sometidos a tratamiento de calor en orden de los requerimientos mecánicos y de las propiedades físicas [17]. La diferencia esencial entre un polvo (o un cuerpo poroso) y un cuerpo sólido denso exactamente de algunos materiales e idéntica masa es, desde el punto energético de observancia, la excesiva energía libre debido a la rotura de los enlaces atómicos de la superficie. Sometiendo a fatiga este aspecto fundamental, podemos definir la "menor

presión de sinterización” como un transporte dinámico por la energía superficial o, en otras palabras, por las fuerzas de capilaridad. Estos materiales transportados implican varios mecanismos básicos, esencialmente de tipos de flujos de difusión. Por relleno de los cuellos en los puntos de contacto entre las partículas de polvo a un posterior estado, los espacios de los poros, sinterizados incrementan su densidad y resistencia de los polvos compactados.

Muchas partes metálicas pulverizadas y varios materiales magnéticos y dieléctricos cerámicos son producidos por sinterización en fase sólida. Estos materiales cerámicos no pueden ser hechos por fusión o por sinterizado vítreo debido a que entonces se alteran las propiedades. También, como no hay un crisol o molde que se pueda hacer y que sirva para las temperaturas de vertido requeridas, los metales refractarios como el tungsteno y el columbio (niobio) son formados comúnmente por aglutinado sólido.

La sinterización en fase sólida (SFS) se ilustra en la figura 2.2(a), se observa dos superficies entre dos partículas **[36]**. Estas son regiones de alta energía porque los átomos de las superficies de las partículas tienen vecinos sólo de un lado. Con tiempo suficiente a altas temperaturas, los átomos se pueden mover por difusión y los puntos de contacto real entre las partículas se pueden agrandar de modo que se forme únicamente una interfase en lugar de las dos superficies anteriores (ver figura 2.2(b)). Además, la sola interfase, llamada ahora “frontera de grano” tiene una

energía más baja que cualquiera de las dos superficies anteriores, porque los átomos de la frontera del grano tienen vecinos cercanos.

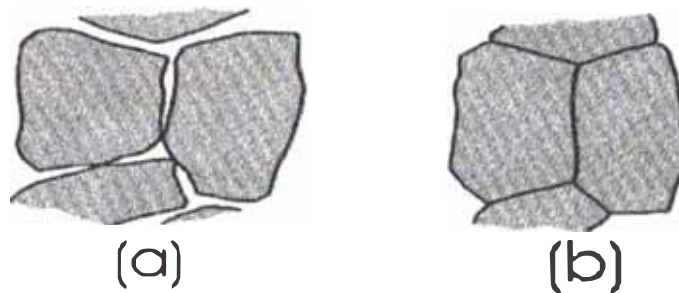


Fig. 2.2 Sinterizado sólido: **(a)** las partículas antes de sinterizar tienen dos superficies adyacentes. **(b)** Los granos después de sinterizar tienen una frontera; la fuerza motriz para el sinterizado es la reducción del área de superficie (y por ende de energía de superficie).

La figura 2.3 muestra la formación de los cuellos de las partículas, y la figura 2.4 los cambios geométricos tomados de las partículas durante la sinterización de minerales oxidados de hierro. Hay numerosos métodos experimentales para el estudio progresivo de la sinterización en laboratorios experimentales, analizado por H. E. Exner, 1979.

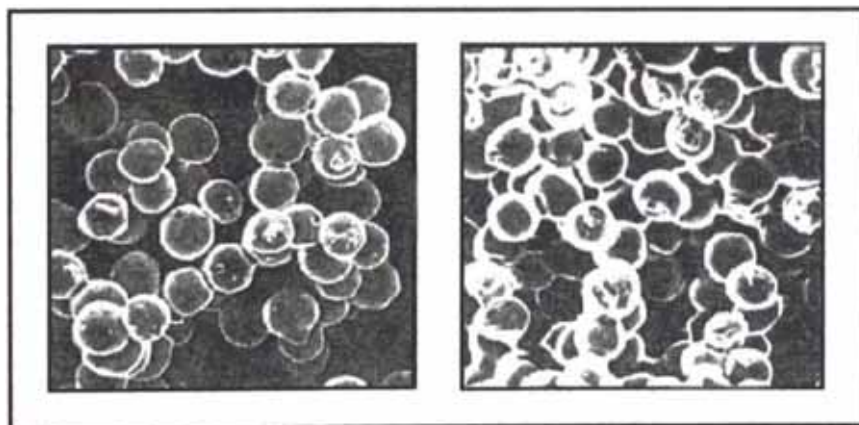


Fig. 2.3 Formación de cuellos entre flojos paquetes esféricos de partículas de cobre durante la sinterización a 1300 °K por una hora (izquierda) y 8 horas (derecha) (x150) (por H. E. Exner and E. Arzt, 1983).

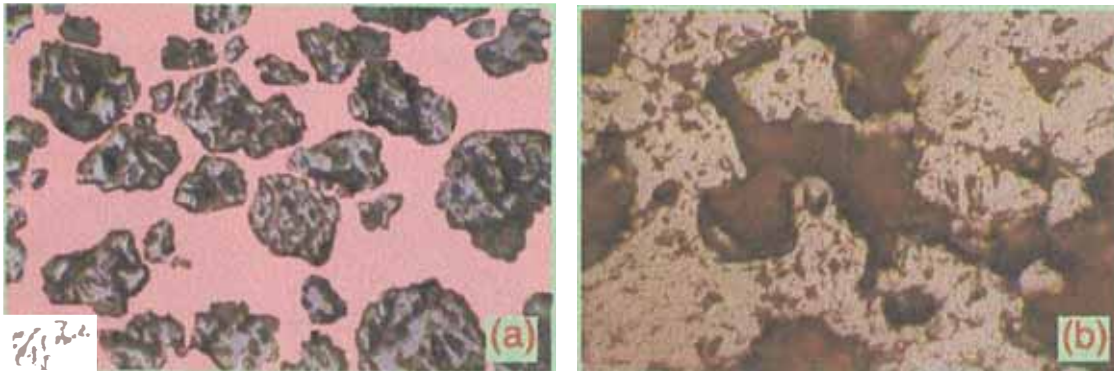


Fig. 2.4 Concentrado magnético de Tintaya: **(a)** partículas irregulares de magnetita que serán usadas en la sinterización (-100M/+200M) (x200); **(b)** minerales de hierro sinterizado a 1200 °C durante 20 min, (x500).

Considerando dos partículas esféricas en contacto, tales como las mostradas en la parte izquierda de la figura 2.5. En polvo compacto hay muchos de tales contactos sobre cada partícula. Las adherencias entre partículas contactándose, agrandándose y fundiéndose conforme la sinterización progresa. En cada contacto, un límite de grano crece para reemplazar la interfase sólido-vapor. Como es ilustrado en la figura 2.5, la sinterización prolongada causa que dos partículas vayan a unirse dentro de una esfera simple con un diámetro final igual a 1,26 veces el diámetro original **[25]**.

La etapa inicial de sinterización es caracterizada mediante rápido crecimiento del cuello entre partículas, en la etapa intermedia la estructura de porosidad se vuelve lisa y tiene una naturaleza cilíndrica interconectada a medida que las propiedades de compactación sean desarrolladas. Es común que el crecimiento de grano vaya a ocurrir en la última porción de la etapa intermedia de sinterización, dando un mayor tamaño de grano

promedio con muy pocos granos. Esto es acompañado por posible aislamiento de porosidad y una más lenta rapidez de sinterización.

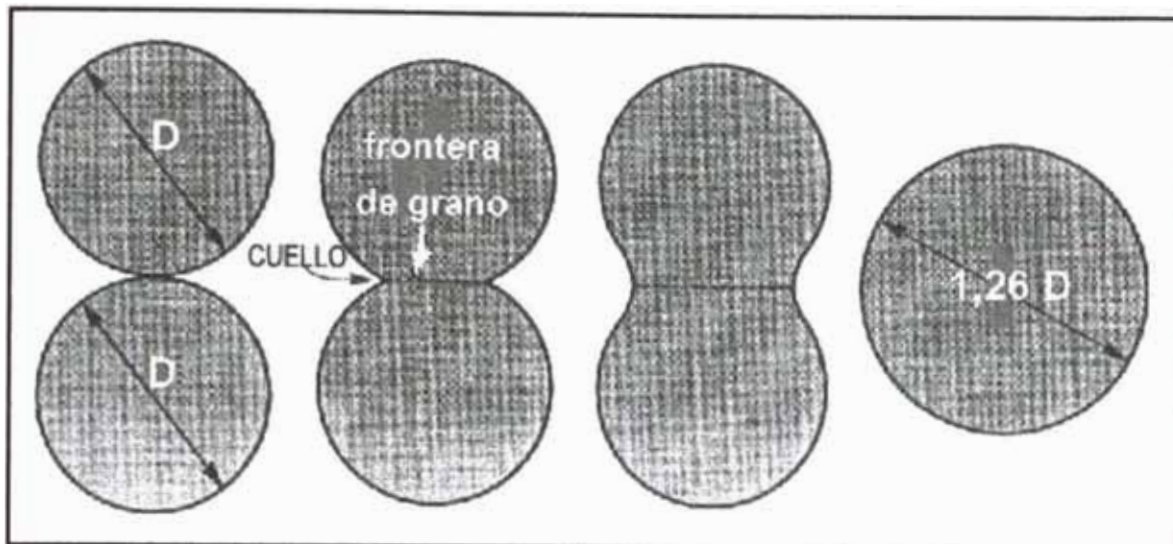


Fig. 2.5 El modelo de sinterización de dos esferas con el desarrollo de la adherencia entre partículas durante la sinterización, empezando con un punto de contacto. El crecimiento de cuello crea un nuevo límite de grano en el contacto de partícula y, si el tiempo es suficiente, las dos partículas eventualmente se unirán en una partícula grande simple.

Ningunas distinciones claras existen entre las etapas de sinterización. La etapa final generalmente corresponde a una microestructura con grandes gradientes de curvatura. Tanto la relación de tamaño de cuello y contracción son pequeñas y el tamaño de grano no es mayor que el tamaño de partícula inicial. En la etapa intermedia, los poros son más lisos y la densidad esta entre 70 y 92% de lo teórico. El crecimiento de grano ocurre luego en la etapa intermedia, así que el tamaño de partícula inicial. Por la etapa final de sinterización, los poros son esféricos y cerrados, y el crecimiento de grano es evidente.

La ecuación de Laplace da el esfuerzo σ asociado con una superficie curvada como

$$\sigma = \gamma (R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (2.2)$$

Donde γ es la tensión superficial, y R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura para la superficie. La figura 2.6(a) representa un punto general sobre una superficie curvada y los dos radios R_1 y R_2 . Cuando los radios estén localizados dentro de la masa, la convención de signo le da un valor positivo, las superficies cóncavas tienen signos negativos una superficie plana es esfuerzo libre, así, durante la sinterización, cualquier superficie con un choque e inclinación se aplanará con el tiempo.

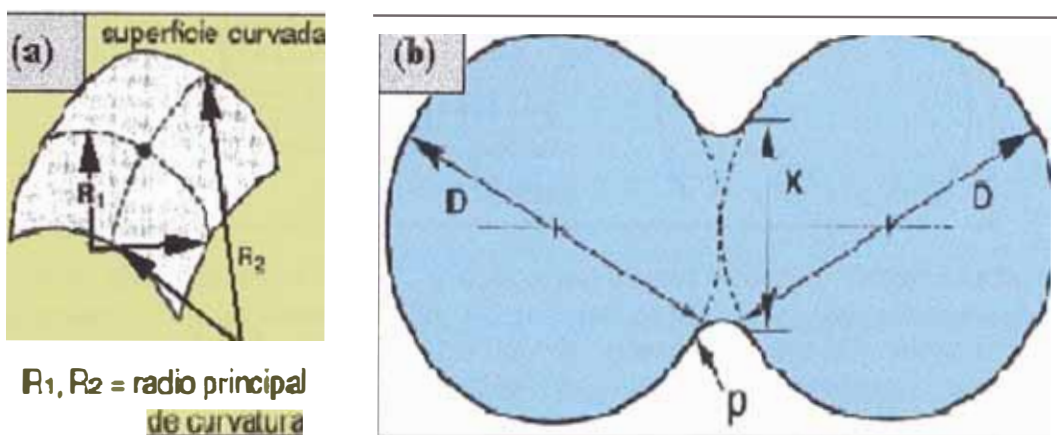


Fig. 2.6 Sinterización en fase sólida: (a) la curvatura en un punto sobre una superficie curvada es dada en términos de los dos radios principales; (b) el perfil de sinterización para dos partículas esféricas con un diámetro de cuello de X , el diámetro de esfera es D y el perfil circular del cuello tiene un radio de p .

Como un ejemplo de la utilización de la ecuación de Laplace, considere la etapa inicial de sinterización. La región del cuello puede ser simplificada como se aprecia en la figura 2.6(b) y ejemplificado en la escala atómica en la figura 2.7, note la superficie esta caracterizada por adherencia atómica alterada y el límite de grano también es una región

defectiva, así, la región de cuello es altamente alterada, a una distancia a lo largo de la superficie del cuello, la curvatura tanto con R_1 y R_2 es igual a radio de la esfera $D/2$, así, desde la ecuación (2.2)

$$\sigma = 4 \gamma / D. \quad (2.3)$$

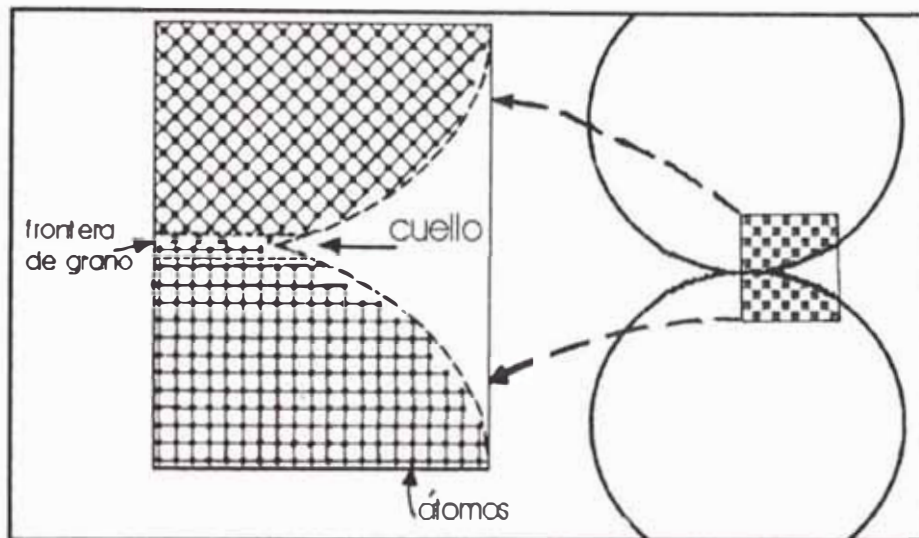


Fig. 2.7 Una vista de nivel atómico de la adherencia sinterizada entre partículas, los átomos ocupan sitios de celda y el desalineamiento en la adherencia resulta en un límite de grano, el cuello representa una región de considerable alteración en adherencia atómica que crezca tanto por procesos superficiales y de transporte de masa.

Usando un círculo de aproximación a la forma del cuello con un radio de p donde p sea aproximadamente igual a X^2/D , la curvatura en el cuello da un esfuerzo como sigue:

$$\sigma = \gamma [(1/X) - (D/X^2)] \quad (2.4)$$

Comparando ecuaciones (2.3) y (2.4) se muestra que hay un gran gradiente de esfuerzo en la región del cuello. Para un cuello pequeño, el gradiente puede ser bastante grande. Así, sobre una pequeña distancia

hay una fuerte fuerza excitante para el flujo de masa al cuello. A medida que el cuello crezca, la gradiente de curvatura es relajada y el proceso se lentifica. En la etapa intermedia, la curvatura alrededor de los poros del cilindro produce la fuerza excitadora. Alternativamente, en la etapa final, la curvatura alrededor de los poros esféricos conduce a contracción.

Los mecanismos de transporte determinan como la masa fluye en respuesta a las fuerzas excitadoras. Las dos clases de mecanismos de transporte son transporte superficial y transporte de masa. Ellos están compuestos de los mecanismos atomísticos reales contribuyendo al flujo de masa representado sobre las dos geometrías de esfera en la figura 2.8.

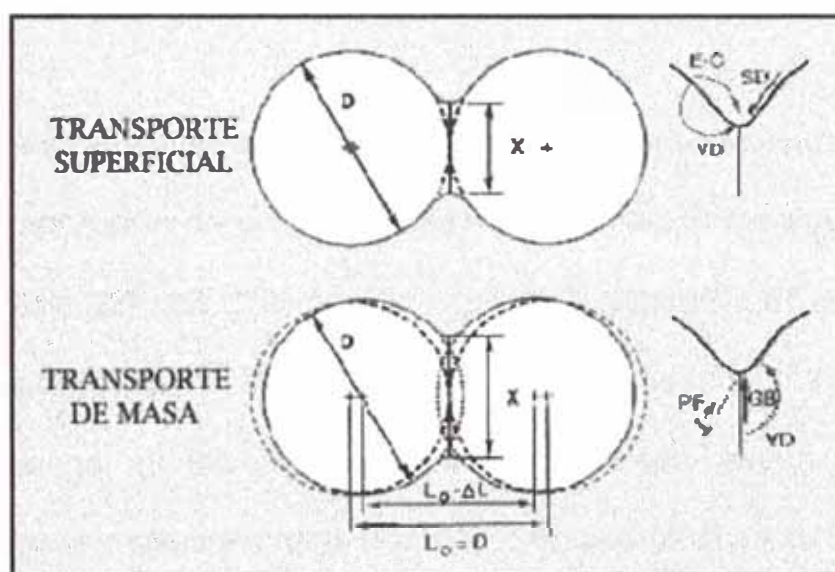


Fig. 2.8 Las dos clases de mecanismos de sinterización como las aplicadas al modelo de sinterización de dos esferas; los mecanismos de transporte superficial se proporcionan para crecimiento de cuello mediante el movimiento de masa desde las fuentes superficiales (E-C = evaporación-condensación, SD = difusión superficial, VD = difusión de volumen); los procesos de transporte de masa se proporcionan para crecimiento de cuello usando fuentes de masa interna (PF = flujo plástico, GB = difusión de límite de grano, VD = difusión de volumen); solo mecanismos de transporte de masa dan contracción con el procedimiento de las dos partículas.

El transporte superficial implica crecimiento de cuello sin un cambio en el espaciamiento de partícula (ninguna contracción o densificación) debido al flujo de masa originándose y terminando en la superficie de partícula. La difusión superficial y la condensación-evaporación son los más grandes contribuyentes durante el transporte superficial de sinterización controlada.

En contraste, el transporte de masa de sinterización controlada causa encogimiento. La masa se origina en el interior de partícula con deposición en el cuello. Los mecanismos de transporte de masa incluyen la difusión de volumen, difusión de límite de grano, flujo plástico, y flujo viscoso.

Durante el sinterizado sólido pueden ocurrir movimientos del átomo por: **(1)** evaporación de una superficie y condensación subsiguiente sobre otra superficie, **(2)** una difusión a lo largo de la superficie de los granos, o **(3)** una contra difusión de los huecos y de los átomos a través de los granos mismos. El último mecanismo mencionado resulta ser el más común, porque involucra directamente a muchos más átomos. Estas contra difusiones lleva a los centros de los granos a estar más juntos entre sí e induce un encogimiento durante el sinterizado (ver figura 2.9) **[35]**.

Los cambios estructurales asociados con el crecimiento de cuello durante la sinterización dependen de los mecanismos de transporte, los cuales son principalmente por proceso de difusión. La difusión es

térmicamente activada, significando que la energía requerida sea necesaria para el movimiento atómico. El movimiento depende de un átomo que adquiere una energía igual o encima de la energía de activación para partir libre de su sitio actual y moverse dentro de un sitio vacante. La población de los sitios atómicos vacantes y el número de átomos con suficiente energía para mover dentro de aquellos sitios varia con la relación de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius,

$$N/N_0 = \exp(-Q/RT) \quad (2.5)$$

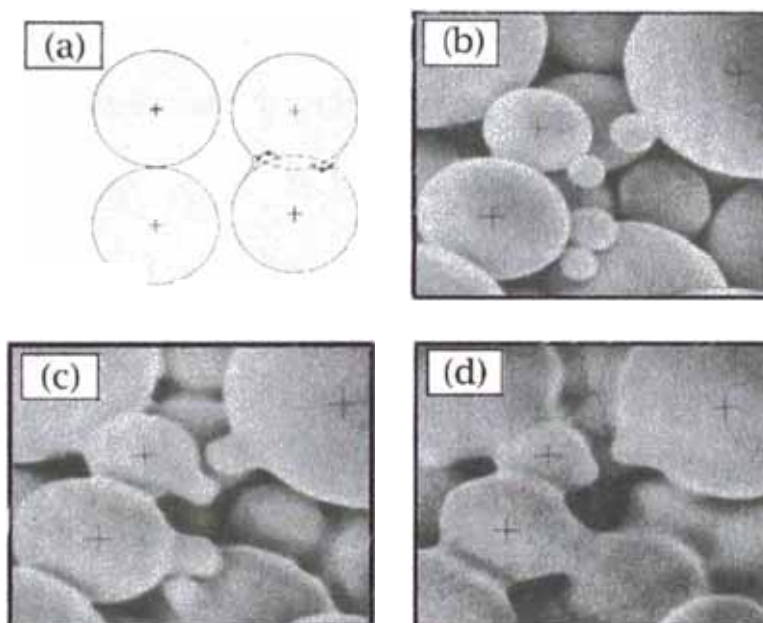


Fig. 2.9 Sinterizado con polvo de níquel: **(a)** los átomos se difunden desde los puntos de contacto para agrandar el área de contacto; **(b)** **(c)** y **(d)** los puntos iniciales de contacto se vuelven áreas de contacto mientras se calienta a 1100 °C, las partículas del polvo se acercan y la magnitud de la superficie de partículas se reduce (por R. M. Fulrath, University of California, Berkeley).

Donde N/N_0 es la relación de sitios disponibles (vacantes) a sitios totales (o átomos activados a átomos totales), Q es la energía de

activación apropiada, R es la constante de gas y T es la temperatura absoluta. La sinterización es más rápida a temperaturas más altas, debido al incrementado número de átomos activos y sitios disponibles. Durante la sinterización el área superficial declina rápidamente desde los valores S_0 iniciales como se han medido mediante parámetros dimensionales $\Delta S/S_0$, y proporciona un calibre del grado de sinterización.

Otra medida de sinterización es la relativa relación de tamaño de cuello X/D , definida como el diámetro del cuello dividido entre el diámetro de partícula como se ha ilustrado en la figura 2.6(b) de la página 30, además de sufrir crecimiento de cuello. Los cambios que acompañen al crecimiento de cuello son ilustrados para dos temperaturas en la figura 2.10, la contracción, $\Delta L/L_0$, es el cambio en longitud compacta dividida entre la dimensión inicial. Debido a la contracción, la compactación se densifica desde la densidad verde ρ_g a la densidad sinterizada ρ_s de acuerdo a la relación:

$$\rho_s = \rho_g / (1 - \Delta L/L_0)^3 \quad (2.6)$$

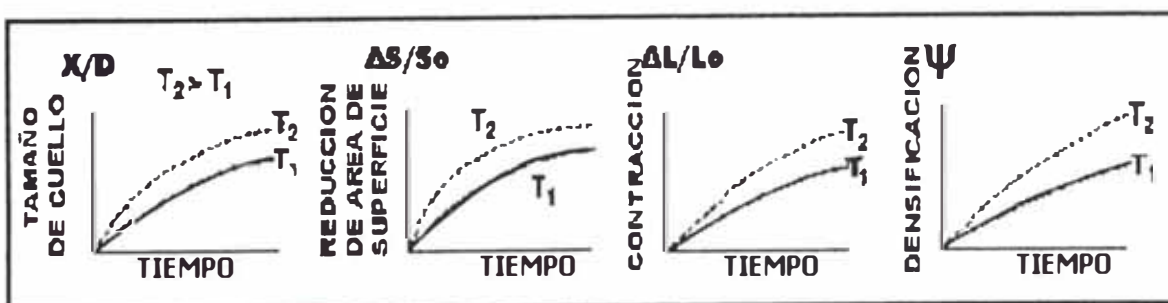


Fig. 2.10 La influencia de tiempo de sinterización (en dos temperaturas diferentes) sobre los monitores de sinterización común de las relaciones de: tamaño de cuello, reducción de área superficial, contracción, y densificación.

El parámetro de densificación ψ es el cambio en densidad debido a la sinterización dividida entre el cambio necesitado para lograr un sólido libre puro:

$$\psi = (\rho_s - \rho_g) / (\rho_T - \rho_g) \quad (2.7)$$

Donde ρ_T es la densidad teórica. La densificación, densidad final, tamaño de cuello, área superficial, y contracción son medidas relacionadas del proceso de eliminación de porosidad durante la sinterización.

Para Rhines **[31]**, el “genero” de un aglomerado de polvos, esta relacionado con el número de partículas y con el número total de contactos. El género disminuye durante el proceso de sinterización y es numéricamente igual al número de secciones que han de producirse en un compacto sinterizado para obtener una cadena de partículas de polvo. De acuerdo con la definición de Rhines se tiene tres etapas de sinterización:

1. Género del cuerpo poroso, constante (crecimiento del puente de enlace).
2. Reducción del genero hacia cero (crecimiento de grano, reducción en el número de poros).
3. Con “genero residual” constante, o con un lento acercamiento asintótico hacia la densificación residual cero (contracción de los poros aislados).

2.2.1 ENERGIA MOTRIZ

La energía superficial provee el origen del transporte de material durante las mínimas presiones de sinterización **[17]**. Esta magnitud puede ser estimada teóricamente o por determinaciones experimentales por varios caminos y rangos de metales, aleaciones, compuestos intermetálicos y sólidos cristalinos no-metálicos desde una décima a unos cuantos en J/m^2 . La sumamente puntual y técnicas instructivas de visualización de efectos de medida de valores de energía de superficie es la tan llamada flujo-cero.

Según el tamaño de las partículas de polvo o la cantidad y dispersión de la porosidad y un compactado, la energía total excedente de la cantidad de superficie de 0,1 - 100 J/mol de sólido, donde el número mínimo aplicado a polvos ordinarios ($\sim 100 \mu m$ de diámetro) y para materiales de baja porosidad del material y un número grande para polvos submicrones o la alta dispersión de la porosidad. La energía del límite de grano usualmente provee una contra-motriz de la fuerza, porque, en mínimo en el estado primario, nuevos límites de granos son formados recientemente en donde los contactos de partículas están siendo llenadas (ver figura 2.11).

La sinterización de partículas mediante movimientos atómicos que eliminan la alta energía superficial asociada con polvo **[25]**. La energía superficial por unidad de volumen depende de la inversa del diámetro de

partícula. Típicamente la energía superficial es evaluada por el área superficial. Así las partículas más pequeñas con altas áreas de superficie específica tiene más energía y más rápida sinterización. Si el volumen elemental dV esta a una distancia de ($dV < 0$) o a una distancia adicional ($dV > 0$) a una superficie con radio de curvatura principal R_1 y R_2 , el cambio de energía, dE , esta involucrado:

$$(dE/dV) = \gamma(dA/dV) = \gamma(R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (2.8)$$

Donde γ es la (isotrópica) energía superficial y dA es el cambio del área superficial. dE/dV formalmente corresponde a la tensión, σ , de la conocida ecuación de Laplace (ver ecuación 2.2 en la página 30).

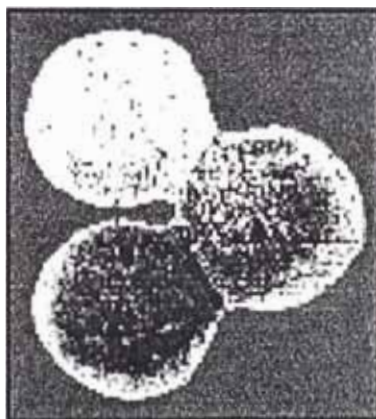


Fig. 2.11 Corte transversal metalográfico completo de un arreglo de tres partículas de cobre sinterizado a 1300 °K por 8 h, note los límites de grano en los cuellos (por Exner, 1979).

2.2.2 MATERIALES FUENTES Y SUMIDEROS

El desarrollo de los procesos de difusión durante la sinterización está controlado por el tipo y disposición geométrica de las fuentes y sumideros de vacantes, estas últimas se observan en la tabla 2.1.

TABLA 2.1
TIPOS Y DISPOSICIONES GEOMETRICAS DE FUENTES
Y SUMIDEROS QUE INFLUYEN EN LA SINTERIZACION

| FUENTES Y SUMIDEROS DE VACANTES | TIPOS Y DISPOSICIONES GEOMÉTRICAS |
|---------------------------------|---|
| COMO FUENTES | Los poros (más pequeños), superficies cóncavas, dislocaciones, superficie puente enlace. |
| COMO SUMIDEROS | Límites intergranulares, superficies planas o convexas, poros mayores, dislocaciones, borde de grano. |

Fuente: *EL PROCESO DE SINTERIZACION* F. Thümmeler y W. Thoma. Traducido del *THE METALS AND METALLURGICAL TRUST*, junio 1967 N° 115.

La figura 2.12 muestra las posibilidades de transferencia de material reflejando esquemáticamente las trayectorias de las vacantes. La función de la superficie es limpiar: desde la energía superficial es reducida cuando regiones cóncavas son llenadas, estas regiones (en los estados iniciales predominantemente la alta concavidad de las superficies de los cuellos, en los estados posteriores de partes cóncavas de interfase de poro-sólido) son los cuellos de material (o las superficies de las vacancias). Las partes convexas de las superficies de las partículas o interfase sólido-poro es uno de los materiales fuentes. Es obviamente que la redistribución del material sobre la superficie por superficie y/o volumen de difusión no resultando un encogimiento del compacto o reducción de espacios de poros (por ejemplo densificación) pero solamente incrementa resistencia por incremento de las áreas de contacto y reducción del efecto de muescas de afilados de contornos de poros.

Sobre una escala micro-estructural la adherencia de granos a altas temperaturas ocurre como cuellos cohesivos creciendo entre los contactos

de las partículas. La figura 2.13(a), muestra micrografías electrónicas de barrido de la formación entre partículas de minerales oxidados de hierro. Tal crecimiento de cuello causa los cambios de propiedad.

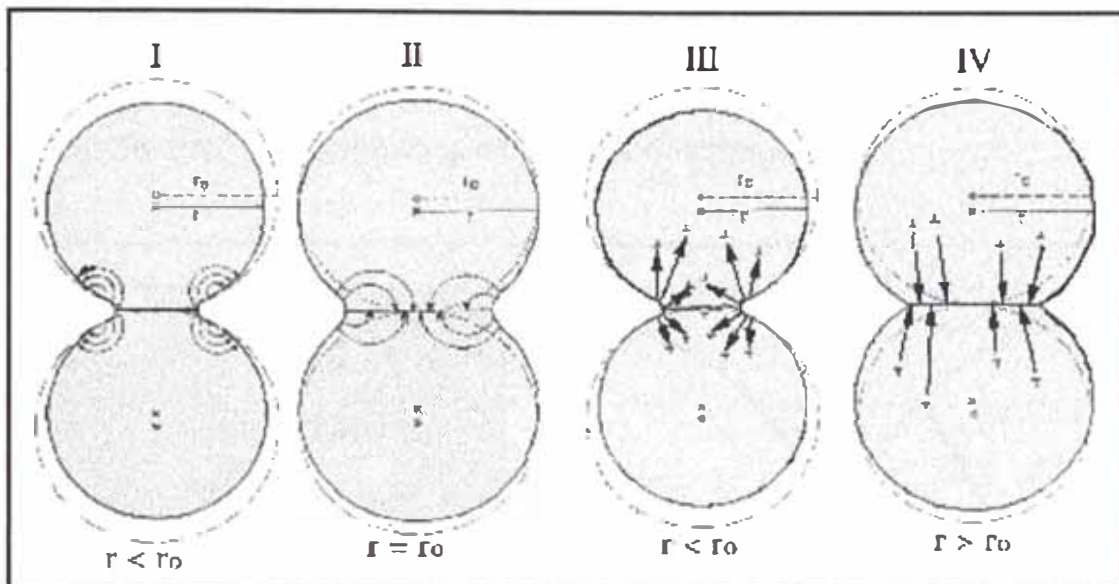


Fig. 2.12 Probables trayectorias de difusión para las vacantes (flechas) en el experimento con modelos: (I) y (III) sin acercamiento de los puntos centrales; (II) y (IV) con acercamiento de los puntos centrales.

2.2.3 ETAPA INICIAL DE CRECIMIENTO DE CUELLOS Y ECUACIONES DE ENCOGIMIENTO

En este punto ha sido necesario un número grande de pruebas para cuantificar la cinética del crecimiento y encogimiento [17]. En particular, el trabajo por G. C. Kuczynski (1950) señala el comienzo de un modelo cuantitativo del proceso de sinterización. Varias investigaciones de estudios posteriores se han desarrollado en varias partes del mundo.

La clásica aproximación ha sido estudiada para dos partículas unidas (Modelo FRENKEL-KUCZYNSKY) usualmente esférica o varillas,

en orden para reducir problemas inherentes en la alta complicada geometría de polvos compactados. Usando figuras ideales de cuellos (cuellos cilíndricos o toroidal) que es el resultado de contornos formados por tangentes círculos, (ver figura 2.13(b)), relaciones analíticas han sido derivadas respecto al tiempo y tamaño de las partículas dependiendo del tamaño de cuello, X , durante la sinterización isotérmica.

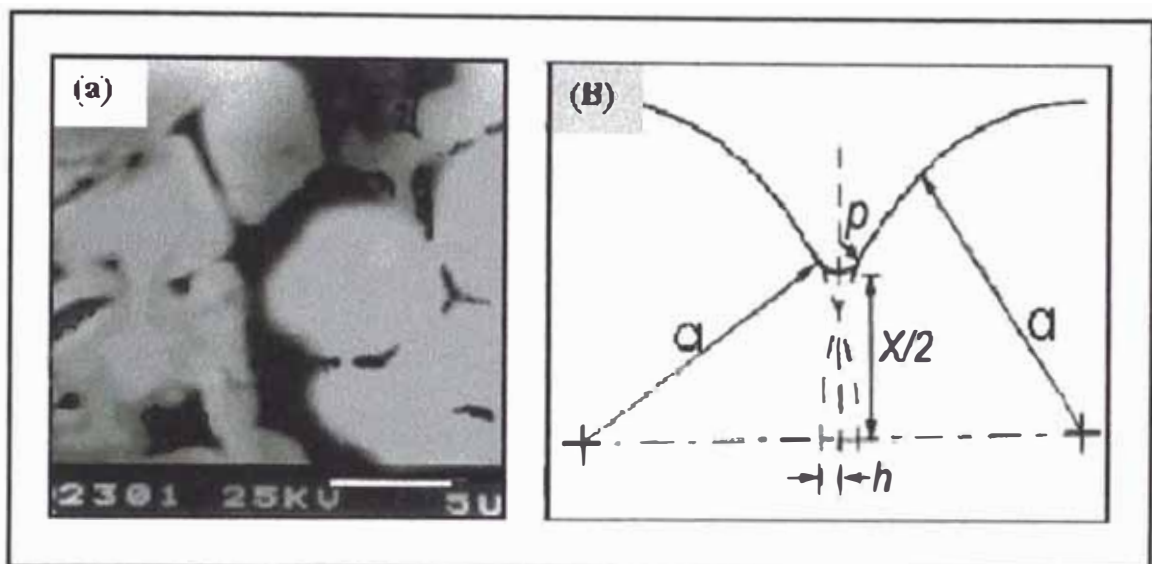


Fig. 2.13 Mecanismo de formación de cuellos: **(a)** micrografías electrónicas de barrido de la formación de cuello debido a sinterización, las partículas oxidadas de hierro (concentrado magnético de Tintaya) fueron sinterizadas a 1200 °C, por 30 minutos (x5000); **(b)** geometría de un contorno de cuello idealizado entre dos partículas esféricas (a = radio de partícula, $x/2$ = radio de cuello, p = radio de curvatura de cuello para un círculo tangencial, h = mitad de la aproximación central y la interpenetración de la partícula).

La aplicación de la ecuación de curvatura (ver ecuación (2.2)) para la etapa inicial de sinterización permite la estimación de la diferencia en la presión de vapor, concentración de vacancia, y esfuerzo sobre el perfil de sinterización [25]. Así mismo, la concentración de vacancia ζ bajo una superficie curvada depende de la curvatura.

$$C = C_0 [1 - (\gamma\Omega/kT) (R_1^{-1} + R_2^{-1})] \quad (2.9)$$

Donde C_0 sea la concentración de vacancia de equilibrio, γ sea la energía superficial, Ω sea el volumen atómico, k sea la constante de Boltzmann, y T sea la temperatura absoluta. Cuando más curvada sea la superficie, mayor es la desviación desde el equilibrio. Para una superficie cóncava, la concentración de vacancia es mayor que el equilibrio; para una superficie convexa es menor. Los modelos resultantes de sinterización de etapa inicial se enfocan sobre el crecimiento de cuello isotérmico cuando sea medido por la relación de tamaño de cuello X/D .

$$(X/D)^n = Bt/D^m \quad (2.10)$$

Donde X sea el diámetro de cuello, D es el diámetro de partícula, t es el tiempo de sinterización isotérmica, y B es una colección de constantes geométricas y de material. Los valores de n , m y B dependen del mecanismo de transporte de masa, como los dados del anexo 2 de la página 158. Generalmente, el modelo representado por la ecuación (2.10) es válida para una relación de tamaño de cuello de 0,3. Note que el coeficiente de difusión está incluido en el parámetro B y sigue una dependencia de temperatura de Arrhenius similar a la ecuación (2.5). El factor de frecuencia requerido y la energía de activación para varios materiales comunes es recolectada en el anexo 3 (ver página 159) para superficie, volumen (o celda), y difusión de límite de grano.

Aunque no muy preciso, la ecuación (2.10) ilustra algunos factores claves de procesamiento. Una alta sensibilidad para el tamaño de partícula cambiada significa partículas más pequeñas que den más rápida sinterización. La difusión de superficie y la difusión de límite de grano son aumentados en relación a los otros procesos mediante un decreciente tamaño de partícula, aunque la difusión de celda sea un contribuidor común a la sinterización para polvos metálicos. En todos los casos, la temperatura aparece en un término exponencial, significando que los pequeños cambios de temperatura puedan tener un mayor efecto. Finalmente, el tiempo tiene un efecto relativamente pequeño en comparación a la temperatura y tamaño de partícula.

Los procesos de transporte de masa cambian el espaciamiento entre partículas a medida que el crecimiento de cuello tenga lugar. Como es mostrado en la figura 2.8 de la página 32, el resultado es contracción compacta de polvo. El procedimiento que aproxima a los centros de partícula relacionado al tamaño de cuello, es como sigue:

$$\Delta L/L_0 = (X/D)^2 \quad (2.11)$$

Donde la contracción $\Delta L/L_0$ sea el cambio de longitud compacta dividido entre la longitud inicial. La contracción durante la sinterización de etapa inicial sigue una ley cinética similar a la ecuación (2.10).

$$(\Delta L/L_0)^{n/2} = Bt/(2^n D^m) \quad (2.12)$$

Donde $n/2$ este típicamente entre 2,5 y 3; D sea el diámetro de partícula, y t sea el tiempo isotérmico. El parámetro B en las ecuaciones (2.10) y (2.12) contiene coeficientes y es exponencialmente dependiente de la temperatura:

$$B = B_0 \exp (-Q/RT) \quad (2.13)$$

Donde R sea la constante de gas, T sea la temperatura absoluta, y B_0 sea una colección de parámetros del material (energía de superficie, tamaño atómico, frecuencia de vibración atómica, y geometría del sistema). La energía de activación Q mide la dificultad en la estimulación del movimiento atómico.

La función principal de la difusión de la superficie es volver a formar la superficie de tal manera que la gradiente de curvatura (y además la gradiente de potencial químico) cambie continuamente sobre la superficie y las curvaturas afiladas se reducen rápidamente. Este efecto, denominado "corte por debajo", claramente se revelo en la figura 2.14. Particularmente esta pronunciado en las reciente etapas de la formación de contacto produciendo un contorno de cuello con forma de bombilla.

Han existido numerosos intentos para derivar las ecuaciones en el crecimiento del cuello y aproximación del centro, para geometrías de cuello más realista y simultáneamente para que se aplique en los mecanismos de sinterización. Las soluciones analíticas aun son posibles para las geometrías de cuello con contornos de forma elíptica.

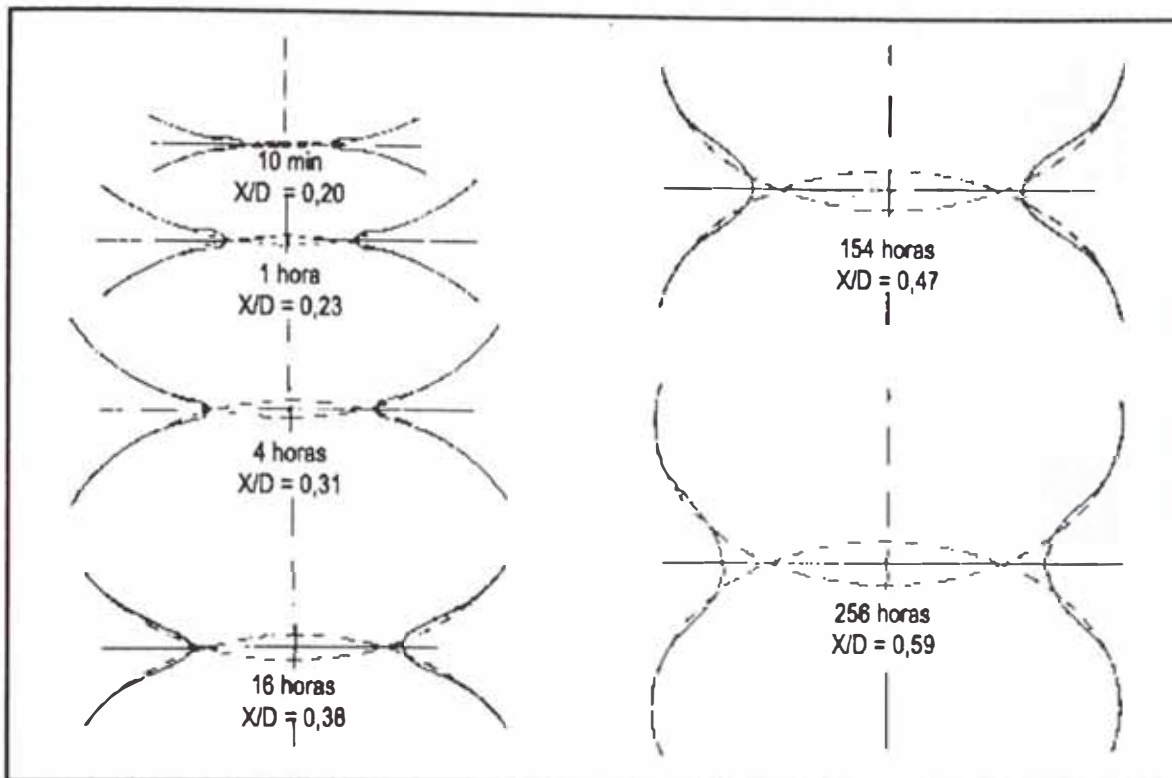


Fig. 2.14 Las formas de cuello desarrollados entre las dos esferas de cobre durante la sinterización en 1200 °K. La redistribución del material a lo largo de la superficie junto al cuello, origina un "corte por debajo". Las líneas punteadas muestran los contornos circulares de las partículas originales, las líneas completamente diseñados se toman de los gráficos sombreados (de Exner, 1979).

La parte decisiva de la contracción toma lugar durante la etapa de sinterización, donde los cuellos individuales y particulares de grano crecen juntos y no pueden ser claramente identificado. El espacio de porosidad entonces, todavía son redes continuas incluidas (obviamente) en un sólido continuo. Durante esta etapa la porosidad se acopla a los límites de grano (o viceversa).

El anexo 4 de la página 160, muestra un estudio sistematizado de estos y otros conceptos conocidos por las ecuaciones de derivación para la contracción isotérmica (contracción de volumen o lineal, aumento de densidad o disminución en la porosidad). Cada uno de estos conceptos

tiene méritos en el enfoque de atención en aspectos particulares del proceso de sinterización.

2.2.4 ETAPA INTERMEDIA DE DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA Y DEL CRECIMIENTO DEL GRANO

Se ha observado que la geometría cambia relacionado a la reducción del volumen de porosidad son equitativamente similares para la mayoría de los materiales. Durante la etapa intermedia, el espacio de porosidad forma una red continua acoplada a los límites de grano, y las dimensiones de la sección transversal de porosidad y hay mucha relación entre los granos.

El modelo de sinterización de la etapa inicial para contracción representado por la ecuación (2.12) es solo válido para pequeñas contracciones **[25]**. La etapa intermedia es más importante para determinar las propiedades del compacto sinterizado, y es caracterizada por redondeo de porosidad, densificación y crecimiento de grano.

La geometría de sinterización es asumida a ser poros cilíndricos localizados sobre bordes de grano como los representados en la geometría de poro idealizada de la forma tetradecaédrica (ver figura 2.15(a)). La rapidez de densificación depende de la difusión de vacancias lejos del poro. Consecuentemente, la rapidez de densificación dp/dt es

$$dp/dt = JAN\Omega \quad (2.14)$$

Donde J es el flujo de la especie difusora (átomos por unidad de tiempo por unidad de área), A es el área sobre la cual actúa la difusión, Ω es el volumen atómico, y N es el número de poros por unidad de volumen. Si el proceso de eliminación de porosidad es asumido a ser difusión de volumen con el límite de grano como hundimiento de vacancia (donde las vacancias sean destruidas), luego una combinación de la primera ley de Fick, la geometría de porosidad mostrada en la figura 2.15(a), y la ecuación (2.2) condiciona el siguiente resultado:

$$\rho_s = \rho_i + B_i \ln (t/t_i) \quad (2.15)$$

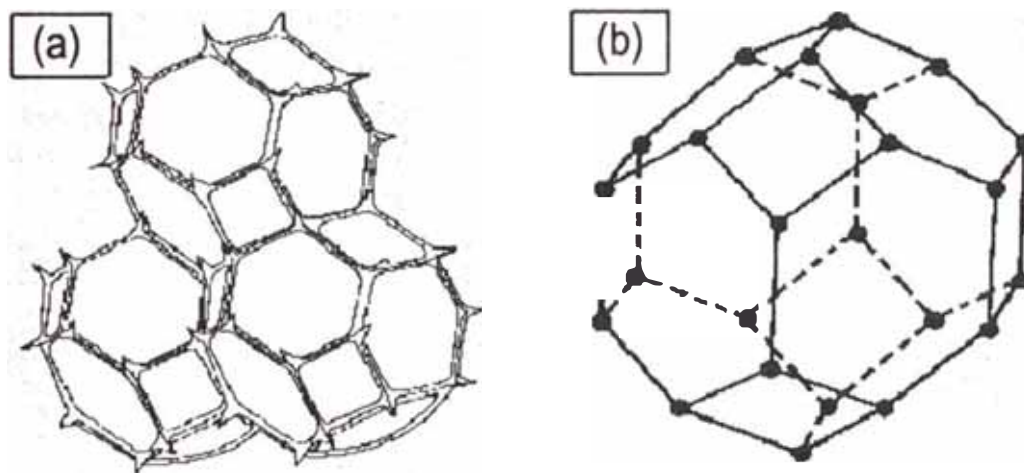


Fig. 2.15 Etapa intermedia de sinterización sólida: (a) un bosquejo de la red de estructura de poro en la etapa intermedia de sinterización con poros cilíndricos altamente interconectados localizados sobre los bordes de granos de tetracaedro; (b) la forma de grano tetracaedro con poros esféricos localizados en las esquinas del grano, la microestructura ocurre en la etapa final de sinterización cuando los poros colapsen desde la característica de estructura cilíndrica, abierta de sinterización de etapa intermedia.

Donde ρ_s sea la densidad sinterizada, ρ_i sea la densidad al comienzo de la segunda etapa, B_i observar la ecuación (2.13), t_i es el tiempo correspondiente al inicio de la etapa intermedia, y t es el tiempo de sinterización isotérmica (mayor que t_i). Típicamente, B_i variará inversamente con el cubo del tamaño del grano (mayor que t_i). Reflejando el fuerte desempeño jugado por los límites de grano en la sinterización. De allí, el retardado crecimiento de grano y la elevada densificación facilita la difusión. Típicamente, ellas pueden ser efectuadas por temperatura y control de microestructura. El tamaño de grano medio G se incrementa con tiempo t de acuerdo a:

$$G^3 = G_0^3 + \kappa t \quad (2.16)$$

Donde G_0 es el tamaño de grano inicial, y κ es un parámetro térmicamente activado similar al factor B . La forma de grano es un tetradecaedro (catorce caras), con porosidades cilíndricas ocupando los bordes de grano. Para aquella geometría, el radio de porosidad r , tamaño de grano G , y porosidad ε están interrelacionados como:

$$\varepsilon = 4 \pi (r/G)^2 \quad (2.17)$$

Asumiendo adherencia de límite de grano para la estructura de porosidad, la relación muestra que el tamaño de grano se incrementará cuando cualquiera de los poros se unen (incrementando r) o como porosidad sea eliminada (disminuyendo ε).

La densificación en la etapa intermedia es complicada por la difusión de volumen y de límites de grano. Los poros localizados sobre los límites de grano desaparecen más rápidamente que los poros aislados. El transporte superficial esta activa durante la etapa intermedia de sinterización como sea evidente por redondeo de porosidad y migración de porosidad con límites de grano durante el crecimiento. Sin embargo, los procesos de transporte superficial no contribuyen a la densificación o contracción.

Se requiere bastante tiempo de sinterización para cambios significativos de propiedad o de densidad. Las velocidades de difusión, crecimiento de grano, y movimiento de porosidad son todos procesos térmicamente activados, y en muchos materiales ellos son dependientes de la morfología específica (tamaño de grano, tamaño de porosidad, y espaciamiento de porosidad). Cuando la microestructura este continuamente cambiando, la temperatura tiene una influencia compleja sobre el proceso de sinterización.

Los poros pueden arrastrarse a través de los límites de grano, fundirse cuando se unen en los bordes de granos o esquinas, hasta que rompan fuera de los límites de grano. Los límites de separación causan la densificación final, ya que, la difusión de volumen generalmente es mucho más lenta que la difusión del límite del grano. Adicionalmente la ruptura local resulta en el crecimiento de grano exagerado o recristalización secundaria (ver figura 2.21 en la página 56). Además el proceso de

separación es un paso decisivo en la sinterización de etapa final, determinando los detalles microestructurales así como la porosidad sobrante.

2.2.5 ETAPA FINAL CON ESPACIOS DE POROS CERRADOS

La última etapa rara vez se completa, ya que la temperatura y los tiempos necesarios son demasiados imprácticos. La figura 2.16(a) muestra la estructura distorsionada en la condición (tal como fue metalizada), de polvo de tungsteno con un considerable número de agujeros, la figura 2.16(b) señala la reducción sustancial en porosidad después de sinterizar 24 horas a 1900 °C [7].

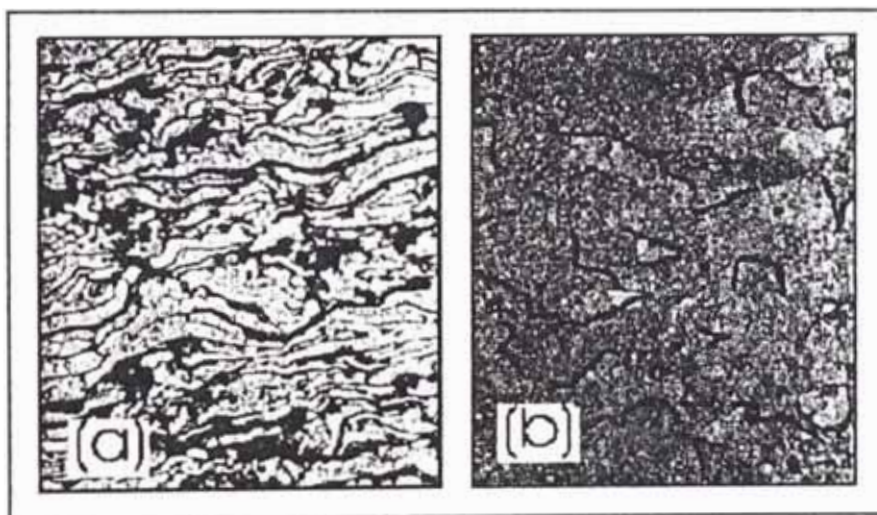


Fig. 2.16 Sinterización del polvo de tungsteno: (a) polvo de tungsteno cuyo tamaño de la partícula es de 10 μm rociado por arco-plasma sobre un mandril de cobre, nótese la estructura distorsionada de las gotas de tungsteno fundido "salpicadas" una sobre la otra, con agujeros apreciables (negros) entre cada una; (b) el mismo material después de sinterizar 24 horas a 1900 °C en hidrógeno, nótese el crecimiento equiáxico de los granos de tungsteno y la reducción sustancial de la porosidad (x500).

Los poros aislados adquieren una esfericidad cada vez mayor, esto se muestra esquemáticamente, en la figura 2.17, en términos de un modelo de tres esferas. La densificación subsiguiente continuará desarrollándose lentamente, de forma que muchas veces es imposible determinar si ha llegado al final, es decir, si la porosidad residual es permanente o no.

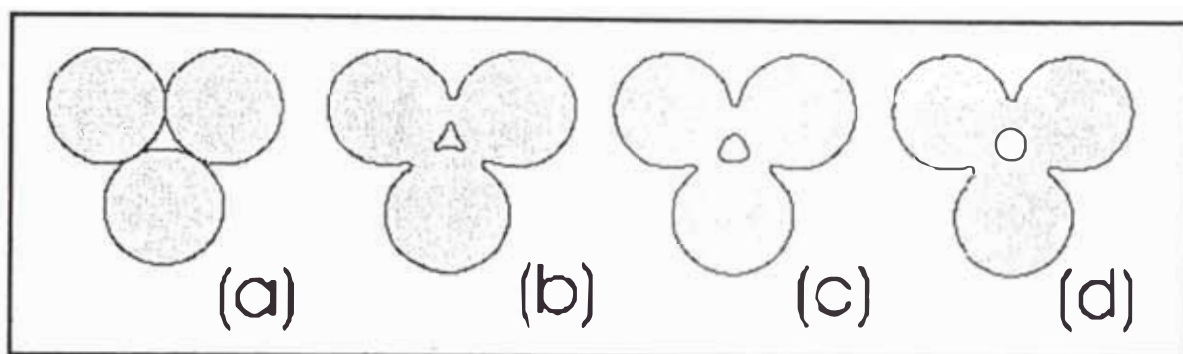


Fig. 2.17 Ilustración esquemática de un modelo de tres esferas de sinterización: (a) puntos originales de contacto; (b) crecimiento del cuello; (c) y (d) redondeamiento del poro.

La etapa final de sinterización es un proceso lento en donde las porosidades esféricas aisladas se contraigan por un mecanismo de difusión de masa [25]. Los poros se vuelven aislados sobre las esquinas del grano en la etapa final de sinterización dando la estructura ilustrada en la figura 2.15(b) de la página 47. Una micrografía electrónica por barrido de una estructura de sinterización de etapa final es dada en la figura 2.18(a), mostrando poros casi esféricos localizados sobre los límites del grano. Para un poro asentándose sobre un límite de grano, el equilibrio entre la energía del límite de grano y la energía de superficie de sólido - vapor puede causarle la formación de una muesca denominada el ángulo diédrico (ver figura 2.22(a) en la página 57). Los poros esféricos son

esperados después de la ruptura del límite de grano. Luego, el poro debe difundir vacancias a distantes límites de grano para contracción continua, el cual es un proceso lento. También, con calentamiento prolongado, el engrosamiento del poro causará que el tamaño medio del poro aumente mientras el número de poros disminuirá. Las diferencias en la curvatura de poro conducen al crecimiento de los poros más grandes a expensas de los más pequeños y menos estables poros, conocidos como maduración Ostwald. Si el poro tiene un gas atrapado luego la solubilidad del gas en la matriz influirá en la velocidad de eliminación del poro. Por esta razón es preferible tener poros evacuados en la etapa final. Sino, el crecimiento puede causar un decrecimiento en densidad con sinterización de etapa final prolongada **[25]**.

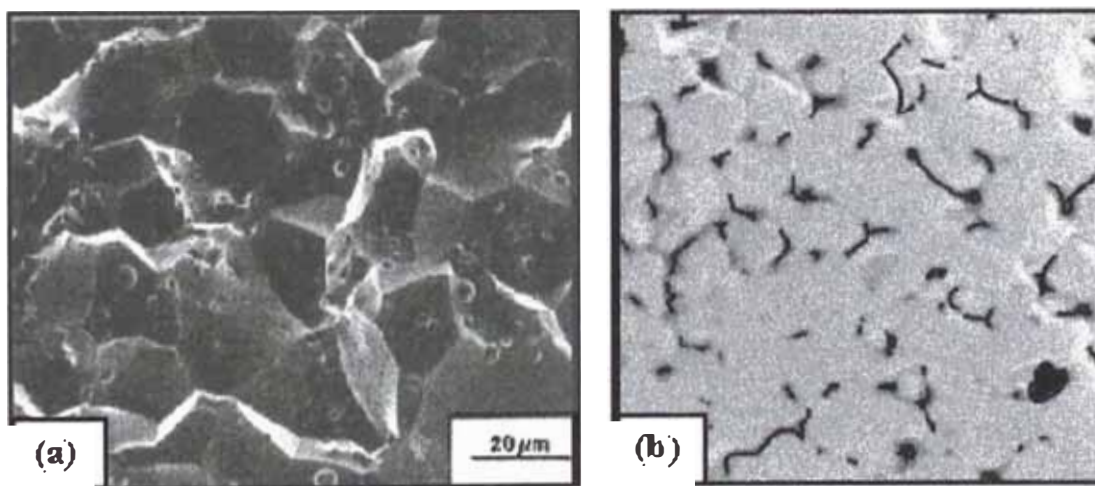


Fig. 2.18 Etapa final de sinterizado sólido: **(a)** una micrografía electrónica por barrido de una muestra fracturada sinterizada para la etapa final de sinterización, la foto muestra los característicos poros esféricos distribuidos sobre los límites de grano (foto cortesía de C. J. Li); **(b)** los granos se han engrosado considerablemente desde el tamaño de partícula original y la forma de grano se ha acomodado a una alta densidad de relleno, concentrado magnético de Tintaya sinterizada a 1240 °C durante 40 min (x5000).

La velocidad de eliminación de poro en la etapa final esta relacionada a dos factores claves: la energía de superficie γ y la presión del gas de porosidad P_g . La ecuación de velocidad de densificación apropiada esta dada como:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{12D_v\Omega}{kTG^3} \left(\frac{2\gamma}{r} - P_g \right) \quad (2.18)$$

Donde ρ sea la densidad, t sea el tiempo, Ω es el volumen atómico, D_v es la difusividad de volumen, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, G es el tamaño de grano, γ es la energía de superficie sólido - vapor, r es el radio de poro, y P_g es la presión del gas en el poro. La ecuación muestra que cuando el gas sea atrapado en el poro, la velocidad de densificación ira a cero antes que toda la porosidad sea eliminada. Así, la completa densificación no es posible sin la sinterización en vacío. La ecuación de sinterización en vacío generalizado relaciona la porosidad ε al tiempo de sinterización t cuando:

$$d\varepsilon/dt = \varepsilon_f - B_f \ln (t/t_f) \quad (2.19)$$

Donde ε_f y t_f correspondan al punto donde los poros se vuelvan cerrados (el final de la etapa intermedia). El término B_f es de nuevo una colección de constantes de material (vea la ecuación 2.13). Para una geometría de poros de cilindros ocupando bordes de grano, tales como en la figura 2.15(a) de la página 47; la inestabilidad ocurre en una porosidad de aproximadamente 8%. Los poros resultantes son esperados a volverse

esféricos a través de los procesos de transporte superficial, con un radio final igual a $1,88 r$. El diámetro del poro deberá incrementarse con la conversión dentro de una esfera. Aquello marca la etapa final de la sinterización. Si los poros cerrados son móviles para quedarse acoplados a la estructura de grano, luego se espera una contracción continuada.

Con largos tiempos de sinterización, el tamaño de poro se engrosará debido a que la concentración de vacancia local depende de la inversa del radio de poro. Los poros más pequeños emitirán más vacancias que los poros más grandes. Así, como es indicado por los datos en la figura 2.19, un aumento del tamaño de poro ocurre con el tiempo. Aquella figura traza la porosidad, tamaño de grano, y tamaño de poro para polvo de hierro sinterizado. Aunque la porosidad disminuya, el tamaño individual del poro se incrementa y el tamaño de grano crece como es predecido por la ecuación (2.16). Varios factores pueden inhibir la eliminación final de poro; en consecuencia, se logra 100% de densidad mediante la sinterización que requiere de considerable cuidado.

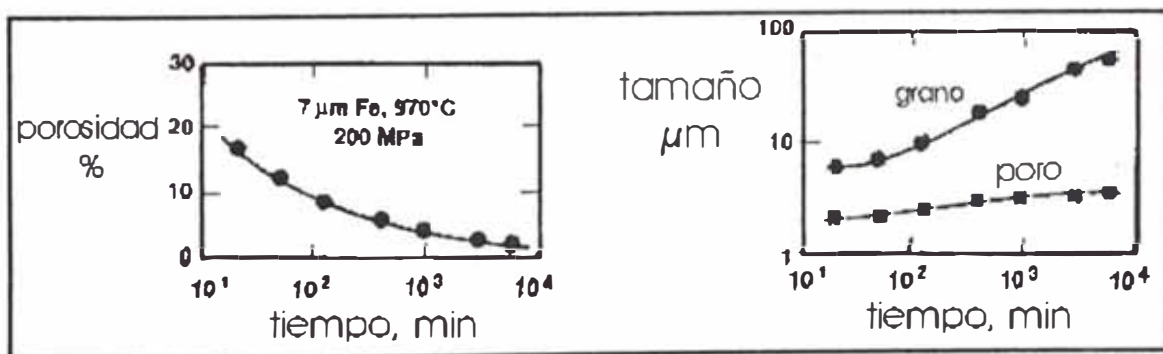


Fig. 2.19 La porosidad, tamaño de poro, y tamaño de grano para polvo de hierro carbonizo de $7 \mu\text{m}$ sinterizado para varios tiempos a 870°C siguiendo la compactación inicial a 200 MPa ; aun cuando la porosidad disminuya, el tamaño de poro se incrementa junto con el tamaño de grano.

2.2.6 ESTRUCTURA DE POROS

Una representación conceptual de los cambios de la estructura de poros con la sinterización es apreciada en la figura 2.20. Los contactos puntuales entre partículas crecen dentro de cuellos. Después de la etapa inicial, el límite de grano y la configuración de poro controlan la velocidad de sinterización.

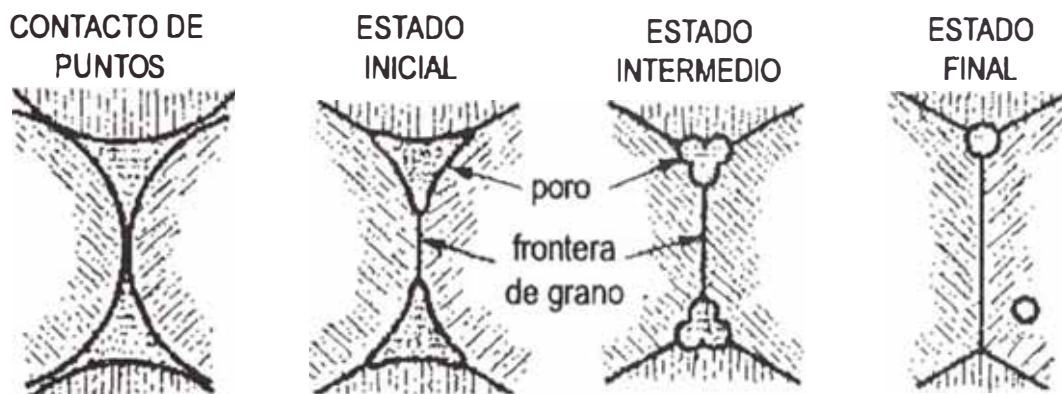


Fig. 2.20 Un diagrama esquemático de los cambios de estructura de poro durante sinterización, iniciándose con partículas en punto de contacto. El volumen del poro disminuye y los poros se vuelven más lisos; cuando ocurre esferoidización de los poros, entonces, estos son reemplazados por límites de grano.

Al comienzo de la etapa intermedia, la geometría de poro está altamente convulsionada y los poros están localizados en las intersecciones del límite de grano. Con la sinterización continuada, la geometría de poro se aproxima a una forma cilíndrica donde la densificación ocurre mediante la disminución del radio de poro. Un ejemplo de tal evolución de microestructura está dado en la figura 2.21. La figura muestra micrografías ópticas de paladio durante varias etapas de

sinterización. Note los cambios en el tamaño de grano, número y tamaño de poros, así también como una declinación en la porosidad total.

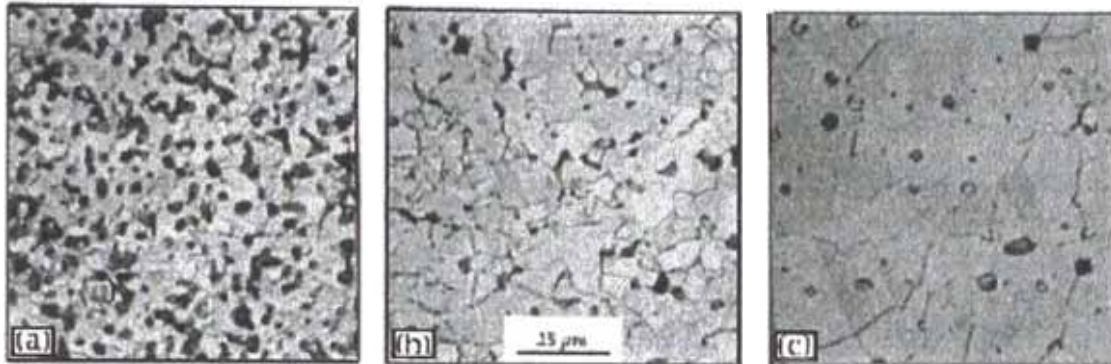


Fig. 2.21 Ejemplos de los cambios de microestructura asociados con sinterización. Las micrografías son desde un fino polvo de paladio sinterizado a temperaturas baja, intermedia, y alta: **(a)** 744 °C; **(b)** 950 °C; y **(c)** 1400 °C. Note el tamaño de grano y cambios de porosidad evidentes con el incremento de temperatura, los huecos en su mayor parte se separan de los límites de grano (por G. Randall M., 1994).

En la etapa posterior de la sinterización, la interacción entre poros y límites de granos pueden tomar tres formas: los poros pueden retardar el crecimiento de grano; los poros pueden ser arrastrados por los límites de granos en movimiento durante el crecimiento de grano; o los límites del grano pueden romperse desde los poros, dejándolos aislados en el interior del grano. En las típicas temperaturas de sinterización, la mayor parte de los materiales exhiben velocidades de crecimiento de grano moderados a altas. A medida que la temperatura sea incrementada, la velocidad de movimiento del límite de grano se incrementa. Como es desplegado en la figura 2.22, la ruptura de los límites desde los poros ocurre debido a que los poros son más lentos moviéndose que los límites de grano. A bajas temperaturas, la velocidad de crecimiento de grano es pequeña, los poros

permanecen unidos y lo impiden. Bajo la tensión de un límite de grano móvil, los poros se mueven por difusión de volumen, difusión superficial, o condensación evaporación a través del poro. Pero a temperatura alta la velocidad de crecimiento de grano se incrementa a un punto donde los límites se rompan desde los poros.

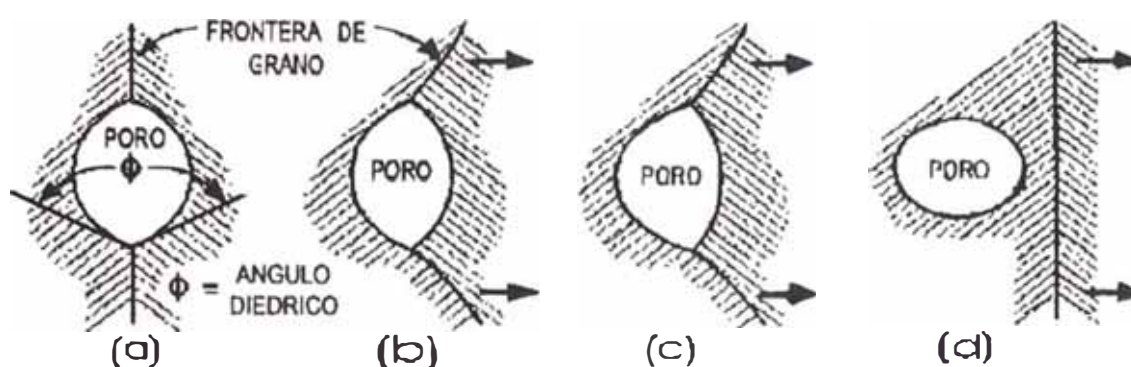


Fig. 2.22 La secuencia de pasos conduce al aislamiento del poro y su esferoidización en la etapa final de sinterización: (a) poro sobre el límite de grano exhibiendo un ángulo diedro de equilibrio sólido-vapor; (b) y (c) corresponde a crecimiento de grano con arrastre de poro; y (d) representa aislamiento de poro debido a ruptura de límite.

Considere las dos posibles configuraciones del límite de poro ilustrados en la figura 2.23. Los poros pueden ocupar sitios sobre los bordes de grano o dentro de los granos.

2.3 SINTERIZACION EN PRESENCIA DE FASE LIQUIDA

En sistemas de dos fases implicando polvos mezclados, es posible formar una fase de baja fusión [25]. En tal sistema, el líquido puede proporcionar rápido transporte y por lo tanto rápida sinterización si ciertos

criterios son satisfechos. El humedecimiento es el primer requerimiento, cuando el líquido deba formar una película alrededor de la fase sólida. Un líquido humedeciente tiene un pequeño ángulo de contacto θ , definido por el equilibrio de energías superficiales.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos(\theta) \quad (2.20)$$

Donde γ_{sv} es la energía superficial sólido-vapor, γ_{sl} es la energía superficial sólido-líquido, y γ_{lv} es la energía superficial líquido-vapor. Un pequeño ángulo de contacto indica que el líquido se esparcirá sobre la superficie sólida. El sólido debe ser soluble en el líquido. Finalmente, el transporte difusivo para los átomos sólidos disueltos deberá ser lo suficiente alto para asegurar rápida sinterización. La película líquida proporciona una fuerza de tensión superficial para ayudar a la densificación.

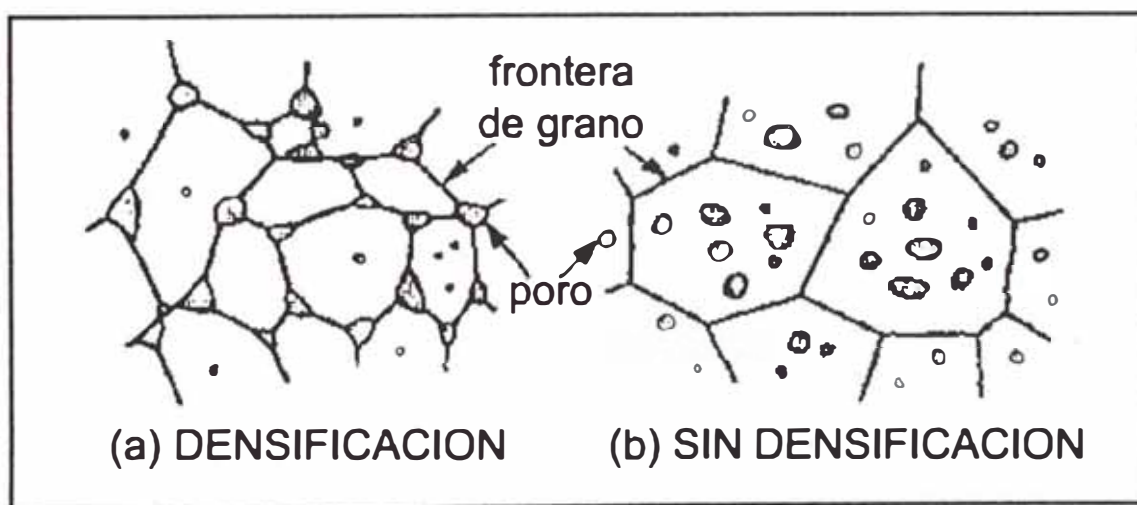


Fig. 2.23 Dos posibles configuraciones de límite de grano de porosidad durante sinterización. Los poros localizados sobre límites de grano en (a) dan densificación; mientras, los poros aislados en (b) no se densifican.

En el proceso de sinterizado el material de unión se funde y forma una matriz continua entre las partículas del material sólido, pero el material de unión cristaliza después de sinterizar para dar un producto rígido y fuerte. Igualmente, cuando se usan las resinas para unir a un producto tal como una muela de molino, la resina debe ser capaz de fluir en la superficie de la partícula. No obstante, en lugar de cristalizar, la resina se polimeriza y se hace viscosa, produciendo enlace fuerte.

Las partículas oxidadas de hierro con silicatos, los metales pesados (W con, Cu, Fe, Ni), los carburos de cementación (WC, TiC con Co; ver figura 2.24), la cerámica con fases de vítreo (vidrioso), aluminio, superaleaciones e imanes permanentes de tierras raras (lantánidos) con cobalto, y una variedad de aceros sinterizados son importantes ejemplos de sinterización en fase líquida. La técnica o razones económicas para aplicar este proceso de producción varía, en grande para estos materiales, las razones incluyen la incapacidad de otros procesos, para producir microestructuras optimizadas con composiciones especificadas y densidad. Los procesos de contracción que sucede durante la sinterización de un estado líquido isotérmico, están generalmente divididos en tres etapas

[17]:

1. Rearreglo por el caudal líquido, retardado por el rozamiento entre las partículas sólidas. Esta etapa requiere buena humedad, ya que las fuerzas capilares que actúan en el puente líquido se

determinan por el ángulo humectante (Cahn J. W., y R. B. Heady, 1970).

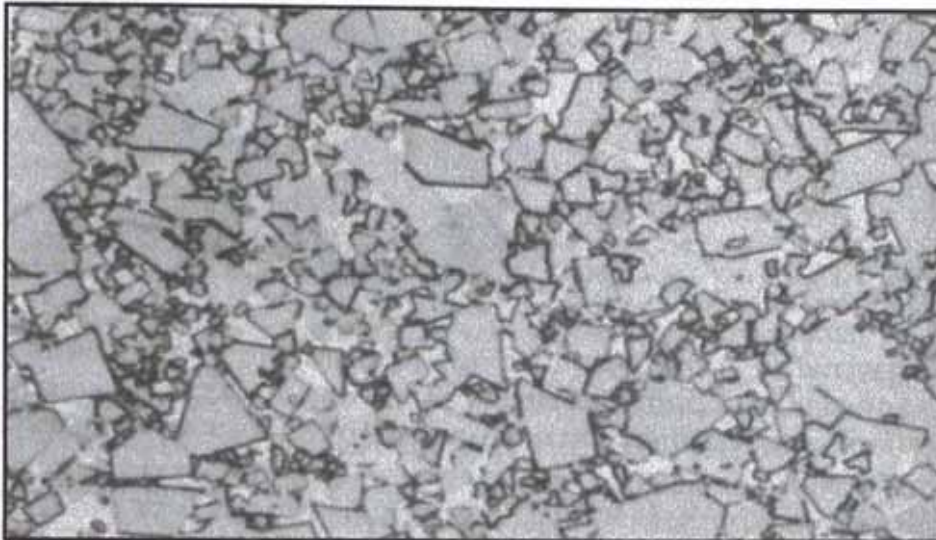


Fig. 2.24 Carburos sinterizados (x1500), carburo pulverizado y partículas de metal pulverizado fueron compactados y calentados, el metal (cobalto) fundió durante el sinterizado y formó una matriz continua entre las partículas duras de carburo de tungsteno.

2. La compactación densa por la acomodación de forma particular separados por películas líquidas a través de la solución y represipitación. Esta etapa requiere que la fase sólida tiene una solubilidad finita en el líquido. En la mayoría de los sistemas, esta etapa se conecta con enormes estructuras pronunciadas.
3. La formación del armazón y la sinterización del estado sólido. Después que el líquido se comprime entre las partículas, los poros se retiran por contracción del armazón sólido. Después que, localmente se alcanza la densidad completa, la energía de superficie y interfacial accionan mayor contracción del sólido y el

líquido se comprime en grandes espacios de huecos, o a la superficie.

2.3.1 DENSIFICACION

En sinterización de fase líquida, una vez que el líquido se forme este fluirá para mojar las partículas [15]. La Figura 2.25 es un esquema de densificación para sinterización de fase líquida. Inicialmente, el reordenamiento de partícula contribuye a la densificación. Con calentamiento continuo, la fase sólida se disuelve en la líquida y la cantidad de líquido crece hasta que esta sea saturada con el componente sólido. La fase líquida luego se vuelve una portadora de los átomos de la fase sólida en un proceso denominado solución-reprecipitación, en donde los pequeños granos se disuelven y reprecipitan sobre los granos grandes.

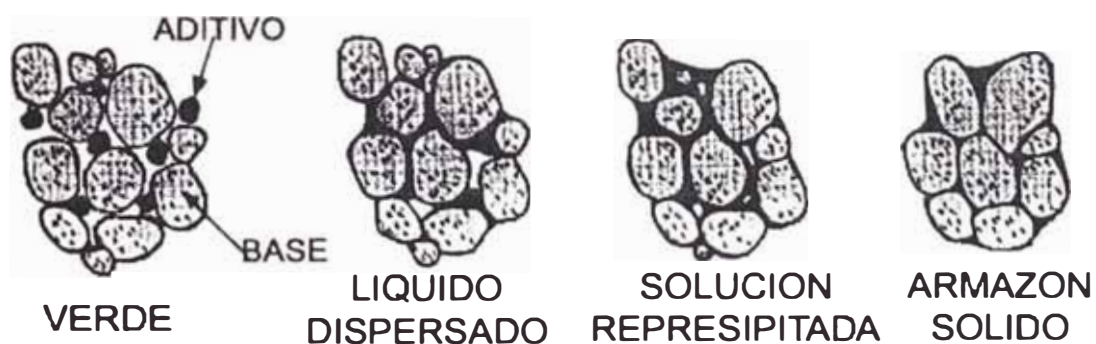


Fig. 2.25 Las etapas conceptuales de la sinterización de fase líquida usando una mezcla de dos polvos, el polvo base permanece sólido durante el proceso y el polvo aditivo es responsable para la formación del líquido.

La solubilidad de un grano sólido varía inversamente con el tamaño de grano, de allí, los granos pequeños preferencialmente se disuelven en

la fase líquida y con el tiempo, el conteo de grano disminuye mientras el tamaño de grano se incrementa. La figura 2.26(a) ilustra el proceso de solución-reprecipitación con acomodación de la forma de grano. La secuencia de eventos no cambia de manera significativa la cantidad de líquido o sólido.

Después de la exposición al líquido, una estructura sólido-líquido estabilizada emerge como la mostrada por la configuración de dos partículas en la figura 2.26(b). La condición de equilibrio ocurre cuando los granos sólidos forman cuellos estables con un líquido circundante.

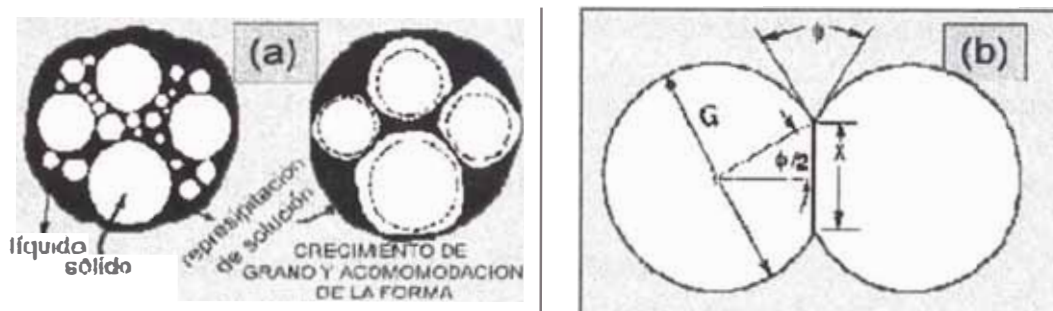


Fig. 2.26 Sinterización en fase líquida: **(a)** la reprecipitación de solución permite el crecimiento del grano mediante la disolución de los granos más pequeños con subsiguiente precipitación de fase sólida sobre los granos más grandes; además del crecimiento de grano, el proceso de acomodación de la forma de grano, lo cual en cambio permite en mejor relleno del sólido y liberación del líquido para relleno cualquier poro restante; **(b)** un modelo de dos granos para el equilibrio de contacto grano-grano durante la sinterización de fase líquida, los dos granos (de diámetro G o radio R) están circundados por el líquido, formando un ángulo diédrico de equilibrio ϕ que establezca un valor de ajuste para el cuello para la relación de tamaño de grano.

La condición de equilibrio es diferente de la encontrada en sinterización de estado-sólido donde el crecimiento de cuello es continua a

través de toda la sinterización. El tamaño de cuello estable X esta dado por el tamaño de grano G y el ángulo diédrico,

$$X = G \text{ Sen } (\phi/2) \quad (2.21)$$

e igual al ángulo de contacto, el ángulo diédrico ϕ esta determinado por el balance de energía superficial,

$$\gamma_{SS} = 2 \gamma_{SL} \text{ Cos } (\phi/2) \quad (2.22)$$

Con γ_{SS} siendo la energía de interfaz sólido-sólido (energía de límite de grano). Los granos sólidos exhiben acomodación de forma, donde superficies planas ocurran sobre granos circunvecinos, permitiéndoles ajustarse cercanamente juntos. Estos liberan líquidos para llenar el espacio de poro. La figura 2.18(b) de la página 52 es una microestructura de ejemplo de concentrado magnético de Tintaya.

A medida que la fracción volumétrica del líquido se incremente, la facilidad de densificación también se incrementa, pero el asentamiento compacto se vuelve un problema. La figura 2.27 proporciona un esquema de densificación en el contenido de líquido, mostrando la secuencia de pasos posibles. Si no hay líquido, luego la sinterización es por procesos de estado sólido. De otro lado, con un exceso de líquido (sobre aproximadamente el 35% en volumen) todo el espacio de poro entre partículas es rellenado tan pronto como el líquido se forme; sin embargo, la mezcla puede ser demasiado fluido para mantener forma compacta. En

contenidos intermedios de líquido, la forma compacta es retenida, pero hay insuficiente líquido para simplemente llenar el espacio vacío entre los granos sólidos. En aquellos casos, la sinterización es usualmente aumentada durante el calentamiento debido a gradientes químicos en la mezcla de polvo. Una vez que el líquido se forme, las fuerzas capilares reordenan las partículas, luego la solución-reprecipitación ocurre con su correspondiente acomodación de forma de grano, resultando en mayor densificación. Una vez que el cuello estable se forme entre los granos contactándose, cualquier densificación final es dependiente de la sinterización del armazón sólido.

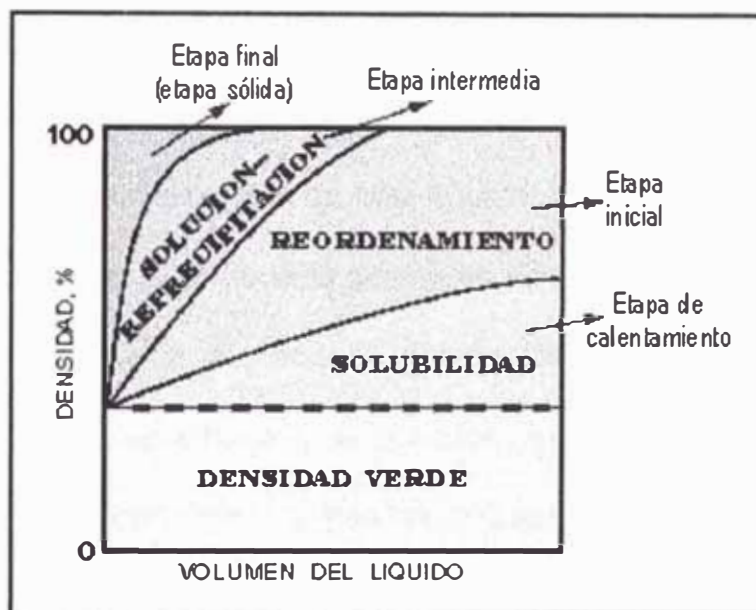


Fig. 2.27 Un mapa de densidad en el contenido de líquido con indicaciones de las regiones dominantes, el compacto comienza con una densidad igual a la densidad química surgiendo desde los polvos mezclados, cuando líquido se forme hay una mayor densificación de solución y finalmente sinterización de estado sólido, la importancia relativa de cada proceso depende de la cantidad de líquido.

A través de las tres etapas de sinterización de fase líquida, la contracción compacta $\Delta L/L_0$ es proporcional al tiempo t ,

$$\Delta L/L_0 - t^M \quad (2.23)$$

donde el exponente M es 1 en la etapa de reordenación, y $1/3$ en la etapa de solución-reprecipitación. Si las partículas son compactadas a una alta densidad verde o calentadas lentamente, luego la compactación resiste al reordenamiento. Las pequeñas partículas ayudan a la densificación en pequeños tiempos de sinterización en la presencia de una fase líquida, debido a la fuerza de capilaridad desde el líquido humectante, donde la fuerza por partícula se incrementa a medida que la masa de partícula disminuya. La densificación también es ayudada por grandes cantidades de líquido y altas solubilidades de sólido en el líquido.

2.3.2 ENGROSAMIENTO

Durante la sinterización de fase líquida, la fase sólida se engrosará a una velocidad tal que el tamaño promedio de grano G se agranda con ya sea la $1/2$ ó $1/3$ de la potencia de tiempo **[25]**. Los granos con formas redondeadas exhiben cinéticas de solución reprecipitación con la potencia de un tercio. En contraste, los granos angulares, tales como carburos en WC-Co mostrados en la figura 2.24 de la página 60, tiene una velocidad de engrosamiento limitada por la disponibilidad de sitios de reacción superficial y exhibe engrosamiento con la potencia a la un medio. En el engrosamiento controlado de solución-reprecipitación, el tamaño de grano se agranda y la velocidad de engrosamiento se incrementa a medida que la cantidad de líquido disminuya, debido a las más pequeñas distancias de difusión para

crecimiento de grano (las capas de líquido son más delgadas). La ley de crecimiento de grano tiene la misma forma como la introducida por la sinterización de estado-sólido en la ecuación (2.16), y el término cinético κ incluye una solubilidad y efecto de fracción de volumen sólido.

$$\kappa = 0,9 \gamma_{SL} \Omega S D_L / [kT (1-V_s^{1/3}) (1-C^{-1/2})] \quad (2.24)$$

Donde γ_{SL} es la energía de superficie sólida-líquida, Ω es el volumen atómico, S es la solubilidad sólida en el líquido (la cual varía con la temperatura y composición), D_L es la difusividad de sólido a través del líquido, C es la contigüidad, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y V_s es la fracción de volumen de sólido (la cual también varía con la temperatura). La contigüidad es la fracción de la superficie de grano sólido que este en contacto con otros granos. Note que varios de los términos en la ecuación (2.24) incluyendo la difusividad, solubilidad, energía de superficie, y fracción de volumen sólido varía con la temperatura. Así, la velocidad de engrosamiento es muy sensitiva a los cambios de temperatura, dando más rápido crecimiento de grano a elevadas temperaturas.

2.4 OTROS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SINTERIZACION

Existen numerosas posibilidades de influir sobre la promoción o inhibición de la sinterización, bien sea deliberadamente o de otra forma.

Las citadas posibilidades comprenden todos los factores “secundarios” indicados en la tabla 2.2, que se refieren a los polvos y a los criterios sobre el tratamiento [32]. Un efecto técnicamente utilizable, promotor de la sinterización, por ejemplo, mediante la influencia de atmósferas de gas agresivas o de pequeñas adiciones de sustancias extrañas.

TABLA 2.2
POSIBLES FACTORES SECUNDARIOS INFLUYENTES EN
EL PROCESO DE SINTERIZACION

| PROPIEDADES DE LOS POLVOS, PRETRAMIENTOS Y CONDICIONES DE SINTERIZACION | CONSTITUYENTES EXTRAÑOS (INCLUYENDO LOS INTRODUCIDOS POR LAS CONDICIONES DE SINTERIZACION) |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Zona de contacto total efectivo (con o sin compactación). • Actividad superficial (estructura de la superficie verdadera). • Actividad de la red (tensiones de trabajo en frío, tracción y compresión, defectos de la red donde rigen las condiciones de fabricación, tamaño de cristalitas). • Orientación recíproca de las caras de contacto. | <ul style="list-style-type: none"> • Solubles (presentes homogénea o heterogénea). • Insolubles. • Como capas superficiales (por ejemplo, películas de óxido, solubles e insolubles, reducibles y no reducibles, disociadoras y no disociadoras bajo las condiciones de sinterización). • Gas (adsorbidos, ocluidos y disueltos y efectos de la atmósfera de sinterización). |

Fuente: *EL PROCESO DE SINTERIZACION*, F. Thümmeler y W. Thoma. Traducido del *THE METALS AND METALLURGICAL TRUST*, junio 1967 N° 115.

2.4.1 SINTERIZACION ACTIVA

La activación o inhibición de un proceso de sinterización, que depende, naturalmente de la acción de un efecto positivo o negativo sobre los procesos de transferencia, puede producirse de las siguientes maneras:

- Alteración de las condiciones de la superficie o contacto entre las partículas.
- Aumento o reducción de las energías de activación de los mecanismos de transferencia.
- Cambio en el número de partículas capaces de migración.
- Modificación en el tipo de transporte de partícula o de trayectoria de transferencia.

No es siempre posible, en modo alguno, indicar cuál de estos factores es el que ejerce un impulso activador o inhibidor. Por otra parte, la comparación entre metales de estructuras cristalinas cúbica, hexagonal o tetragonal ha demostrado que la temperatura al comenzar la sinterización, con referencia al correspondiente punto de fusión, aumenta con simetría decreciente; es decir, la correspondientemente sinterabilidad disminuye.

La actividad total de las partículas de polvos se compone de las actividades de la superficie y de la red. La primera de éstas está directamente relacionada con la granulometría y forma de las partículas, y, por consiguiente, con la superficie específica.

Los átomos y constituyentes extraños que pueden existir en diversas formas y que son, hasta cierto punto, inevitables, influyen en el proceso de sinterización de diversas formas, la sinterización es influenciada por la

atmósfera de sinterización y de los gases agresivos. Las capas superficiales oxidadas desempeñan un papel importante en la práctica.

2.4.2 FACTORES DE COMPACTACION

En varios casos, una presión de compactación es aplicada a un polvo antes de la sinterización [25]. El prensado de un polvo antes de la sinterización reduce la porosidad mientras se incrementa la población de dislocación en el polvo. Debido a la menor porosidad, menor contracción ocurre durante la sinterización. La compactación por lo tanto, incrementa resistencia, densidad, definición de forma, y control dimensional.

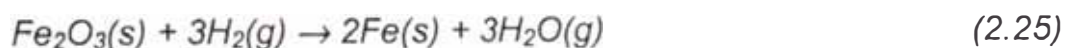
El tamaño de cuello sinterizado determina propiedades tales como resistencia y ductilidad. Así, mayores presiones de compactación son generalmente deseables. Al incrementar la presión de compactación se da mejor control dimensional, menos contracción de sinterización, y mayores propiedades finales.

El control dimensional durante la sinterización es de interés significativo durante la fabricación del componente. A menudo, el tamaño de la parte y tamaño de molde de compactación deberán ser los mismos. La contracción uniforme es deseada para simplificar la predicción de cambios dimensionales y la forma de parte final. La contracción durante la sinterización varía inversamente con la densidad verde.

2.4.3 ATMOSFERAS DE SINTERIZACION

Hay varios criterios para la selección de una atmósfera particular para polvos metálicos de sinterización. La mayoría de metales requiere alguna protección desde la oxidación, ya que los óxidos y otros contaminantes ocultan la adherencia de difusión y el desarrollo de propiedades adecuadas. La atmósfera también puede controlar el contenido intersticial en el material sinterizado. Por ejemplo, la cantidad de carbono en hierro puede ser controlada por el contenido específico de carbono de la atmósfera.

Los polvos metálicos exhiben hasta 1,5% de pérdida de peso durante el ciclo de sinterización. Predominantemente, la pérdida de peso es debido a la reducción de óxidos. Por ejemplo, considere la alta reducción de temperatura de Fe_2O_3 por hidrógeno gaseoso,



donde el símbolo *s* indica un sólido y *g* indica un gas (reacciones similares pueden ser escritas para cualquier metal común). El agua formada desde la reducción de hidrógeno (o el dióxido de carbono en una atmósfera reduciendo monóxido de carbono) en un vapor; así, esta es fácilmente removida por la fase de gas. Es imperativo reducir completamente los óxidos superficiales si las propiedades máximas van a ser obtenidas desde el material sinterizado. Hay seis tipos de atmósferas

en uso general, basadas en: hidrógeno, amonio dissociado, gas inerte, nitrógeno, vacío y gas natural. En todas estas atmósferas, el principal interés es aquel que las presiones parciales de los reactantes y los productos estén en equilibrio uno con otro a la temperatura de sinterización. Las presiones parciales de oxígeno, nitrógeno, carbono (monóxido de carbono y metano), y agua influyen la facilidad de sinterización y las propiedades obtenidas.

La sinterización en vacío es usada para mantener una atmósfera no reactiva, limpia, reproducible y controlada. Una presión parcial baja de oxígeno conduce a reducción de óxido para muchos metales. Por ejemplo, una presión parcial de oxígeno de 10^{-4} atmósferas es necesitada para reducir FeO a 1050 °C en vacío. Adicionalmente, la mayoría de materiales y elementos calentados son útiles en vacío. En casos que involucren materiales altamente reactivos (aceros de herramientas y refractarios), elementos de hidruración (uranio), y materiales resistentes a la corrosión (aceros inoxidable), el vacío es la atmósfera más confiable.

2.4.4 FACTORES EN LA SINTERIZACION DE LA MAGNETITA

A. MECANISMO DE OXIDACION

El proceso de sinterización en sí, es una oxidación de la magnetita a hematites, en donde juega un rol importante el tiempo, la temperatura y

cantidad de aire; las altas temperaturas permiten la oxidación y el crecimiento de los granos, formación de puentes entre partículas y uniones de escoria, que le va a proporcionar al pélets resistencia y poca degradación en el transporte y permiten el uso del material en los altos hornos como mineral de hierro de alta calidad. La explicación mas simple se podría resumir de la manera siguiente:

- Oxidación de magnetita en hematites formando puentes entre los granos de magnetita, estas partículas de hematites se recristalizan y crecen juntándose con otras para formar cristales mucho más grandes.
- Formación de silicatos de hierro y ferritas de calcio las que engloban a las partículas de óxido de hierro, el proceso termina cuando toda la magnetita se ha convertido en hematites, siguiendo la siguiente reaccion:



Esta oxidación, requiere que el oxígeno alcance aquellos lugares donde se encuentran los cristales de magnetita, el proceso puede descomponerse en las siguientes etapas:

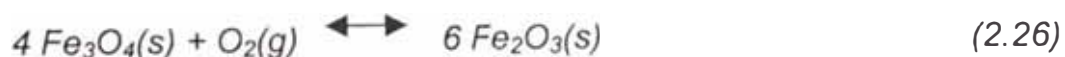
1. Transporte de masa de oxígeno entre el seno del fluido y la superficie exterior del pélets.

2. Difusión del oxígeno a través de la capa laminar que rodea al pélets y a través de la masa del propio pélets.
3. Una vez alcanzada la partícula por las moléculas de oxígeno ocurre la oxidación de la magnetita.

Además, de las etapas mencionadas, existen otros dos procesos que pueden ejercer influencias significativas sobre la cinética global, la transferencia de calor y los cambios en la estructura del sólido durante la reacción. La transferencia de calor involucra la radiación entre los alrededores y la superficie sólida, y la conducción dentro del sólido. Se requiere temperatura adecuada para la fusión de las aristas del mineral y escorias, para formar los enlaces en estado de fusión.

B. TERMODINAMICA DEL PROCESO

Los equilibrios químicos involucrados en la peletización de la magnetita, puede ser representada por la siguiente reacción:



En el equilibrio las concentraciones de las sustancias involucradas permanecen constantes, así el equilibrio puede representarse por la siguiente constante de equilibrio K :

$$K = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^6}{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^4 P_{\text{O}_2}} = P_{\text{O}_2}^{-1} \quad (2.27)$$

Los paréntesis indican la actividad, se supone que las fases condensadas se encuentran puras, su actividad será unitaria. En cambio, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno en equilibrio. Dado que la constante de equilibrio solo depende de la temperatura existirá un valor de P_{O_2} en equilibrio con las fases condensadas, luego, se concluye que el equilibrio de oxidación se encuentra determinada por la presión de oxígeno, la relación que existe entre las constantes de equilibrio y el cambio de energía de Gibbs de la reacción esta dado por:

$$\Delta G = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\Delta G/RT} \quad (2.28)$$

La termodinámica solo estima, la tendencia de oxidación de la magnetita. A partir de los datos de Wicks y Block **[39]** (ver anexo 5 de la página 161, para la zona IV comprendida entre 1179 a 1674 °K) y aplicando la Ley de Hess para ecuaciones químicas, se obtuvo ΔH_T y ΔG_T para la ecuación (2.26):

$$\Delta H_T = -107600 - 8,9 T + 4,78 \times 10^{-3} T^2 - 0,4 \times 10^5 T^{-1} \text{ (cal/mol de } O_2)$$

$$\Delta G_T = -107600 + 8,9 T \ln T - 4,78 \times 10^{-3} T^2 - 0,2 \times 10^5 T^{-1} - 3,01 T \text{ (cal/mol } O_2)$$

Efectuando los cálculos correspondientes obtenemos resultados tabulados en la tabla 2.3 y de acuerdo a estos valores registrados y teniendo en cuenta el criterio de Dodge, se tiene:

- La reacción se lleva cuantitativamente de izquierda a derecha.

TABLA 2.3
VALORES TERMODINAMICOS MAS IMPORTANTES DEL
PROCESO (POR MOL DE O₂) : 4Fe₃O₄ + O₂ ↔ 6Fe₂O₃

| TEMPERATURA | | ΔH_T (cal/mol) | ΔG_T (cal/mol) | K (atm) ⁻¹ | P _{O₂} (atm) |
|-------------|----------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| (°C) | (°K) | | | | |
| mínimo | 1 179,00 | - 111 482,63 | - 36 500,94 | 5 843 813,47 | 1,71x10 ⁻⁷ |
| 1 160 | 1 433,18 | - 110 565,07 | - 20 417,14 | 1 299,35 | 7,70x10 ⁻⁴ |
| 1 170 | 1 443,18 | - 110 516,39 | - 19 788,31 | 992,93 | 1,01x10 ⁻³ |
| 1 180 | 1 453,18 | - 110 466,75 | - 19 159,81 | 761,66 | 1,31x10 ⁻³ |
| 1 185 | 1 458,18 | - 110 441,57 | - 18 845,69 | 668,03 | 1,50x10 ⁻³ |
| 1 200 | 1 473,18 | - 110 364,61 | - 17 903,85 | 453,21 | 2,21x10 ⁻³ |
| 1 240 | 1 513,18 | - 110 148,90 | - 15 396,21 | 167,44 | 0,01 |
| 1 350 | 1 623,18 | - 109 477,02 | - 8 531,36 | 14,09 | 0,07 |
| máximo | 1 674,00 | - 109 127,62 | - 5 376,21 | 5,03 | 0,20 |

- La oxidación de la magnetita es exotérmica y tiende a cesar por encima de 1674 °K (1401 °C), luego, no es recomendable pasar esta temperatura.
- La constante de equilibrio para la zona considerada es relativamente alta indicando que la reacción se lleve a cabo en un solo sentido.



CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PLAN EXPERIMENTAL

3.1.1 DESCRIPCION TECNICA

Las pruebas experimentales están orientadas a alcanzar los objetivos planteados en el Plan de Investigación, habiéndose desarrollado en cuatro etapas

1. PREPARACION DEL CONCENTRADO MAGNETICO: consiste principalmente en mezclar los concentrados magnéticos con aglomerante (bentonita), hasta obtener una distribución uniforme. La operación de mezcla debe llevarse a cabo cuidadosamente evitando formación de capas y otros inconvenientes.
2. PELOTAMIENTO O COMPRESION EN VERDE: se efectúa agregando algo de agua al concentrado magnético preparado, se

basa en el principio de que, el agua entre las partículas (en los poros) de la mena exhibe una fuerza de capilaridad que enlaza a los granos. Esta fuerza es proporcional al área superficial total de las partículas e incrementa así con la disminución de tamaño de ellas. Los preparados también son homogeneizados mecánicamente por un período de tiempo, luego, a una presión determinada son comprimidos en briquetas o pastillas.

3. SINTERIZADO DE MUESTRAS AGLOMERADAS: los pélets y briquetas verdes o crudos son calentados y quemados desde una temperatura ambiente hasta unos 1240 °C que son necesarios para el endurecimiento de los aglomerados, lográndose esto por la acción combinada de la temperatura, tiempo y flujo de aire caliente que transforma la magnetita en hematites, durante el quemado el agua se evapora y los aglomerados se desplomarían si no tuviese su aglomerante.
4. COMPACTACION DE AGLOMERADOS QUEMADOS: los pélets y probetas sinterizadas, son evaluadas mediante pruebas de compresión, estos materiales, se coloca en la máquina de prueba y se aplica una fuerza, que se conoce como carga. Para medir la resistencia de los pélets a esta fuerza.

Con el proceso de sinterización se aglomeran térmicamente partículas finas y sueltas de menas de hierro en nódulo quemado que es una masa compacta y porosa, que deben ofrecer resistencia al impacto y la abrasión, así como soportan fuerzas de compresión durante su transporte y almacenamiento.

En la industria siderúrgica los pélets son cargados al alto horno y a los hornos de reducción directa, debiendo adecuarse a la carga y son de fácil reducción debido a su gran superficie específica. La suficiente resistencia de los nódulos mejora el trabajo reductor de los gases, puesto que la distribución del flujo del gas en el espesor de la carga es mas uniforme. En la producción industrial se emplean pélets de 9 a 15 mm de diámetro, los pélets más grandes son lentos para reducirse mientras que los mas finos disminuyen la permeabilidad de la carga.

El sinterizado fortalece los enlaces entre los granos, ocurre debido a que los átomos de las partículas en contacto se entremezclan en presencia de fase líquida o sin ella. En la mezcla de óxidos de hierro con silicatos, se forman compuestos intermedios de fases de estos componentes en los puntos de liga de las partículas ya sea que los silicatos lleguen a fundir o no, conforme el tiempo y la temperatura de sinterización se incrementa, las áreas ligadas crecen y se llenan los poros.

3.1.2 MATERIALES DE EXPERIMENTACION

Como materiales de investigación se tomó las siguientes muestras:

- MATERIAL A: concentrado magnético experimental de la relavera de Tintaya.
- MATERIAL B: concentrado magnético industrial de Marcona.
- MATERIAL C: pélets industriales de Marcona.
- MATERIAL D: óxido férrico (III) químicamente puro (grado QP).

Adicionalmente, se utilizaron otros materiales como: bentonita (en medio húmedo), feldespato y borax.

La BENTONITA, es una arcilla compuesta esencialmente de silicatos aluminicos hidratados y tiene la siguiente fórmula teórica $\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Al}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, empleada debido a que encierra en su estructura partículas coloidales que son rápidamente dispersables y al contacto con agua produce un gel y hace que el concentrado magnético tenga más cohesión, dándole a las bolas verdes mayor resistencia y tamaño uniforme. La función de la bentonita consiste en uniformizar el contenido de agua que se iría a la periferia y los pélets verdes se deformarían más, lo que influiría en la redondez de los pélets. Es una ceniza volcánica alterada, y que tiene la propiedad poco común de aumentar de volumen varias veces cuando es sumergida en agua (ver Anexo 6 en la página 162).

Los FELDESPATOS, son silicatos de aluminio con potasio, sodio y calcio y a veces bario, pueden pertenecer al sistema monoclinico, al triclinico y muestran una exfoliación buena en dos direcciones que forman

un ángulo de 90°. La dureza es cerca de 6 y el peso específico va desde 2,55 a 2,76. La tabla 3.1 y el anexo 7 de la página 163 muestran los análisis químicos del feldespato.

TABLA 3.1
COMPOSICION QUIMICA DEL FELDESPATO EMPLEADA
EN LA EXPERIMENTACION

| SUSTANCIA | (%) |
|--------------------------------|--------|
| Fe _{TOTAL} | 1,610 |
| S | 0,012 |
| SiO ₂ | 68,620 |
| Al ₂ O ₃ | 14,960 |
| CaO | 2,680 |
| MgO | 0,290 |
| Na ₂ O | 0,280 |
| MnO | < 0,1 |
| K ₂ O | 3,920 |

Fuente: Laboratorio de Metalurgia de la UNI-FIGMM, 1997.

El BORAX, Na₂B₄O₅(OH)₄•8H₂O tiene aplicaciones como fundente en la fundición de los silicatos de las menas de hierro.

3.1.3 DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL

Con la experimentación se pretende demostrar la factibilidad técnica de recuperación de los minerales de hierro de la relavera de Tintaya previa concentración magnética.

La revisión de la literatura especializada indica que el mecanismo de sinterización de concentrados magnéticos en aire (atmósfera oxidante), esta limitada fundamentalmente por la granulometría, temperatura y el

tiempo de sinterización, además del mecanismo que prevalece en el proceso ya sea sinterización en fase líquida o en fase sólida. Para analizar la influencia de estas variables en la presencia de la fase líquida y sólida en los pélets quemados se diseñó el Plan Experimental mostrada en la figura 3.1 y desarrollado en tres etapas (La figura 3.2(a) muestra los materiales involucrados en la experimentación):

PRIMERA ETAPA: consistió en observar las diferencias entre los materiales A y B mediante los análisis químicos, mineralógicos y granulométricos, para cada fracción de materiales se tomaron muestras y se efectuaron caracterizaciones de grano.

SEGUNDA ETAPA: se realizaron pruebas de sinterización en un horno tubular con un controlador automático digital (ver figura 1.7(d) en la página 19) y en los intervalos indicados en la figura 3.3, con la finalidad de determinar los diferentes mecanismos de sinterización. Para tener un patrón de referencia se realizó la pos-sinterización del material C y se evaluó la influencia de la temperatura en el proceso de piro-sinterización, seguidamente se procedió a efectuar pruebas de sinterización del material D para diferentes concentraciones de feldespatos a 1240°C durante 40 minutos y se analizó el desarrollo de la fase líquida.

TERCERA ETAPA: se evaluó la resistencia a la compactación hasta su quebrantamiento en los siguientes materiales:



Fig. 3.1 Esquema del Plan Experimental de sinterización de concentrados magnéticos.

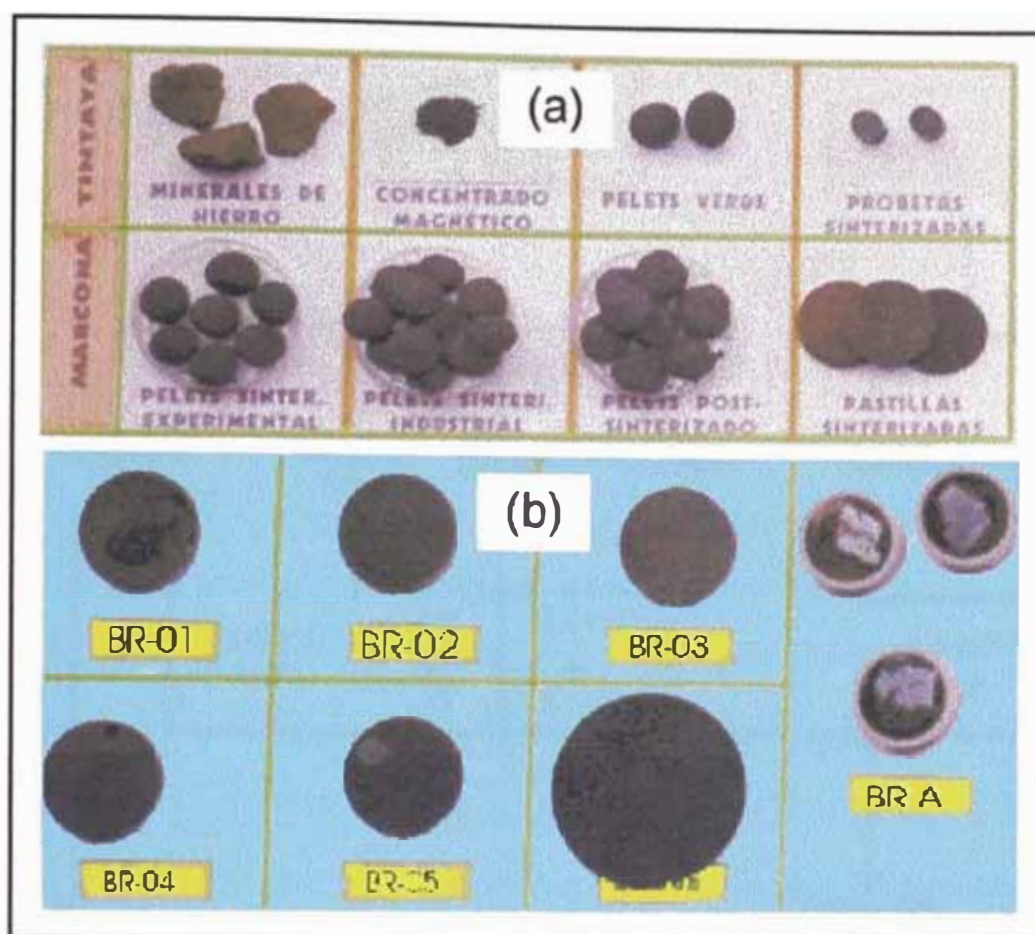


Fig. 3.2 Minerales oxidados de hierro: **(a)** muestras a partir de concentrados magnéticos de minerales de hierro, productos sinterizados y no sinterizados; **(b)** briquetas de concentrados magnéticos de material A por número de malla usada para el análisis microscópico.

- Pélets quemados del material A y B (≈ 12 mm de diámetro).
- Briquetas quemadas de los materiales A, B y D ($\approx 8,8$ mm de diámetro y 13,6 mm de altura).

Para relacionar la carga máxima de fractura en la compresión de las briquetas y los pélets de los materiales A, B y D; se preparó pélets y pastillas para cada caso de estudio, las que fueron analizadas por EDS y se cuantificó el desarrollo de las fases presentes en los piroaglomerados.

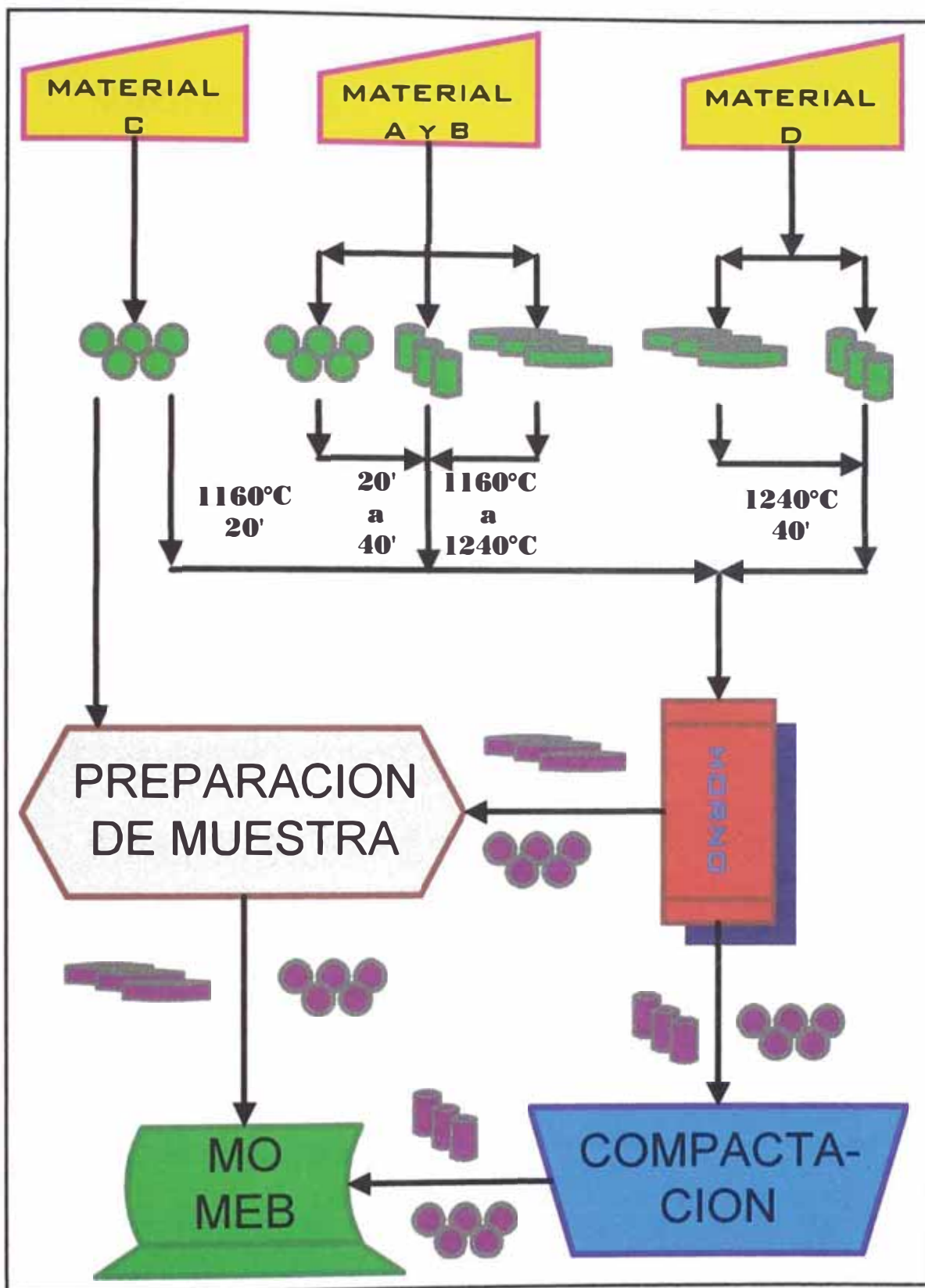


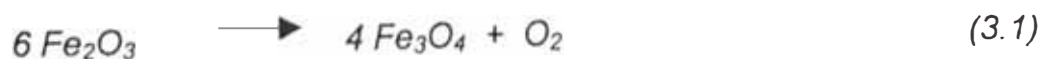
Fig. 3.3 Esquema del análisis de la influencia de la fase líquida de los productos sinterizados a las pruebas de resistencia a la compactación.

3.2 CARACTERIZACION DE LOS CONCENTRADOS MAGNETICOS

3.2.1 PREPARACION DE POLVO DE Fe_2O_3

El material A presenta buena cantidad de impurezas constituida por ganga de la explotación de los minerales de cobre, entonces, tubo que someterse a pruebas de separación magnética en seco, en los laboratorios de la FIGMM-UNI, las características del equipo empleado son: separador magnético en seco, inducido a 2,5 amperios para un voltaje de 115 DC, modelo Searms Magnetic Products, con un disco magnético que opera a 20 r.p.m., el rango de alimentación fue continua, habiéndose obtenido un concentrado magnético de mayor pureza.

En Marcona, el material B es codificado como "special high grade sinter feed concentrate of Marcona" (ver tabla 3.2). El material D (Fe_2O_3 grado QP), es un polvo de color castaño rojizo, es relativamente más difícil reducible que el Fe_3O_4 , el proceso de transformación del Fe_3O_4 en Fe_2O_3 se denomina martitización (la sustancia se denomina martita y es una seudomorfosis octaédrica de magnetita). El Fe_2O_3 se vuelve negro y fuertemente magnético al calentarlo en llama reductora, al someterlo a la temperatura entre 1300-1380 °C se consigue su disociación:



El polvo de Fe_2O_3 grado QP castaño rojizo fue quemado en una canastilla de alambre nicromo en el horno tubular a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ con la finalidad de que sus granos menudos se agrupen formando granos gruesos [37] como resultado de la difusión en el estado sólido, lo que origina la consolidación de las partículas. El polvo de Fe_2O_3 quemado presentaba algunos granos muy gruesos, por lo que se pasó por un molino de disco y luego se clasificó en una malla 100, y para las siguientes pruebas experimentales se utilizó los polvos finos (-100M).

3.2.2 ANALISIS PRE-SINTERIZADO

A los materiales de experimentación se les sometió a análisis granulométrico, químico y mineralógico, para este último, los concentrados son briqueteados en forma de tabletas en medio de resina como matriz.

A. ANALISIS GRANULOMETRICO

Para observar la estructura interna del polvo, se mezcló con polímeros en estado sólido y pulverulento de montaje metalúrgico. Las partículas se polimerizan por acción del calor y la presión ejercida por una prensa briquetadora. El subsiguiente pulido produce una destrucción selectiva de la superficie de la montura, hasta obtener los detalles microestructurales a observarse en el microscopio óptico.

Para determinar el tamaño de las partículas en los concentrados de Tintaya y Marcona; una muestra de 1 kilogramo del material A se

sometió a análisis granulométrico (el tamaño de grano es importante en la sinterización), los resultados se tabulan en la tabla 3.2, esta tabla también contiene el análisis efectuado en Marcona para el material B. La figura 3.2(b) de la página 83 muestra briquetas para el análisis microscópico.

TABLA 3.2
ANALISIS GRANULOMETRICO DEL MATERIAL A Y B

| MALLA | MICRONES (μm) | MATERIAL A (%) | | MATERIAL B (%) | |
|--------------|----------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| | | PESO | RETENIDO | PESO | RETENIDO |
| + 100 | + 147 | 7,2 | 7,2 | 2,6 | 2,6 |
| + 150 | + 104 | 7,3 | 14,5 | 4,3 | 6,9 |
| + 200 | + 74 | 19,1 | 33,6 | 12,8 | 19,7 |
| + 325 | + 43 | 45,6 | 79,2 | 13,6 | 33,3 |
| - 325 | - 43 | 20,8 | 100 | 66,7 | 100 |
| TOTAL | | 100 | * * * | 100 | * * * |

Fuente: Laboratorio Metalúrgico de Shougang Hierro Perú S.A. y Laboratorio de Ing. Metalúrgica de la UNI-FIQM, 1997.

B. ANALISIS QUIMICO

Por cuarteo sucesivo se obtuvo una muestra representativa del material A para un análisis químico en el Laboratorio de Química de UNI-FIQM, los resultados se registran en la tabla 3.3, el análisis químico del material B reportado por Marcona también se reporta en esta tabla.

C. ANALISIS MINERALOGICO

Los estudios mineralógicos de los minerales oxidados de hierro del entorno de Tintaya y del Metalotecto de Ferrobamba debido a su común origen presentan casi idéntica mineralogía con pequeñas diferencias. La

especie mineralógica predominante es la magnetita la que se presenta en forma masiva. La hematites en su variedad oligisto y especularita se presenta como alteración de la magnetita. El cuarzo y la calcita constituyen las impurezas de estos minerales. Algunos afloramientos presentan pirita diseminada en la magnetita en forma esporádica. **[34]**.

TABLA 3.3
COMPOSICION QUIMICA: CONCENTRADOS MAGNETICOS

| SUSTANCIA | ANALISIS QUIMICO (%) | | |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|
| | MATERIAL A | MATERIAL B (**) | CONCENTRADO (***) |
| Fe _{TOTAL} | 65,90 | 67,0 | 70,0 |
| S | 0,05 | 0,315 | 0,172 |
| Cu | 0,12 | 0,019 | 0,006 |
| SiO ₂ | 5,01 | 3,03 | 1,22 |
| Al ₂ O ₃ | 0,800 | 0,62 | 0,25 |
| CaO | 1,65 | 0,57 | 0,29 |
| MgO | 0,98 | 1,07 | 0,52 |
| Na ₂ O | 0,13 | 0,132 | 0,026 |
| K ₂ O | 0,038 | 0,143 | 0,029 |
| Mn | (*) | 0,019 | 0,016 |
| FeO | 21,45 | 36,63 | 28,50 |
| As | (*) | --- | --- |

Fuente: Convenio UNSAAC-TINTAYA 1995, laboratorio de Ing. Química y Manufactura de la UNI y laboratorio de Química de Shougang Hierro Perú S.A., 1998.

Leyenda: (*) = Elemento no analizado; (**) = special high grade sinter feed concentrate of Marcona; (***) = high grade pellet feed of Marcona.

Las metaladas del distrito minero de Marcona se presentan como grandes cuerpos masivos de magnetita **[31]**, la mineralización estuvo originalmente compuesta principalmente por una mezcla de óxido de hierro: magnetita con pirita, accesoriamente había dentro de esta mezcla

otros elementos tales como serpentina $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, talco $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, etc. dentro de las metaladas se identifican tres zonas

[27]:

- ZONA DE OXIDOS: la parte superior que por oxidación y solubilidad de la pirita queda lavada, contribuyendo a la mayor oxidación de la magnetita original en hematites.
- ZONA INTERMEDIA: contiene minerales oxidados y no oxidados, contiene también sulfato de hierro.
- ZONA PRIMARIA: es la parte inferior y contiene minerales que se distinguen por su color negro con mayor o menor intervención del dorado de la pirita.

Para este análisis se tomo una cantidad determinada del material A y B por mallas, el cual fue briqueteado con resina, pulidos y observados al microscopio a diferentes aumentos (ver figuras 3.4).

3.2.3 CARACTERIZACION DE GRANO

Los granos del material A, B y D utilizados para las pruebas de sinterización fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido de la UNI y de la PUCP, obteniéndose de esta técnica información morfológica.

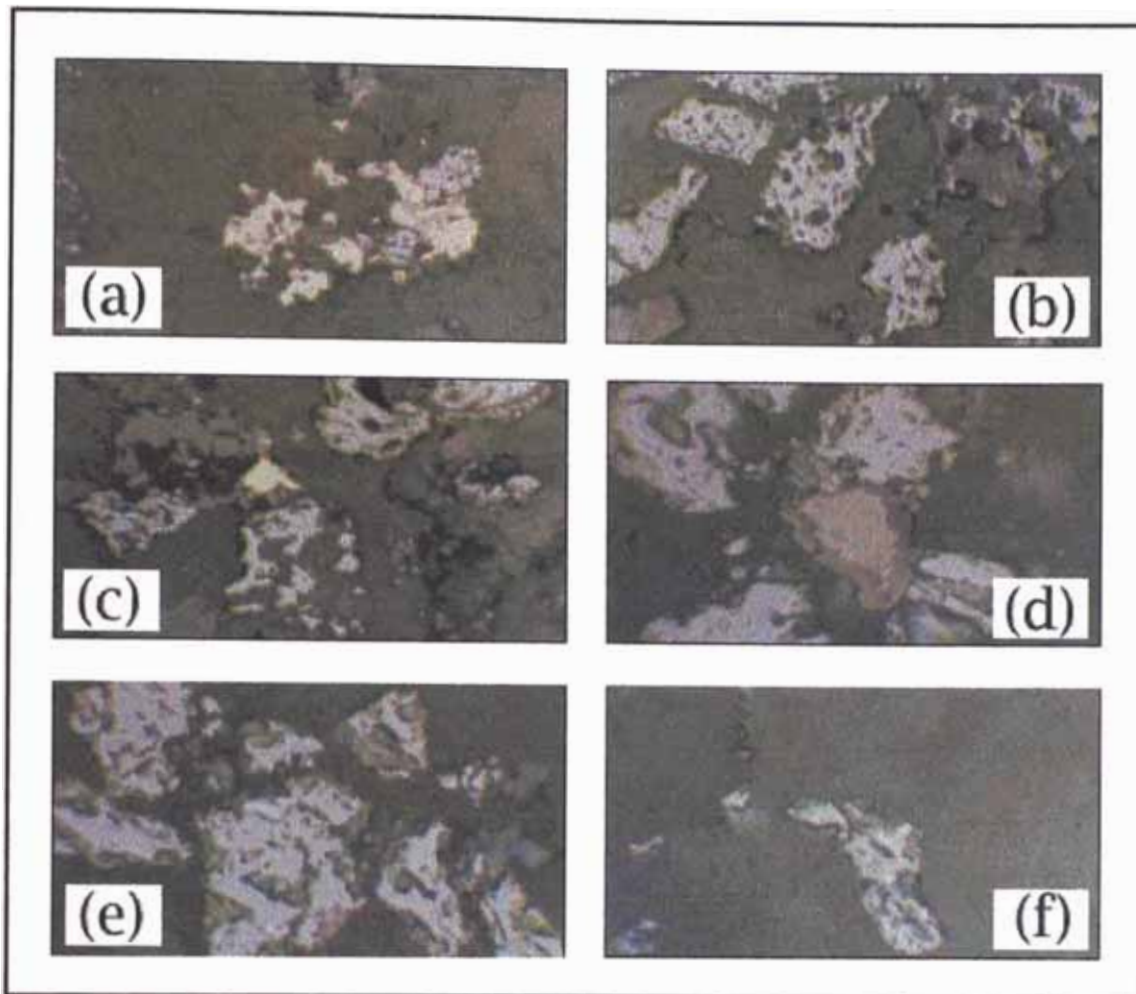


Fig. 3.4 Concentrado magnético de Tintaya: **(a)** Tomada a malla +65, se observa hematites y magnetita dentro de una matriz de silicatos obsérvese morfología heterogénea en los granos oxidados de hierro (x200); **(b)** tomada a malla (+100M), se observan pequeñas inclusiones en matriz de magnetita, también se observan inclusiones de hematites, existen otras inclusiones posibles de cobre. (x200); **(c)** tomada a malla (+150M), nótese inclusiones en magnetita, en la parte inferior izquierdo nótese granos de hematites y magnetita en la estructura (x200); **(d)** tomada a malla (+150M), se observa hematites y en la zona central un grano con diferente grado de oxidación provocando diferencia de tonalidades (x200); **(e)** tomada a malla (+200M), en esta granulometría prevalece la hematites esta a su vez presenta zonas en donde el grado de transformación a magnetita esta en la etapa inicial (x200); **(f)** tomada a malla (+325M), en esta granulometría se observa hematites y posible presencia de silicatos (x500).

Como se observa la forma de las partículas de los materiales A, B y D es irregular que contiene poros y fracturas (ver figuras 3.4 y 3.5). La

caracterización por MEB de las partículas A, B y D puede definirse mediante los siguientes atributos:

- Presencia de partículas muy porosas.
- Tamaños variables de los granos. Además, estos materiales respectivamente muestran buenos grados de liberación.
- Forma bastante irregular con predominancia de corteza de silicatos en los óxidos de hierro y también presencia de oclusiones.
- Se notan microporosidades de 1 a 5 micras, por tanto, posee elevada superficie específica y se observa una textura granular homogénea.
- Tamaños variables, donde aproximadamente el 97 % son aproximadamente menor a 170 μm .
- Presencia de conglomerados en forma de pequeñas partículas con diámetros estadísticos medios de los concentrados: material A: $d_A = 76,5 \mu\text{m}$; y el material B: $d_B = 50,1 \mu\text{m}$.
- Muestras de superficies rugosas en la cual se adhiere partículas de tamaño promedio a una micra

El tamaño de partícula es probablemente una de las características más importantes para el proceso de sinterización. Los datos acerca del

tamaño son más útiles cuando sean presentados dentro del contexto de la base de medición y la forma de partícula asumida. [25].

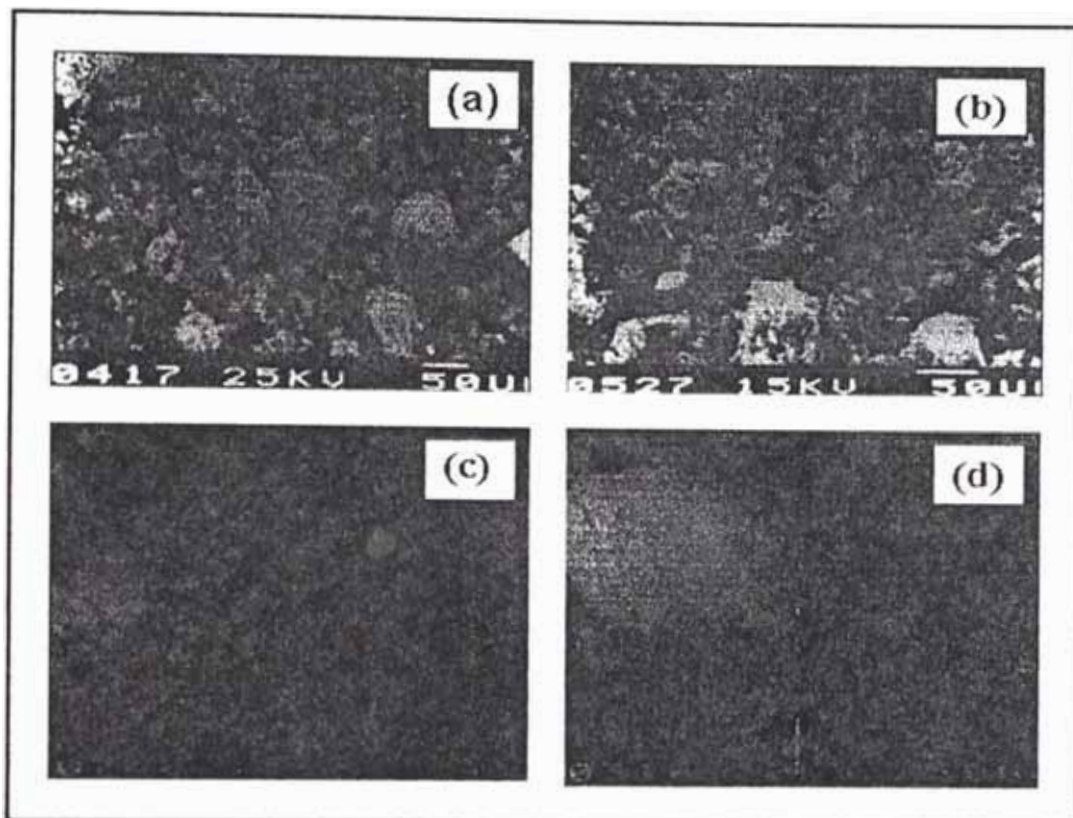


Fig. 3.5 Partículas de materiales oxidados de hierro: (a) material A (x150); (b) material B (x200); (c) material D (x1000); (d) material D quemada a 1100 °C durante 40 minutos (x200). UNI, 1997.

El cribado es una técnica común para analizar rápidamente el tamaño de partícula. Una red cuadrada de alambres igualmente espaciados crea una malla. El tamaño de malla es determinado por el número de alambres por longitud unitaria. La técnica de cribado es usualmente aplicada solo a partículas mayores de 38 μm . Aunque el cribado es la técnica más ampliamente usada en el análisis de tamaño. Las cribas tendrán desde 3 a 7 % de variación permisible en tamaño promedio de abertura como una tolerancia de manufacturación. En general, con

cualquier polvo un error del 8% puede ser esperado en un análisis de criba, si las cribas y técnicas no están completamente especificadas.

A partir de la tabla 3.2 se elabora la tabla 3.4 para obtener la distribución de partículas de los materiales A y B, con estos datos se gráfica la figura 3.6.

TABLA 3.4
DISTRIBUCION DE PARTICULAS DE CONCENTRADOS
MAGNETICOS POR INTERVALOS DE TAMAÑO.

| TAMAÑO DE LA PARTICULA | | % ACUMULATIVO QUE PASA | |
|----------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| PROMEDIO (μm) | MALLA (μm) | MATERIAL A | MATERIAL B |
| 212,0 | 212 | 100 | 100 |
| 179,5 | -212/+147 | 92,8 | 97,4 |
| 125,5 | -147/+104 | 85,5 | 93,1 |
| 89,0 | -104/+74 | 66,4 | 80,3 |
| 58,5 | -74/+43 | 20,8 | 67,7 |
| 34,0 | -43/+25 | 0 | 0 |

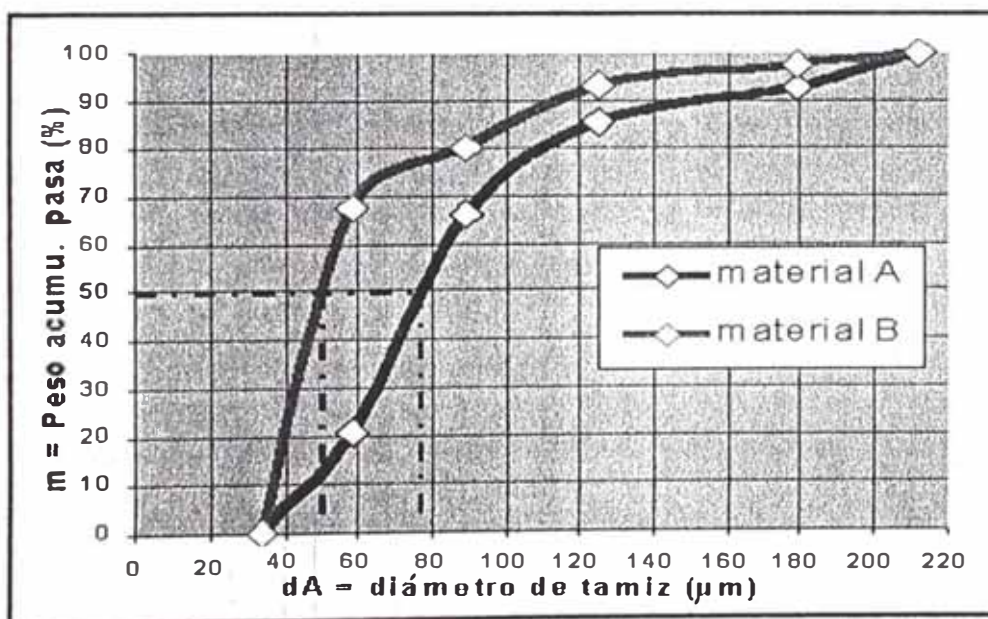


Fig. 3.6 Gráfica acumulativa de los datos distribuidos por tamaños de concentrados magnéticos.

3.2.4 PELOTAMIENTO Y COMPRESION DE POLVOS

A. PELOTAMIENTO DE CONCENTRADOS

El empleo de aglomerados de minerales óxidos de hierro permite economizar energía, ya que el flujo de gas en el alto horno de la industria del hierro es mas uniforme, como consecuencia de ello, mejora el proceso de reducción por los gases y el aprovechamiento de su calor físico, por consiguiente, eleva el rendimiento del horno, esto se explica por la posibilidad de alimentar el horno con mas aire y con ello forzar el proceso dentro del horno.

El pelletamiento de aglomerados esféricos, es el método de aglomeración de minerales finos, debido a la buena reductibilidad de los pélets obtenidos, a su gran superficie específica y su elevada resistencia mecánica, aun a temperatura elevada.

La peletización se efectúa mezclando los concentrados magnéticos con bentonita como aglomerante, los pélets crudos tienen suficiente resistencia para ser manipulados y durante el quemado en el horno de sinterización los pélets se desplomarían si no tuvieran su aglomerante, la resistencia de los pélets esta relacionado con el grado de molienda, en el pelletamiento es deseable obtener el mínimo de porosidad (en los pélets verdes) generalmente de 22-23 %. La formación de las bolas verdes explicada por la cooperación entre la fuerza capilar y los efectos mecánicos

del rodamiento, mientras que las fuerzas capilares dan una compresión continua y pueden ser inducidos a un aumento sucesivo de su propio efecto a medida que la bola se torna mas comprimida.

Es importante la humedad del concentrado, ya que un exceso de agua neutralizaría los efectos de la presión capilar y una cantidad insuficiente acusaría inclusiones de aire que también reducirían el efecto de la presión capilar. Cuando hay aumento de la humedad se forman bolas brillantes y pegajosas, y la humedad escasa provoca baja resistencia a la compresión y que además son dañadas fácilmente durante el transporte hacia el horno y además disminuyen la permeabilidad de la cama al desintegrarse.

El pelletamiento manual de los materiales A y B se efectúa siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se pesó 99 g de concentrado magnético al que se le agrega 1 g de bentonita y ambos son mezclados homogéneamente y llevado a un mortero y se le añade 18 cm^3 de agua.
- La mezcla húmeda es adecuadamente removida, para que el agua entre los poros de las partículas de la mena y exhiban una fuerza de capilaridad que enlace entre las partículas.
- Con una cuchara dosificadora se separan aproximadamente 25 porciones con peso aproximado de 4,7 g de concentrado

húmedo con bentonita sobre una hoja de papel para que absorba la humedad excedente.

- Cada una de las porciones se ondula por rodamiento continuo en la palma de una de las manos y los dedos de la otra mano durante aproximadamente 3 minutos.
- Seguidamente se efectúa un presecado en la parte externa superior del horno cilíndrico experimental, a una temperatura aproximadamente de 300 °C durante 20 minutos.

El pelletamiento manual del material D quemado siguió los mismos pasos anteriores con la diferencia de utilizar feldepató en lugar de bentonita en diferentes porcentajes mostradas en la tabla 3.5.

TABLA 3.5
COMPOSICION DE LAS BRIQUETAS SINTERIZADAS DE
OXIDO DE HIERRO (III) Y SUS AGREGADOS

| MATERIAL | MUESTRA | | | | |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|------|
| | B | B-11 | B-12 | B-13 | B-14 |
| Fe ₂ O ₃ (III) | 100 | 95,5 | 94,5 | 93,5 | 92,5 |
| FELDESPATO | * * * | 2,5 | 3,5 | 4,5 | 5,5 |
| BORAX | * * * | 2 | 2 | 2 | 2 |
| AGUA | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |

B. COMPRESION DE CONCENTRADOS VERDES

Los materiales A, B y D siguió el mismo procedimiento que la nodulización con la diferencia de que la aglomeración se realizó por

compresión (ver figura 3.7) en una prensa mecánica: Máquina Universal de Ensayo Mecánico de 3000 Kg de capacidad, hecha en Hungría, modelo RM-102 (ver figura 3.20(d) en la página 121).

En la compresión se aplicó una carga de 1200 Kg/briqueta durante 5 min. Para formar briquetas que pesan 3,2 g de concentrado con medidas de 14,5 mm de altura y 8,45 mm de diámetro. Para formar las tabletas se siguió el mismo procedimiento para 10 g de concentrado con un diámetro de 24,1 mm y 4,2 mm de altura.

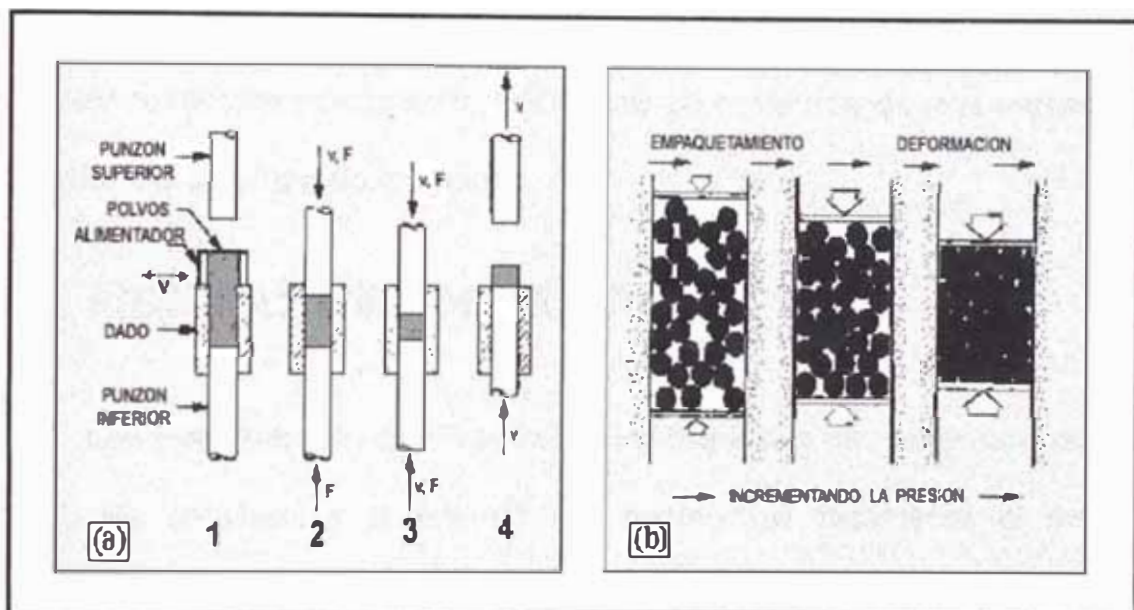


Fig. 3.7 Prensado de briquetas verdes: **(a)** método convencional de compactación de concentrados magnéticos: 1 llenado de cavidad del molde con polvos, 2 posición inicial, 3 final de punzado y 4 remoción de la briqueta; y **(b)** compresión simple de un polvo de concentrado magnético.

Durante la compresión se aplicó presión a las partículas de minerales de hierro con un punzón contra una base contenida en un dado, los pasos en el ciclo de prensado se muestran en la figura 3.7(a). Al material prensado se le llama briqueta verde (o tableta verde, según sea la

forma), el término verde significa que el aglomerado no está completamente procesada (sinterizada). Como resultado del prensado la densidad verde es mucho más grande que la densidad inicial.

La presión que se aplica en la compactación produce inicialmente un reempacado de los granos en un arreglo más eficiente, elimina los puentes que se forman durante el llenado, reduce el espacio de los poros e incrementa el número de puntos de contacto entre las partículas. Al incrementarse la carga, las partículas se deforman plásticamente, ocasionando que el área de contacto interparticular aumente y entren en contacto partículas adicionales; esto viene acompañado de una reducción posterior del volumen de los poros.

3.3. PRUEBAS DE SINTERIZACION

Los materiales A, B y D peletizado y prensado en verde carecen de fuerza de cohesión y resistencia, se desmorona fácilmente al menor esfuerzo; el sinterizado incrementa la fuerza y resistencia. El compacto verde consiste en muchas partículas distintas, la superficie total del área contenida en el compacto es muy alta; bajo la influencia del calor de sinterización, el área se reduce por la formación y crecimiento de las uniones entre las partículas, esto implica la reducción de la energía superficial; mientras más fino sea el grano inicial, más alta será la superficie del área total y más grande la fuerza que mueve el proceso.

3.3.1 SINTERIZACION DE CONCENTRADOS MAGNETICOS

La sinterización de pélets, briquetas y pastillas verdes de los materiales A, B, D se efectuó en el horno tubular (ver figura 1.7(d) en la página 19). El tratamiento térmico consiste en cuatro pasos (ver tabla 3.6 y figura 3.8):

1. SECADO: en el cual se expulsan la humedad y el agua de composición, aproximadamente 27 minutos subiendo a una temperatura desde la ambiental hasta 400 °C.
2. PRE-SINTERIZADO: los gránulos crudos son expuestos de 400 hasta 800 °C, corresponde a la etapa de deshidratación de la clorita y la descarbonatación de la calcita y se inicia la coexistencia del Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO y Fe .
3. SINTERIZADO: se crean fases líquidas que funden las distintas partículas pequeñas de minerales de hierro y se contribuye a la eliminación del azufre de 20, 30 y 40 minutos, las temperaturas varían desde los 800 °C hasta 1160, 1180, 1200 ó 1240 °C.
4. ENFRIAMIENTO: los pélets son enfriados forzosamente por el aire del medio ambiente durante aproximadamente 10 minutos.

TABLA 3.6
TEMPERATURAS Y TIEMPOS DEL CICLO TÍPICO DE
TRATAMIENTO TÉRMICO EN HORNO TUBULAR DE LA
UNI (PARA LA SINTERIZACIÓN A 1180 °C)

| TIEMPO DE TRATAMIENTO (min) | | TRATAMIENTO TÉRMICO | |
|-----------------------------|-----------|---------------------|-----------------|
| TIEMPO | ACUMULADO | TEMPERATURA (°C) | PROCESO |
| 0 | 0 | 20 | SECADO |
| 25 | 25 | 300 | |
| 5 | 30 | 500 | PRE-SINTERIZADO |
| 15 | 45 | 800 | |
| 15 | 60 | 1000 | SINTERIZADO |
| 12 | 72 | 1100 | |
| 23 | 95 | 1180 | |
| 40 | 135 | 1180 | |
| 7 | 142 | 150 | ENFRIAMIENTO |
| 3 | 145 | 30 | |

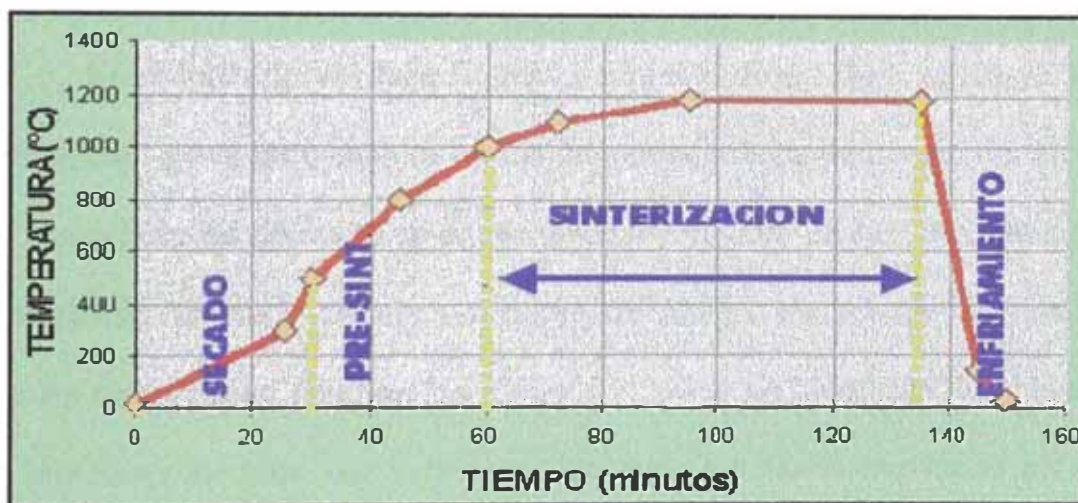


Fig. 3.8 Ciclo típico de tratamiento térmico durante el sinterizado en horno tubular de UNI-FIGM.

El pélets verde es fuertemente magnético una vez quemada dichos aglomerados ya no tienen atracción magnética o sea de ferromagnetismo pasa a paramagnetismo. Para el secado de bolas verdes, (evaporación de la humedad superficial de los pélets) se tiene que tener un período para esta operación, ya que de producirse una brusca evaporación de la

humedad, produciría la decrepitación de los pélets por el choque térmico. En el precalentamiento de las bolas verdes se elimina el agua de hidratación, en el caso, de los óxidos de hierro hidratados la temperatura a la que trabajan estas varían hasta ≈ 1000 °C.

En la sinterización en presencia de fase líquida, los silicatos se funden y se difunden en una matriz de óxido de hierro, constituyendo un medio en el cual los granos de óxidos de hierro pueden crecer juntándose para formar un esqueleto a través de la masa. Las partículas de óxido de hierro parecen disolverse en los silicatos de alto nivel de energía para construir los puentes entre los granos.

El sinterizado sin fase líquida o sinterizado en fase sólida se hace por debajo de la temperatura de fusión de los óxidos de hierro, los átomos en los puntos de contacto se entremezclan y migran. La razón por la cual el sinterizado se hace debajo del punto de fusión, es porque en realidad, dentro del proceso colarían los metales si estos se fundieran. No obstante la temperatura debe ser suficiente alta para excitar la movilidad atómica rápida. Cuando no tiene lugar la fusión, los átomos deben migrar de los bloques madres sólidas para formar y agrandar las ligas y llenar los vacíos.

Los mecanismos que juegan un papel en el transporte de los átomos son: la difusión superficial, la evaporación y la condensación, el flujo de masa y la difusión en volumen. Todas parecen tener lugar en forma individual sucesivamente o en forma simultánea durante el proceso de

sinterizado dependiendo de: los óxidos de hierro, la condición de los granos, temperatura, tiempo y atmósfera; la difusión y el movimiento de los átomos en la superficie de los granos son las actividades principales en las etapas iniciales de sinterizado.

3.3.2 RE-SINTERIZADO DE PELETS INDUSTRIAL

El material C, constituida por pélets producidos de los minerales extraídos en Marcona, de alto contenido de hierro y carente de impurezas; en la actualidad, Marcona produce 3 millones de toneladas de pélets al año de una granulometría mostrada en la tabla 3.7, con leyes de: pélets de alto horno Fe = 66 %, pélets de reducción directa Fe = 68 %.

TABLA 3.7
ANALISIS GRANULOMETRICO DE PELETS INDUSTRIAL
QUEMADOS DE MARCONA

| MALLA (PULG) | PESO (%) | ACUMULADO (%) |
|--------------|----------|---------------|
| + 3/4 | 0,2 | 0,2 |
| + 5/8 | 1 | 1,2 |
| + 1/2 | 48 | 49,2 |
| + 3/8 | 49 | 98,2 |
| + 1/4 | 1,6 | 99,8 |
| - 1/4 | 0,2 | 100 |

Fuente: Laboratorio Metalúrgico de Shougang Hierro Perú S.A., 1997.

Para analizar el desarrollo de las fases, de los pélets quemados de Marcona se tomaron aleatoriamente 5 pélets industriales (material C) y se cargo al horno tubular cuando se encontraba a 1000 °C registrándose las siguientes variaciones mostradas en la tabla 3.8 y la figura 3.9.

TABLA 3.8
RE-SINTERIZADO DE PELETS QUEMADOS DE MARCONA
EN EL HORNO TUBULAR DE LA FIGMM-UNI

| TIEMPO DE TRATAMIENTO (MIN) | | TRAMIENTO TERMICO | |
|-----------------------------|-----------|-------------------|----------------|
| TIEMPO | ACUMULADO | TEMPERATURA (°C) | PROCESO |
| 0 | 0 | 1000 | Calentamiento |
| 15 | 15 | 1110 | Re-Sinterizado |
| 15 | 30 | 1145 | |
| 9 | 39 | 1160 | |
| 20 | 59 | 1160 | |
| 10 | 69 | 150 | Enfriamiento |
| 5 | 74 | 30 | |

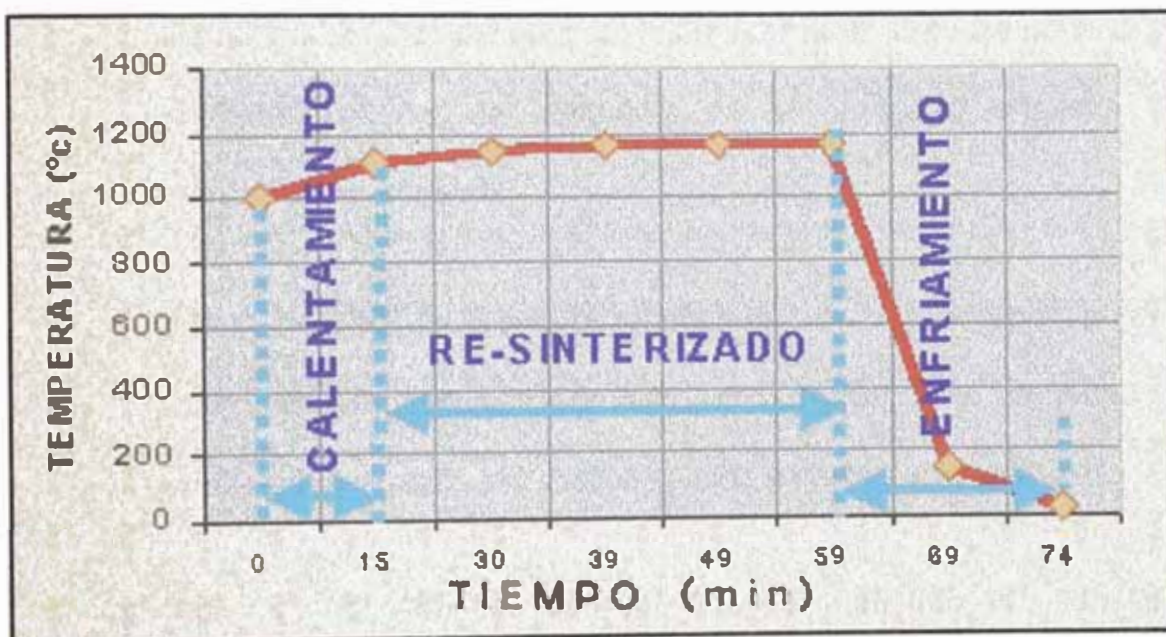


Fig. 3.9 Ciclo de tratamiento de re-sinterización en el horno tubular de la UNI-FIGMM.

3.3.3 SINTERIZACION EN EL HORNO DRAGO LURGI

El secado y quemado de los pélets industriales en Marcona se efectúa en el horno Drago Lurgi de Shougang Hierro Perú S.A., el proceso

se efectúa en una parrilla deslizante en el interior de un túnel como se observa en la figura 3.10(b) (ver anexo 8 de la página 165) y esta distribuido en las siguientes zonas:

1. ZONA DE SECADO ASCENDENTE: tiene lugar desde la superficie saturada del pélets verde y termina cuando la superficie no es capaz de suministrar suficiente humedad libre.
2. ZONA DE SECADO DESCENDENTE: donde se incrementa la velocidad del gas de secado, no aumenta el ritmo de secado y comienza cuando la superficie de la humedad empieza a internarse en el pélets.
3. ZONA DE PRE-QUEMADO: se efectúa con oxidación parcial (de magnetita y sulfuros), calcinación, eliminación de la humedad y comienza la ligazón por óxidos sólidos y crecimiento granular.
4. ZONA DE QUEMADO: tiene por finalidad completar la oxidación de la magnetita y el crecimiento granular dándole a los pélets una consistencia y resistencia alta.
5. ZONA DE ENFRIAMIENTO: los pélets son enfriados para su manipulación y con este fin se usa el aire recogido del medio ambiente que es absorbido por unos ventiladores.

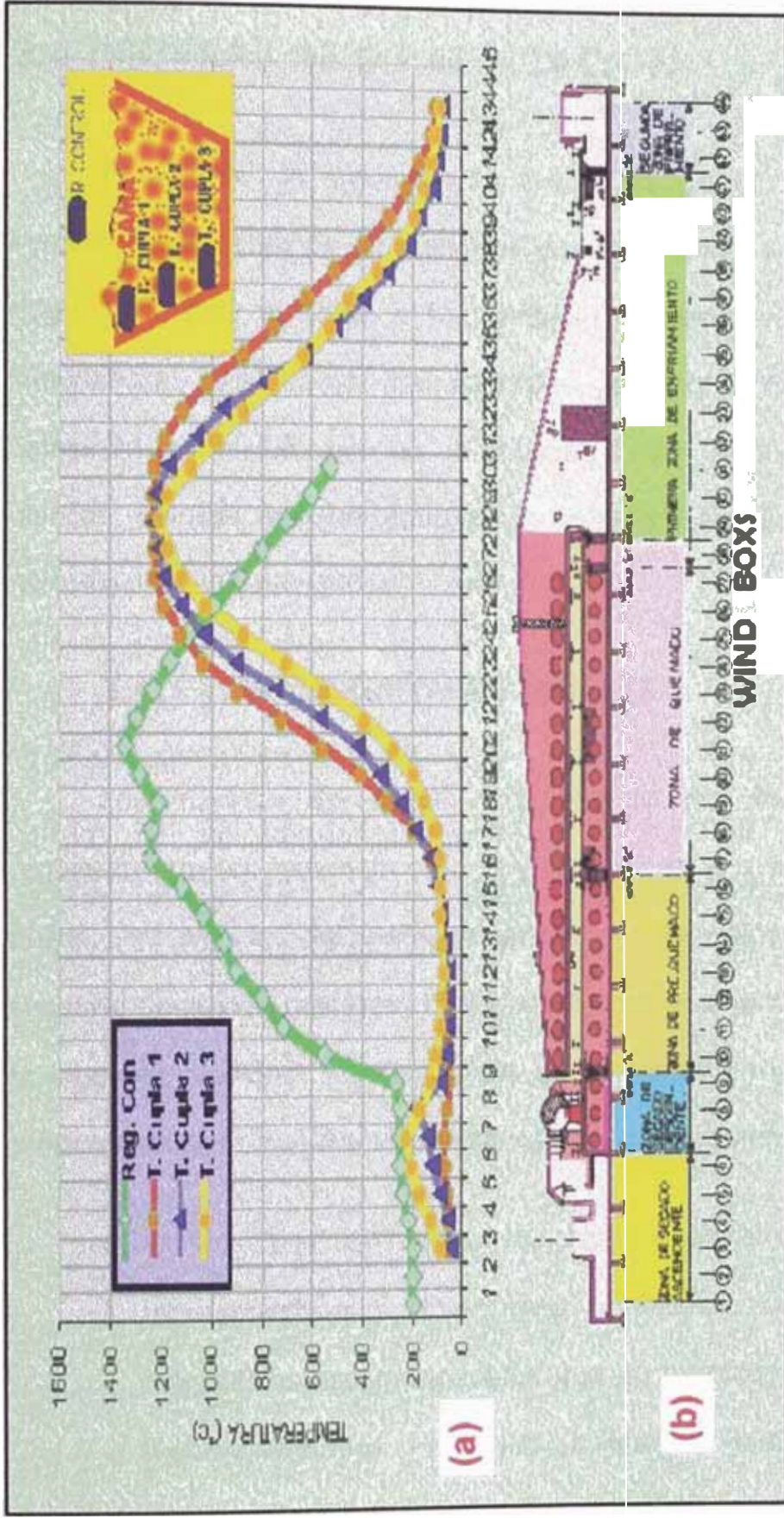


Fig. 3.10 Proceso de sinterización en Marcona: **(a)** muestra el perfil de temperaturas para la sinterización en el horno Drago Lurgi, para la determinación de los ciclos de cocimiento se ubican termocoplas a cierta altura en la cama de pélets de la parrilla del horno; **(b)** diagrama del horno Drago Lurgi mostrando zonas de proceso.

3.4 PRUEBAS DE COMPACTACION

Finalmente los aglomerados quemados (pélets y briquetas) son sometidos a pruebas de resistencia a la compactación; paralelamente otro grupo de pélets, pastillas y briquetas se someten a análisis de pos-sinterización, tales como: granulométrico, químico, EDS y desarrollo de fases. En las microfotografías se aprecian óxidos de hierro, silicatos sin disociar, silicatos recristalizados, fases de bajo punto de fusión y huecos (poros esféricos y cilíndricos).

3.4.1 PREPARACION DE MUESTRA

Los métodos de análisis micrográficos con microscopio óptico requieren que las muestras bajo estudio exhiban una superficie plana y pulida. Por ello, los aglomerados sinterizados han sido sometidos a un sucesivo decapado mecánico hasta poner en descubierto la estructura de la muestra y obtener una superficie plana con una mejor reflexión. La preparación de la muestra se realizó siguiendo las siguientes etapas:

- **TOMA DE MUESTRA:** se seleccionó muestras de modo que son representativas y sirven para el análisis. Los concentrados magnéticos son granos finos que no permiten un fácil manejo, fueron montados en matriz polimérica mediante la prensa briqueteadora, los polímeros usados exhiben mayor dureza, por lo que protegen mejor a la muestra de concentrados magnéticos.

- **DESBASTE:** el despojo de las irregularidades en la muestra por abrasión sucesiva se efectúa en una superficie plana con abrasivos de granulación decreciente: papel de lijas números 180, 240, 500, 600 y 1200; los papeles abrasivos se deben refrigerar constantemente con agua, para evitar la alteración estructural de la muestra. Al pasar de un abrasivo (carburo de silicio) a otro, se debe lavar la probeta para eliminar las partículas sobre la superficie de ella y evitar rayaduras sorpresivas, igualmente se debe eliminar los bordes agudos.
- **PULIDO:** la última aproximación a una superficie plana se obtiene mediante la técnica del pulido, esto es, mediante una rueda giratoria húmeda cubierta con alúmina de 0,03 micras. En la operación de pulido, la probeta debe ser firmemente sujeta, agregando periódicamente agua hasta alcanzar el pulido final.

3.4.2 ANALISIS POS-SINTERIZADO

Se analiza las propiedades conseguidas en los componentes quemados, y se describen brevemente.

A. ANALISIS QUIMICO

El análisis químico de los pélets del material A reportadas por UNIFIQM y del material B en Marcona esta registrada en la tabla 3.9.

TABLA 3.9
ANÁLISIS QUÍMICO DE PELETS QUEMADOS
(BASE SECA, 105 °C) .

| SUSTANCIA | PELETS EXPERIMENTALES DE TINTAYA (MATERIAL A) | PELETS INDUSTRIALES DE MARCONA | |
|--------------------------------|---|--------------------------------|----------------------|
| | | DE ALTO HORNO (MATERIAL B Y C) | DE REDUCCIÓN DIRECTA |
| Fe _{TOTAL} | 65,82 | 66,0 | 68,0 |
| S | 0,003 | 0,007 | 0,005 |
| Cu | 0,11 | 0,01 | 0,009 |
| P | - - - | 0,010 | 0,010 |
| SiO ₂ | 4,84 | 4,01 | 1,56 |
| Al ₂ O ₃ | 0,78 | 0,42 | 0,32 |
| CaO | 1,59 | 0,48 | 0,29 |
| MgO | 0,94 | 0,77 | 0,63 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,17 | 0,127 |
| K ₂ O | 0,037 | 0,072 | 0,057 |
| Mn | (*) | 0,019 | 0,018 |
| FeO | (*) | 1,37 | 0,79 |
| As | (*) | - - - | - - - |
| Zn | (*) | 0,017 | 0,017 |

Fuente: Laboratorio de Facultad de Ing. Química y Manufactura de la UNI y laboratorio de Química de Shougang Hierro Perú S.A., 1998.

Leyenda: (*) = Sustancia no analizada.

B. EXAMEN MICROGRÁFICO

La MEB puede revelar estructuras en la superficie de conglomerados sinterizados, ya que su profundidad de campo permite que esta superficie pueda ser inspeccionada, debido a que dentro del MEB, la superficie del conglomerado a examinar es barrido con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones ("back scattered") se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar a la TV) [10]. La imagen que aparece en la pantalla es fotografiada para los análisis correspondientes.

A fin de determinar el mecanismo de sinterización, se efectuó el análisis metalográfico de los aglomerados quemados isotérmicamente a temperaturas desde 1140 a 1240 °C y para diferentes tiempos de residencia en el horno, se tomaron muestras las cuales fueron evaluadas por microscopía óptica en el laboratorio de Metalurgia Física de la UNI y por Microscopía Electrónica de Barrido de la UNI (marca Philips 300) y de la PUCP (ver figura 3.11). Los análisis micrográficos aplicados a los pélets y pastillas quemados de los material A B y D muestran las siguientes características:

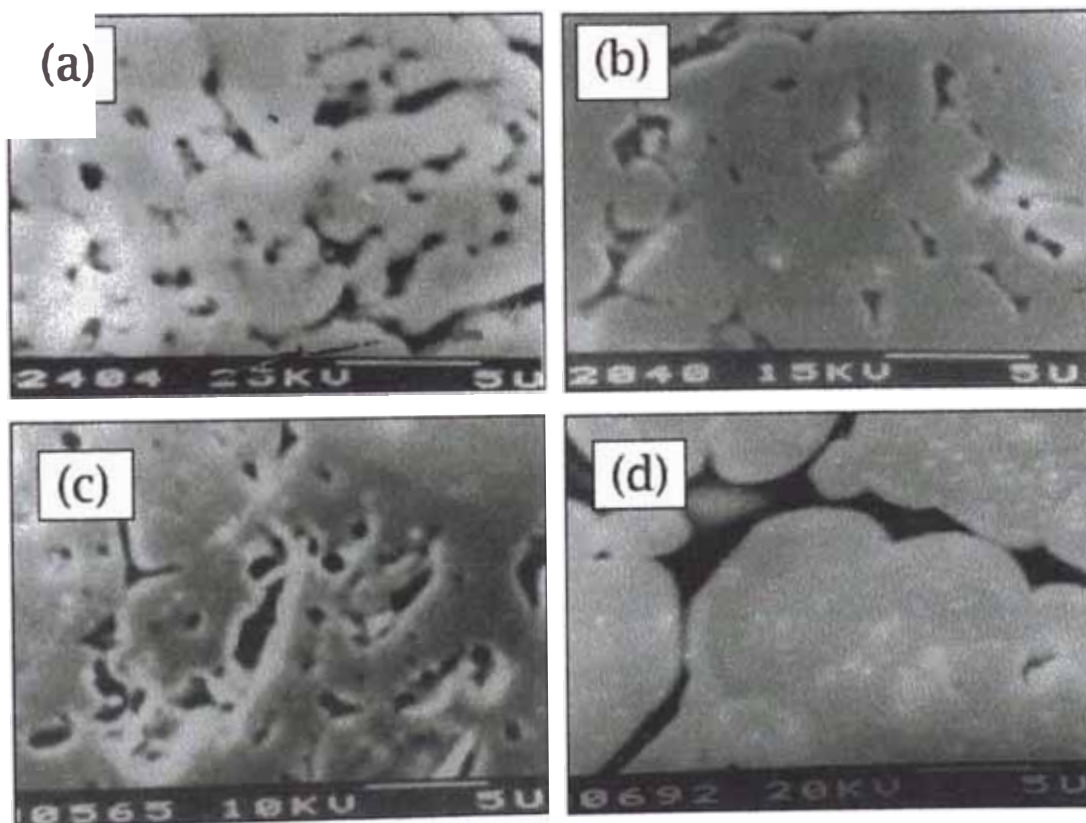
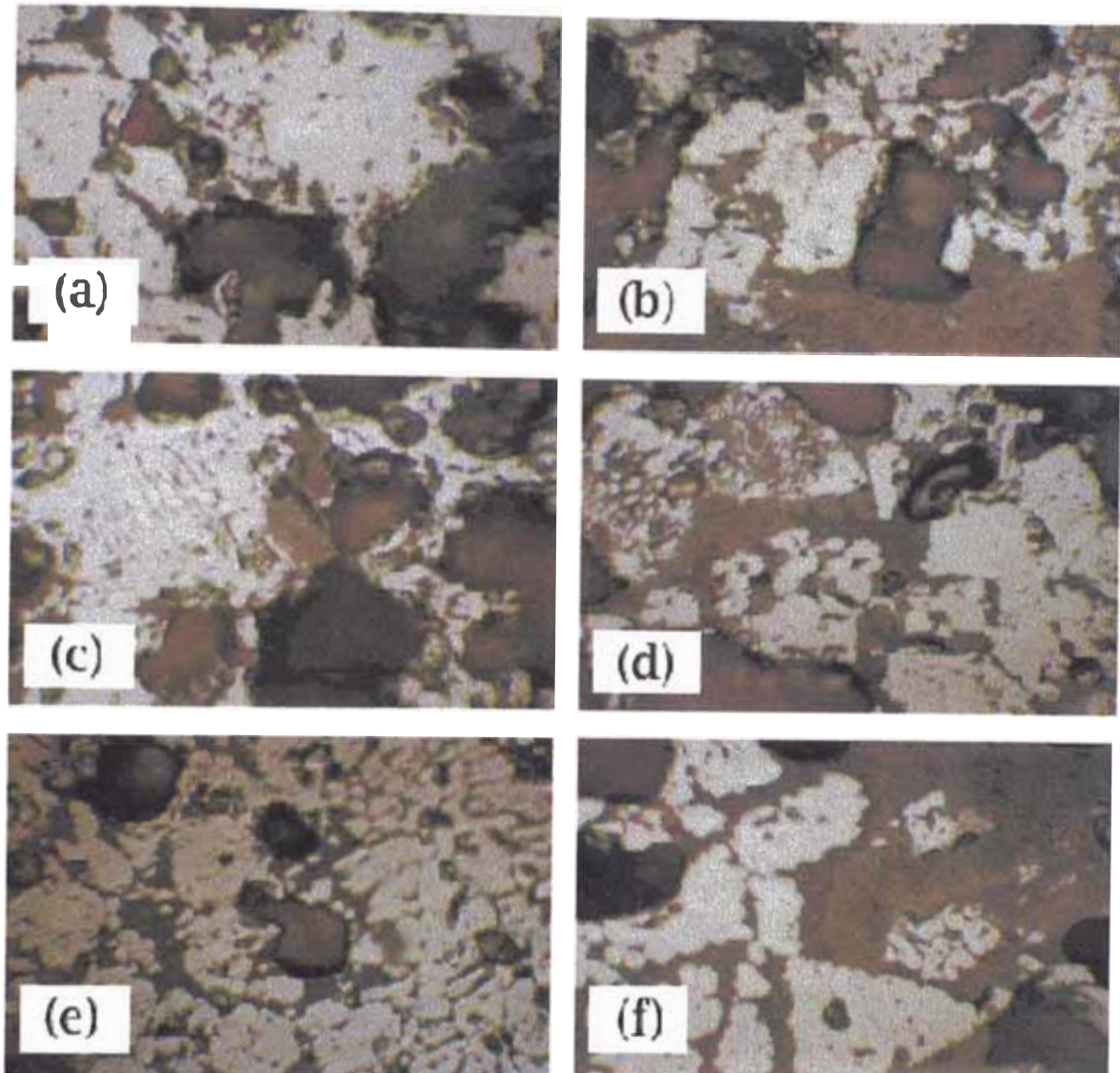


Fig. 3.11 Fotomicrografías de pélets de concentrados magnéticos de Tintaya sinterizados isotérmicamente durante 20 minutos, obtenidos en el MEB de la UNI, 1998. (a) 1170 °C (x5000); (b) 1180 °C (x5000); (c) 1190 °C (x4000); (d) 1200 °C (x4000).

- PELETS DE MATERIAL A: el proceso de sinterización se realiza predominantemente en presencia de fase líquida a partir de temperaturas menores a 1180 °C (ver figura 3.12).



SINTERIZACION: 30 min.

SINTERIZACION: 40 min.

Fig. 3.12 Microestructuras para pélets de concentrados magnéticos de Tintaya sinterizados isotérmicamente, se observa crecimiento de fase líquida en matrices, presencia de óxidos de hierro, y generalización de fase líquida, obtenido en el MO de la UNI (x500) 1998: **(a)** y **(b)** quemado a 1170 °C aparece la fase líquida; **(c)** y **(d)** quemado a 1185°C la fase líquida es mas homogénea; **(e)** y **(f)** quemado a 1200 °C.

- PELETS DE MATERIAL B: alrededor de 1180 °C se inicia la fase líquida, a temperaturas menores el proceso de sinterización se desarrolla preferentemente en fase sólida, en consecuencia está en pleno proceso la oxidación de magnetita a hematites, el mecanismo de coalescencia e interacción de los granos a medida que aumenta la temperatura es favorable al mecanismo de difusión entre granos de óxidos de hierro, se dinamiza también la migración de porosidades. El análisis por MEB evidencia que el mecanismo de sinterización se encuentra en pleno desarrollo y en algunas zonas el proceso de coalescencia se encuentran en la etapa inicial (ver figura 3.13).
- PASTILLAS DE MATERIAL D: las pastillas quemadas de 10 g a 1240 °C durante 40 minutos de sinterización isotérmica a partir de los materiales D, feldespatos y bórax fueron caracterizadas por MEB habiéndose deducido lo siguiente: estructura porosa de granos de óxido de hierro, con proceso de difusión avanzada. El feldespato forma la fase líquida y rellena los intersticios de las partículas. Se observan zonas con alto grado de compactación, con fronteras de grano en proceso avanzado de fusión, en cambio, en zonas con bajo grado de compactación se observan cuellos por coalescencia. La fase líquida asimila a las partículas de material D y provoca que esta se extienda; y la diferencia de tonalidades indica la formación de varias fases (ver figura 3.14).

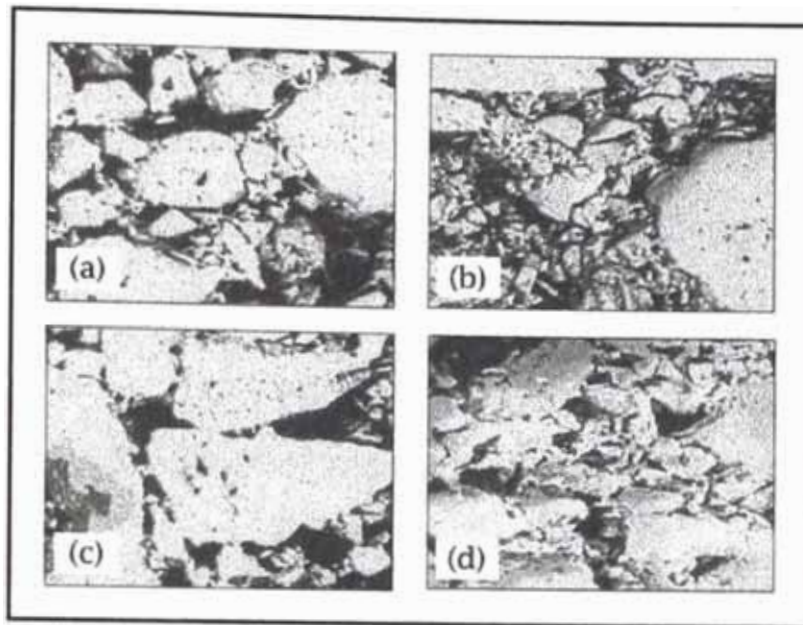


Fig. 3.13 Pélets sinterizados isotérmicamente durante 40 minutos a partir de concentrados de Marcona en presencia de aire, obtenido en el MEB de la FUCP (x800) 1998: **(a)** 1160 °C; **(b)** 1180 °C; **(c)** 1200 °C; **(d)** 1240 °C.

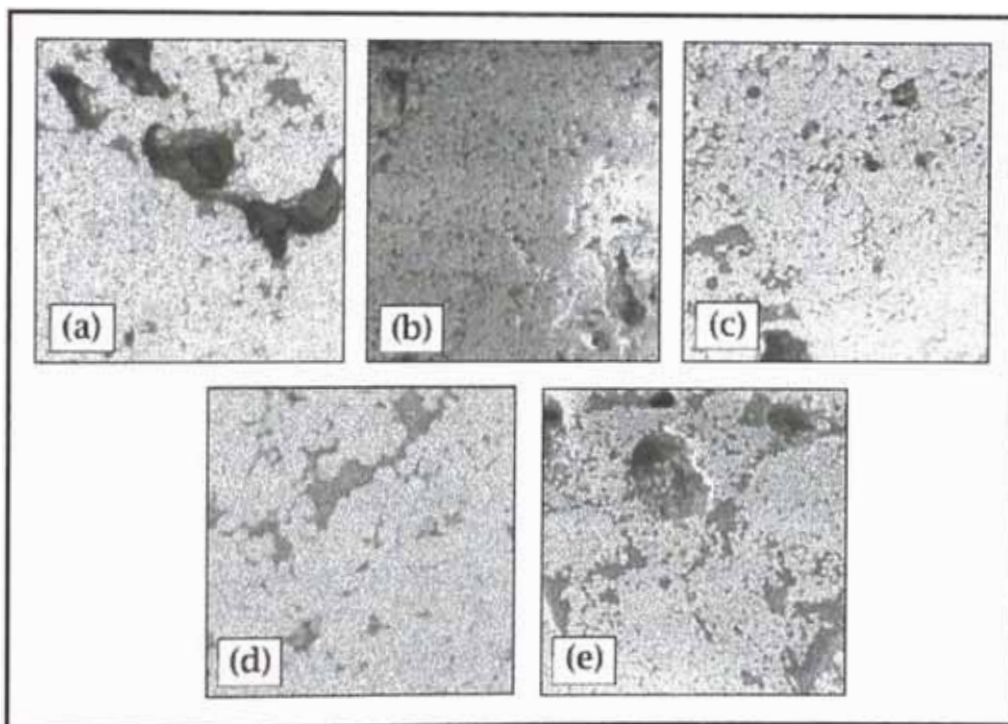


Fig. 3.14 Microfotografías tomada a pastillas quemadas a 1240°C durante 40 min de sinterización isotérmica de Fe_2O_3 (M), con bórax (B) y feldespato (F), en atmósfera oxidante (x800) 1998: **(a)** 100 %M; **(b)** 96 %M, 2,5 %F, 2 %B; **(c)** 94,5 %M, 3,5 %F, 2 %B; **(d)** 93,5 %M, 4,5 %F, 2 %B; **(e)** 92,5 %M, 5,5 %F, 2 %B.

C. MICROANÁLISIS DISPERSIVO EN ENERGÍA

En el MEB de la PUCP (ver figura 3.15) fueron sometidos a micro análisis por rayos X, incidiendo un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de los pélets y pastillas A, B, y D, entre otros modos de emisión, se analiza en particular la emisión de su radiación X característica, así obtener la información microestructural de la muestra.

Los electrones del haz pueden ser transferidos parcialmente a los átomos de la muestra arrancando los electrones de las distintas órbitas. Las vacancias electrónicas así creadas, son inmediatamente llenadas (en menos de 10^{-15} seg.) por algún electrón de las órbitas superiores, y la diferencia de energía es radiada en forma de fotones X. La energía de esta radiación es igual a la diferencia entre las energías de ambos niveles, y es por lo tanto característica del átomo considerado. Entonces mediante el análisis de la energía de esta radiación, denominada radiación característica, es posible identificar los elementos presentes en la muestra analizada **[20]**.

La técnica de Microanálisis Dispersivo en Energía (conocida por EDS = Energy Dispersive Spectroscopy) mide directamente la energía de los rayos X característicos mediante el detector de EDS. En la figura 3.16(a) se observa las muestras utilizadas para el análisis de EDS.

Mientras que, las figuras 3.16(b), (c) y (d) muestran las líneas características por los átomos de los concentrados magnéticos. El espectro



Fig. 3.15 MEB de la PUCP para hacer análisis metalográfico y Microanálisis Dispersivo en Energía.

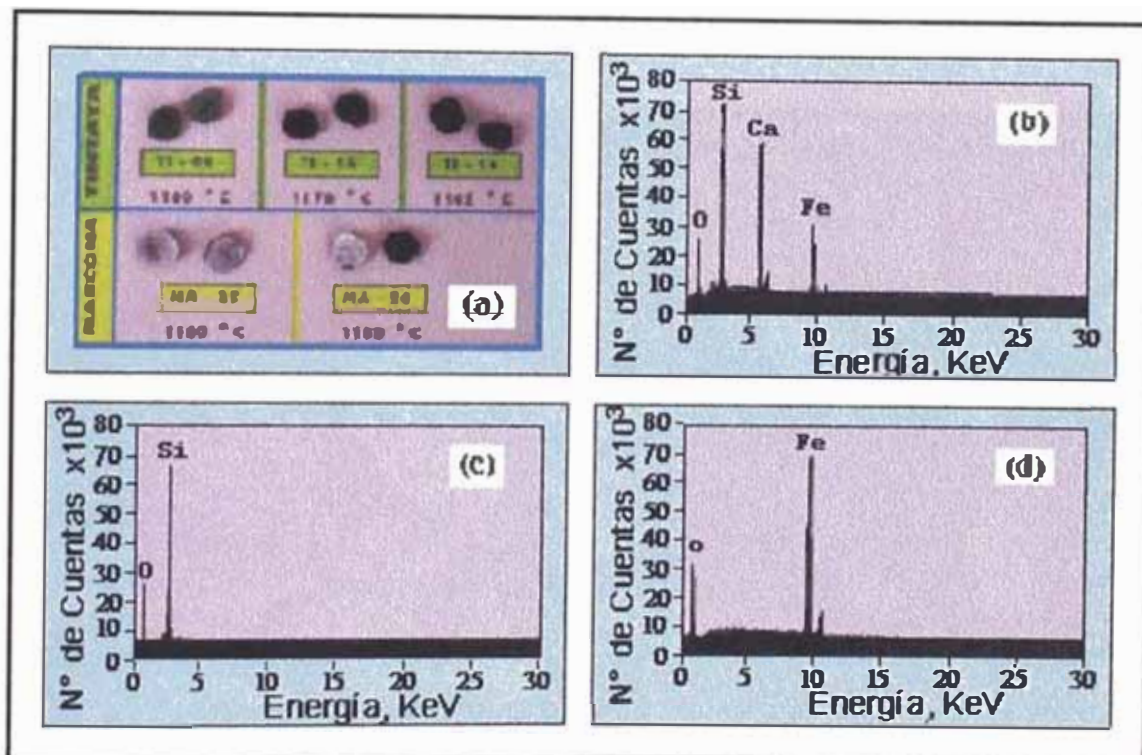


Fig. 3.16 Microanálisis Dispersivo en Energía: (a) pélets de concentrados magnéticos de Marcona y Tintaya sinterizados isotérmicamente durante 40 min 1998; (b) (c) (d) espectros por dispersión de onda de rayos X, obtenido para un pélets sinterizado isotérmicamente a 1200°C durante 40 min de las fases silicatos y hematites-magnetita, a partir de concentrados magnéticos de Tintaya.

obtenido es un gráfico del número de electrones emitidos, cada elemento tiene un espectro elemental único y los picos espectrales de una mezcla son aproximadamente los picos de los constituyentes individuales.

D. DESARROLLO DE FASES

El óxido magnético de hierro de los concentrados magnéticos esta presente en las menas del mineral en forma de magnetita y puede considerarse como óxido ferroso-férrico $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, junto al mineral de hematites Fe_2O_3 . La ganga que acompaña a las menas se compone generalmente de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO ; de ordinario se encuentran en forma de diversos compuestos (ver figura 3.17).

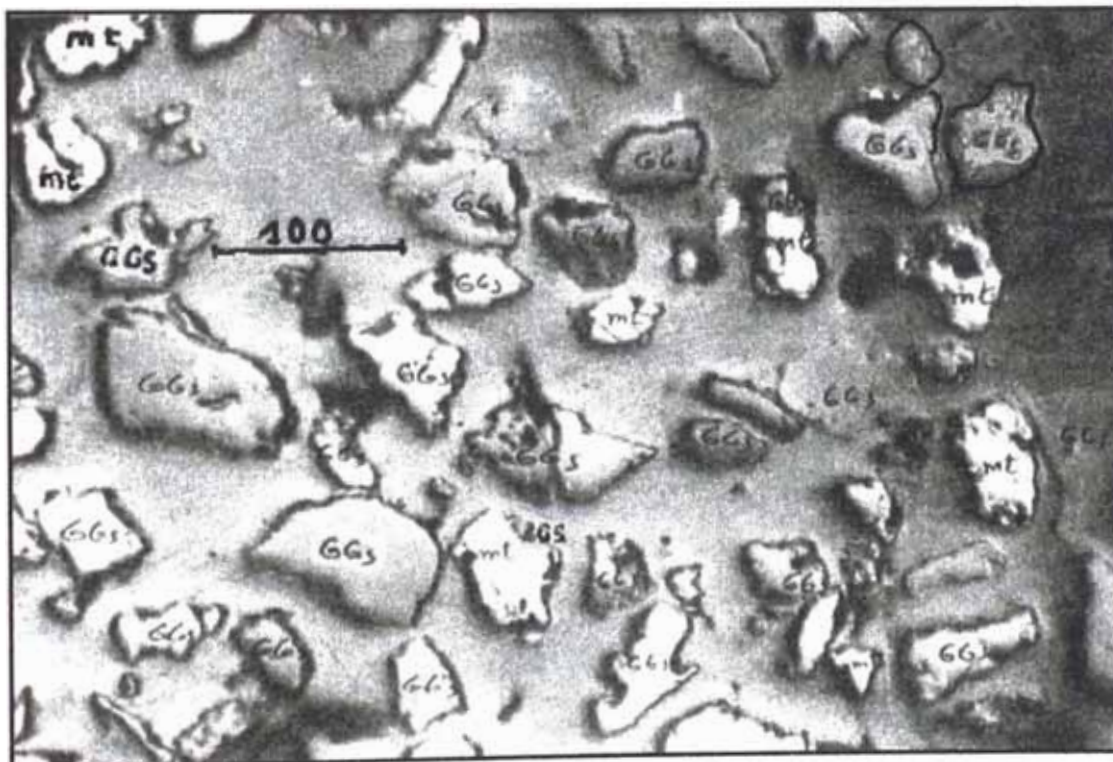
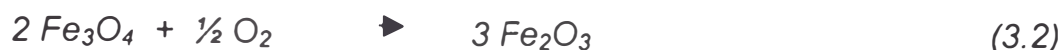


Fig. 3.17 Microfotografía de partículas mixtas liberadas malla $-65/+100$ de los relaves de Tintaya y se observa: mt = magnetita GGs = gangas libres (bornita, calcopirita, hematites, silicatos, carbonatos) ($\times 100$) (por Alex Stewart del Perú S.R.Ltda., Lima, 1995).

Al incrementarse la temperatura en el proceso de piro-sinterización en los aglomerados verdes de concentrado magnético progresivamente aparecen uniones entre las partículas, los silicatos-carbonatos-ferritos originan fases líquidas en diversas mini-zonas y ocurren las siguientes reacciones principales:



Estas reacciones originan pequeños puentes de unión, en un sistema de componentes, muy complejos como: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y también: $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (ver figura 3.18). La presencia de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se debe a que los concentrados poseen en su composición un aproximado de 3-4 % de ganga. Esta es de diferente composición y depende esencialmente de la génesis del yacimiento; por ejemplo, para los yacimientos formados por contacto metasomático, el silicio preferentemente se encuentra formando silicatos. Siendo los mas comunes en estos yacimientos los del tipo feldespato y actinolita [15].

Como los concentrados magnéticos tienen buenas cualidades con la sílice, se forman silicatos de bajo punto de fusión. Las temperaturas de

fusión de los óxidos que integran a los concentrados magnéticos son considerablemente altas que la temperatura de sinterización (SiO_2 1728, CaO 2570, Al_2O_3 2040 y MgO 2800 °C) [37]. No obstante, a condiciones determinadas los óxidos mencionados sufren transformaciones, como se muestra en la tabla 3.10 [15]. El punto de fusión del óxido ferroso es de 1350 °C. La masa sinterizada de las menas de hierro contiene, además de las partículas de la mena metálica, la eutéctica de óxido cálcico-óxido ferroso o algún vidrio de carácter básico y tinte parduzco por estar contaminado con hierro.

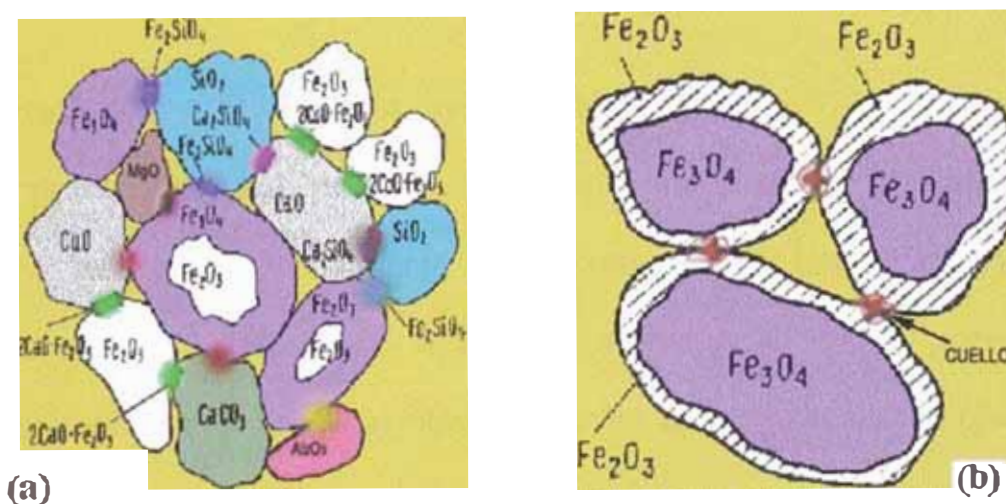


Fig. 3.18 Esquema de interacción entre componentes de fase sólida: (a) formación de puentes de unión entre partículas del concentrado magnético; y (b) mecanismos de sinterización de la magnetita-hematitas en fase gaseosa oxidante.

El CaO se combina con FeO , SiO_2 y Fe_2O_3 formando compuestos fácilmente fusibles, entre ellos las olivinas de hierro y calcio $(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$ ($t_{\text{fus}} = 1130$ °C), los ferritos de calcio $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{fus}} = 1230$ °C) y

TABLA 3.10
FASES DE ALGUNOS MINERALES DE CUARZO DE
YACIMIENTOS DE Fe TIPO GENETICO CONTACTO-
METASOMATICO

| MINERAL FORMULA | CAMBIOS DE FASE |
|--|--|
| Feldespato (K,Na)(AlSi ₃ O ₈) | 1040-1190 °C Fase líquida |
| Escapolita Na(AlSi ₃ O ₈)Cl _x (AlSi ₃ O ₈)(SO ₄ ,CO) | 970-1150 °C destrucción de la cristalinidad con eliminación de gases, amorfismo, fase líquida |
| Anfibol (Ca,Mg) ₂ (Al,Fe) ₃ (Si ₃ O ₁₂)(OH) | 980-1020 °C Deshidratación, destrucción de redes cristalinas, 1150-1250 °C fase líquida |
| Serpentina Mg ₆ (Si ₃ O ₈)(OH) ₈ | 550-820 °C deshidratación, amorfismo, no forma fase líquida |

Fuente: J.G., T.M. Y H.S.; *MECANISMOS DE PIROSINTERIZACIÓN DE MINERALES DE HIERRO DE DIFERENTES PROCEDENCIAS*; UNCP; Huancayo; 1997.

CaO·Fe₂O₃ ($t_{fus} = 1216 \text{ °C}$), la fayalita 2FeO·SiO₂ ($t_{fus} = 1205 \text{ °C}$) y otros. En el proceso de aglomeración se quema una parte considerable del azufre y se elimina parcialmente el arsénico, pero el fósforo queda. La estructuras del aglomerado empiezan a formarse en la zona de calentamiento de la mezcla al interactuar los óxidos sólidos, por ejemplo CaO, Fe₂O₃, SiO₂, a medida que transcurre el proceso de sinterización de las partículas en estado sólido, pero es más esencial la formación del aglomerante que ocurre a través de la fase líquida a base de las mezclas eutécticas de varios compuestos fácilmente fusibles. Si no se limita el margen superior de la temperatura (entre 1320 y 1350°C), ocurrirá la fusión de los pélets y su soldadura, formándose bloques gruesos. Al mismo

tiempo, la disminución de la temperatura de sinterización inferior a 1200-1250 °C origina la reducción de la resistencia de los pélets **[37]**.

Ahora bien, la consolidación de los pélets se efectúa en gran medida debido a su recristalización, pero, a temperatura más alta de la formación de la fase líquida desempeña la función de consolidar las partículas. La impregnación y el cubrimiento de las partículas depende de su humectación por la fase líquida.

La masa líquida humectante crea una estructura del aglomerado mas densa y resistente, esta estructura continua formándose también en el proceso de enfriamiento, cuando se crean sustancias vidriosas; las cuales poseen una elevada fragilidad y reduce la resistencia del aglomerado. Cuando menor es la velocidad de enfriamiento del aglomerado, tanto menor es la cantidad de sustancias vidriosas creadas, y como consecuencia mas resistente el aglomerado.

E. EXAMEN MICROGRAFICO DE PELETS RE-SINTERIZADO

Los pélets de material C re-sinterizado isotérmicamente en aire a 1150–1170 °C durante 20 minutos y muestra las siguientes características:

- Presencia de conglomerados de óxido de hierro.
- Prevalece el mecanismo de sinterización en fase sólida.

- Formación de fase líquida localizada en microzonas, en donde forma una matriz homogénea con bloques de óxidos de hierro, en consecuencia, se facilita la rotura de bloques de granos y la disgregación de los conglomerados de los óxidos mencionados (ver figura 3.19).

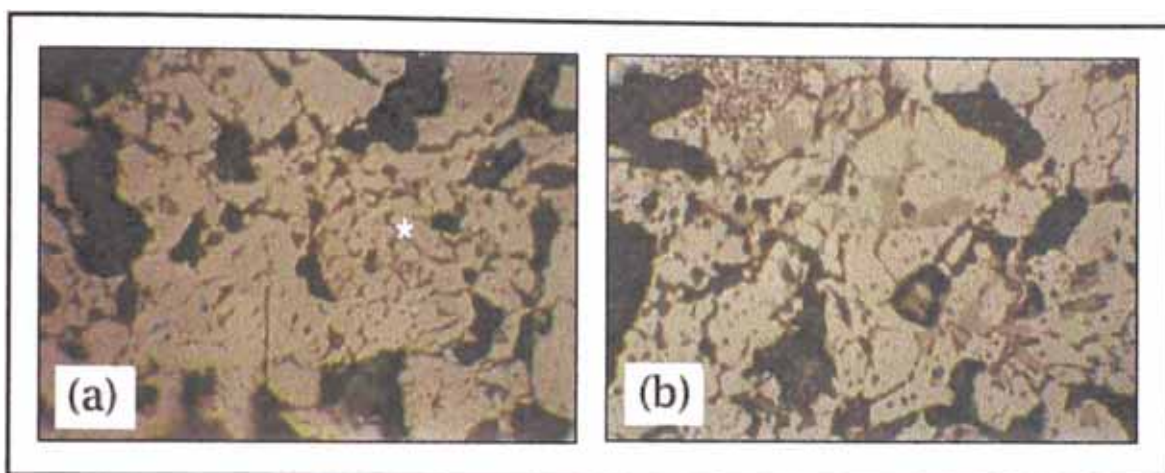


Fig. 3.19 Microestructura de pélets de Marcona re-sinterizado isotérmicamente, a 1160 °C durante 20 min (x250), 1998: **(a)** se nota una disociación de los silicatos provocando disgregación de conglomerados de óxidos de hierro (*), nótense matrices con tamaños de grano más pequeño; **(b)** Idem, nótense además, pequeñas microzonas donde la fase líquida es abundante.

3.4.3 PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA COMPACTACION

La calidad de los pélets se caracteriza por su composición granulométrica, la resistencia y la composición química. La resistencia de los pélets mejora el trabajo reductor de los gases puesto que en el alto horno la distribución del flujo de gas en el espesor de la carga es uniforme, en el alto horno los materiales permanecen durante 4-5 horas. En el estado

frío la resistencia de los pélets se mide por el esfuerzo necesario para su aplastamiento este esfuerzo es de 150 a 250 Kg_f por pélets **[37]**. Es deseable que este valor se refiera a la resistencia de cada pélets.

El comportamiento mecánico de los pélets refleja la relación entre la fuerza y la respuesta del material, las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia: a la compresión (durante su transporte, almacenamiento y su carga a los hornos de cuba o a los altos hornos), al impacto y a la abrasión.

El incremento de la presión externa durante el procesamiento de los aglomerados proporciona mejor relleno y conduce al decremento de la porosidad con la formación de nuevos contactos entre las partículas; las presiones altas incrementan la densidad por agrandamiento de contacto a través de la deformación plástica. Así, la presión causa deformación localizada en los contactos, dando endurecimiento (deformación) de trabajo y permitiendo que nuevos contactos se formen a medida que los vacíos entre partículas colapsen. Las zonas de contacto entre partículas asumen una apariencia aplanada con un perfil circular.

La resistencia a la compresión se determinó realizando ensayos cuidadosos, en el laboratorio se reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible. La carga es de compresión y el tiempo de aplicación dura una fracción de segundos.

La probeta y el pélets se monta en la maquina de ensayos (figura 3.20(a)). El resultado del ensayo se aprecia en un registrador circular, la muestra se comprime a lo largo de la dirección de la fuerza. La figura 3.20(b) muestra la aparición de escalones; constituyen las líneas de deslizamiento sobre una determinada familia de planos cristalográficos de orientación, si el esfuerzo de comprensión es lo bastante fuerte para crear una tensión de cortadura suficiente en la familia de planos de deslizamiento, las dislocaciones se desplazarán o se multiplicarán en los mismos, conforme se comprime la probeta cilíndrica.

3.4.4 ANALISIS DE FRACTURA

El microscopio electrónico de barrido (MEB), es una opción importante en el análisis microfractográfico de fractura (llamada también microfractografía), provocadas por compactación de conglomerados sinterizados de minerales de hierro. El análisis de imágenes obtenidas por este instrumento, constituye una fuente de información para determinar las probables causas y formas de la superficie fracturada. Cuando se comprime un determinado material mediante un esfuerzo de compactación se observan desprendimientos granulares, parecidas al rompimiento de fibras de un tejido. El procedimiento seguido en el análisis es como sigue:

- Cargar un conglomerado sinterizado en la prensa mecánica.

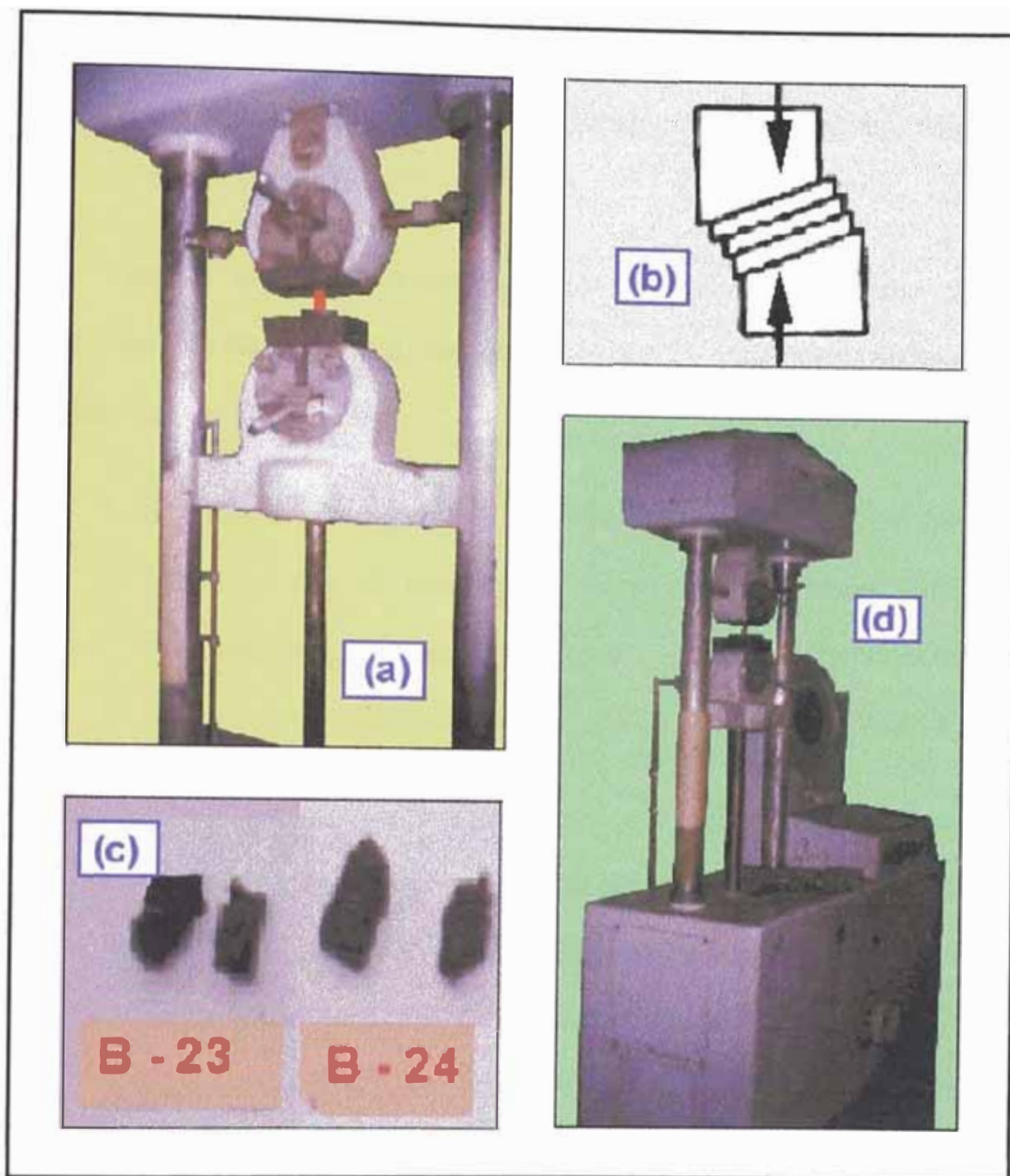


Fig. 3.20 Ensayo de compresión: **(a)** instalación para la prueba, con la probeta de prueba; **(b)** deslizamiento de una probeta cilíndrica en compresión; **(c)** probetas quemadas después de los ensayos de compresión del material D; **(d)** prensa mecánica utilizada para realizar ensayos de compresión (Máquina Universal de Ensayo de 3000 Kg de la UNI-FIGMM)

- Compactar estos conglomerados hasta producir la fractura y apreciar la carga de compresión.

- Seleccionar una muestra fracturada con superficie mas o menos plana y hacer el análisis por MEB imprimiendo la correspondiente microfotografía.

Para el análisis microfractograficos se utilizó los microscopios electrónicos de Barrido (MEB) de la UNI y la PUCP, habiéndose observado lo siguiente (ver figura 3.21):

1. Algunos poros esféricos sobre la matriz de óxido de hierro, muestran que el sistema se aproxima a la etapa final de sinterización y presencia de poros irregulares interconectados por una fase líquida donde los granos han sido removidos por disolución.
2. La fractura se produce de forma súbita y catastrófica antes de que ocurra alguna deformación plástica por formación con propagación violenta de grietas a través de la sección del material. La dirección del movimiento de las fisuras es en todas las direcciones; se propaga fácilmente bajo esfuerzo de compresión, debido a que no disipa energía por deformación plástica y microscópicamente produce una superficie de fractura irregular con tendencia a plana y casi brillante.
3. Durante la sinterización se formaron puentes que se constituyen en matriz entre las partículas que están en contacto; la resistencia a la compactación depende de la estructura de esta

matriz, por estar constituido por sustancias que se fundieron durante el calentamiento habiéndose creado sustancias vidriosas (combinaciones de FeO , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO), las cuales poseen: una elevada fragilidad, reducen la resistencia del aglomerado y por donde se propagan las grietas durante el compactado.

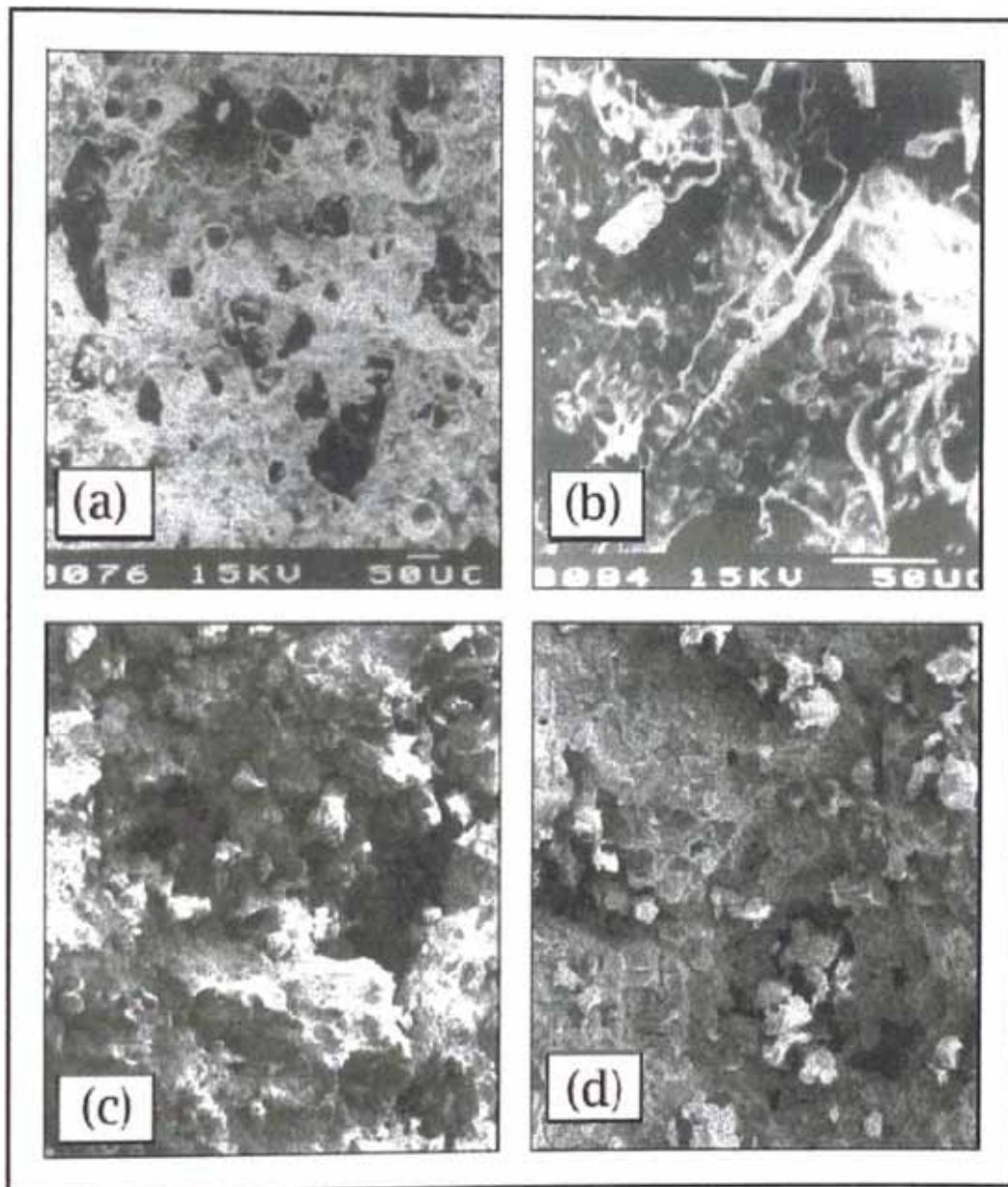


Fig. 3.21 Micrografías electrónicas de barrido de las superficies de fractura briquetas de concentrados magnéticos de la relavera de Tintaya quemados durante 40 min a $1240\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando caras de clivaje y fractura a través de la matriz, 1998: **(a)** ($\times 100$) obtenido en el MEB-UNI; **(b)** ($\times 400$) en MEB-UNI; **(c)** y **(d)** ($\times 200$) en MEB-UECP.

4. La consolidación de los pélets se efectúa en gran medida debido a la recristalización de la hematites (sus granos menudos se agrupan por difusión formando una matriz), la fase líquida constituye un ligante cerámico basándose en mezclas eutécticas de varios compuestos fácilmente fusibles y vítricas.
5. Las uniones de los ligantes cerámicos no permiten deslizamiento de los planos cristalográficos y no se observan fallas por clivaje; las grietas pasan a través de la matriz de magnetita-hematites. La superficie de fractura tiene en gran proporción una textura de facetas eutécticas, como resultado de cambios en la orientación de la superficie fracturada.
6. La resistencia a la compresión de los pélets de concentrados de Tintaya es muy variado de 1 Kg_f a 48 Kg_f de carga de compactación, debido a que las condiciones experimentales de sinterización no son adecuadas y a la sensibilidad de los pequeños defectos del conglomerado: fase vidriosa, grietas y poros que casi siempre se presenta en tamaño apreciable.

3.4.5 COMPRESION DE PELETS INDUSTRIALES

En la planta de sinterización de Macona se usan mallas adecuadas (-1/2" +7/16"), los pélets a ser sometidos a compactación en un dispositivo de ensayo, son colocados en el lugar indicado y sometidos a compresión hasta su rotura y el tiempo que tarda en romperse se marca en el

cronómetro. El análisis efectuado a 600 pélets en un día de producción (FECHA: 2000-08-12) en Marcona se tiene resumido en la tabla 3.11 y su distribución de frecuencias se observa en la figura 3.22.

TABLA 3.11
ESTADIGRAFOS DE LA PRUEBA DE COMPACTACION DE
600 PELETS QUEMADOS EN EL HORNO DRAGO LURGI
(FRACCION: $-1/2''$ $+7/16''$)

| ESTADIGRAFOS: CARGA DE COMPACTACION (KGF) | TURNO DE TRABAJO (hr) | | | |
|---|-----------------------|---------|--------|----------|
| | 8 a 16 | 16 a 24 | 24 a 8 | TOTAL:24 |
| Promedio | 250 | 251 | 247 | 250 |
| Desviación estándar | 80 | 88 | 89 | 85 |
| Máximo | 477 | 482 | 475 | 482 |
| Mínimo | 61 | 0 | 53 | 0 |

Fuente: Reporte diario Calidad de pélets quemados Alto Horno (Normales, Línea 1); Control de Procesos Planta Pélets - Shougang Hierro Perú S.A., agosto del 2000.

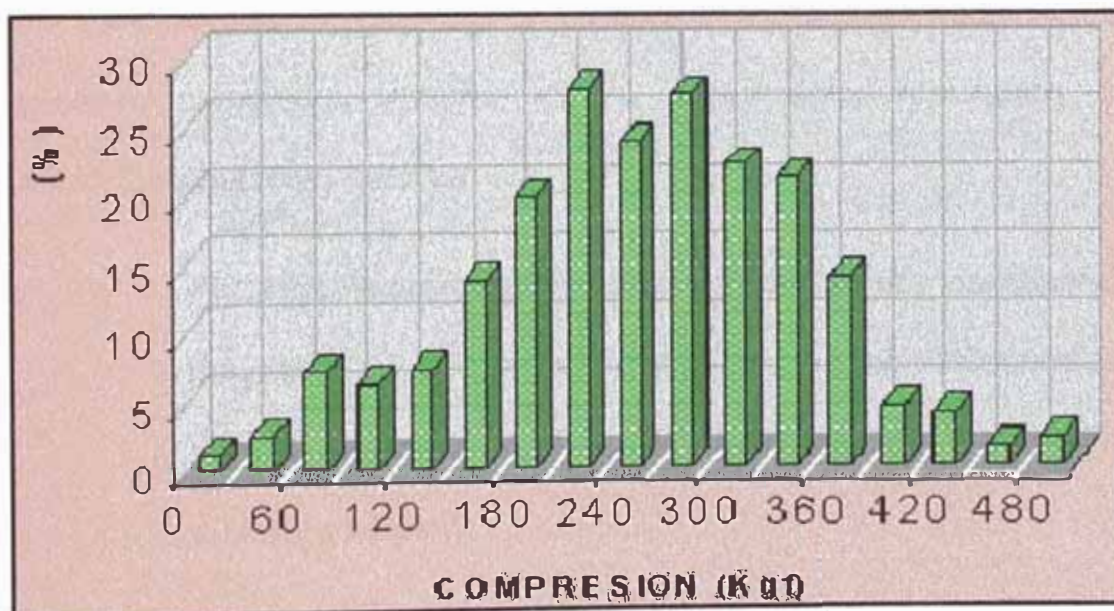


Fig. 3.22 Distribución de frecuencias de las pruebas de compactación de 600 pélets en Marcona.

CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 RESULTADOS POR MICROSCOPIA OPTICA I ELECTRONICA

La sinterización constituye un proceso muy complejo, debido a que intervienen numerosos factores; en los experimentos efectuados, se analizan los siguientes factores:

- 1. FACTORES QUE DEPENDEN DEL MATERIAL:** concentrado magnético de Tintaya y Marcona, las que son influenciadas por la génesis, morfología, granulometría, composición química y aditivos.
- 2. FACTORES QUE DEPENDEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACION:** los pélets son sinterizados a temperaturas de

1160, 1180, 1200 y 1240 °C; también son quemados isotérmicamente durante a 20, 30 y 40 minutos.

Con la finalidad de oxidar la magnetita (Fe_3O_4) a hematites (Fe_2O_3) en el horno Drago Lurgi de Marcona (ver figura 3.10(b) en la página 105), los pélets verdes ingresan a la zona de secado y luego a la zona de quemado, en esta zona entre 1240 a 1260 °C concluyendo la oxidación de la magnetita y como se observa en la figura 4.1 se completa el crecimiento granular hasta formar una matriz aglomerada; dando a los pélets una consistencia elevada y alta resistencia a la compresión y abrasión, se observa también que el tratamiento térmico ha modificado la distribución de los poros, la disminución de su volumen y de su concentración en las proximidades de juntas inter granulares.

La micrografía obtenida de pélets experimentales de Tintaya que han sido quemados en el horno tubular a 1200 °C (ver figura 4.1(b)) muestran la fluencia del material y desarrollo de los cuellos, el total del material que llena el cuello viene de los diferentes procesos de transporte de masa; se observa también grandes poros, faltando mejores condiciones de operación en el horno de sinterización, así también, se observa inadecuado acondicionamiento de los materiales a sinterizar, siendo una de ellas la granulometría gruesa concentrados magnéticos provenientes de Tintaya.

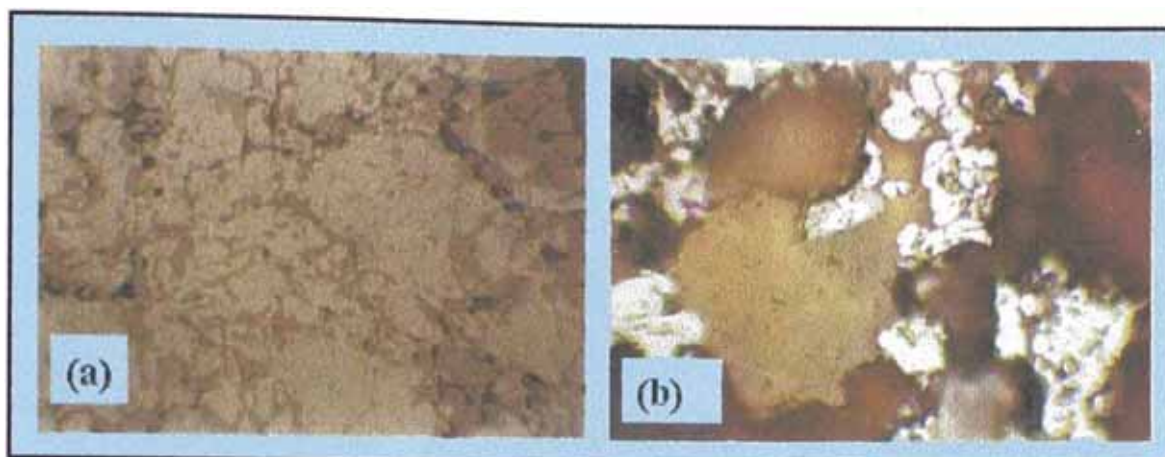


Fig. 4.1 Ejemplos micrografías de concentrados magnéticos conglomerados, mostrando resultados industriales y experimentales de sinterización continua e isotérmica mediante técnicas de microscopía, obtenida por MO de la FIGM-UNI 1998: **(a)** pélets quemados a 1240-1260 °C de Marcona (x250); **(b)** pélets quemado a 1200 °C de Tintaya, (x250).

La figura 4.2 muestra, fotomicrografías electrónicas por barrido de la formación entre partículas de minerales de hierro de Tintaya. Tal conglomeración causa los siguientes cambios:

- Formación de matriz conglomerada por la integración de los puentes entre las partículas que integran al concentrado magnético (minerales oxidados de fierro, carbonatos, silicatos y otras impurezas).
- Crecimiento de cuello, dependiente de los mecanismos de transporte de masa, según mecanismos de evaporación-condensación y especialmente por procesos de difusión en fase líquida y sólida.
- Reducción del volumen de los poros y disminución de su presencia en el seno de la matriz.

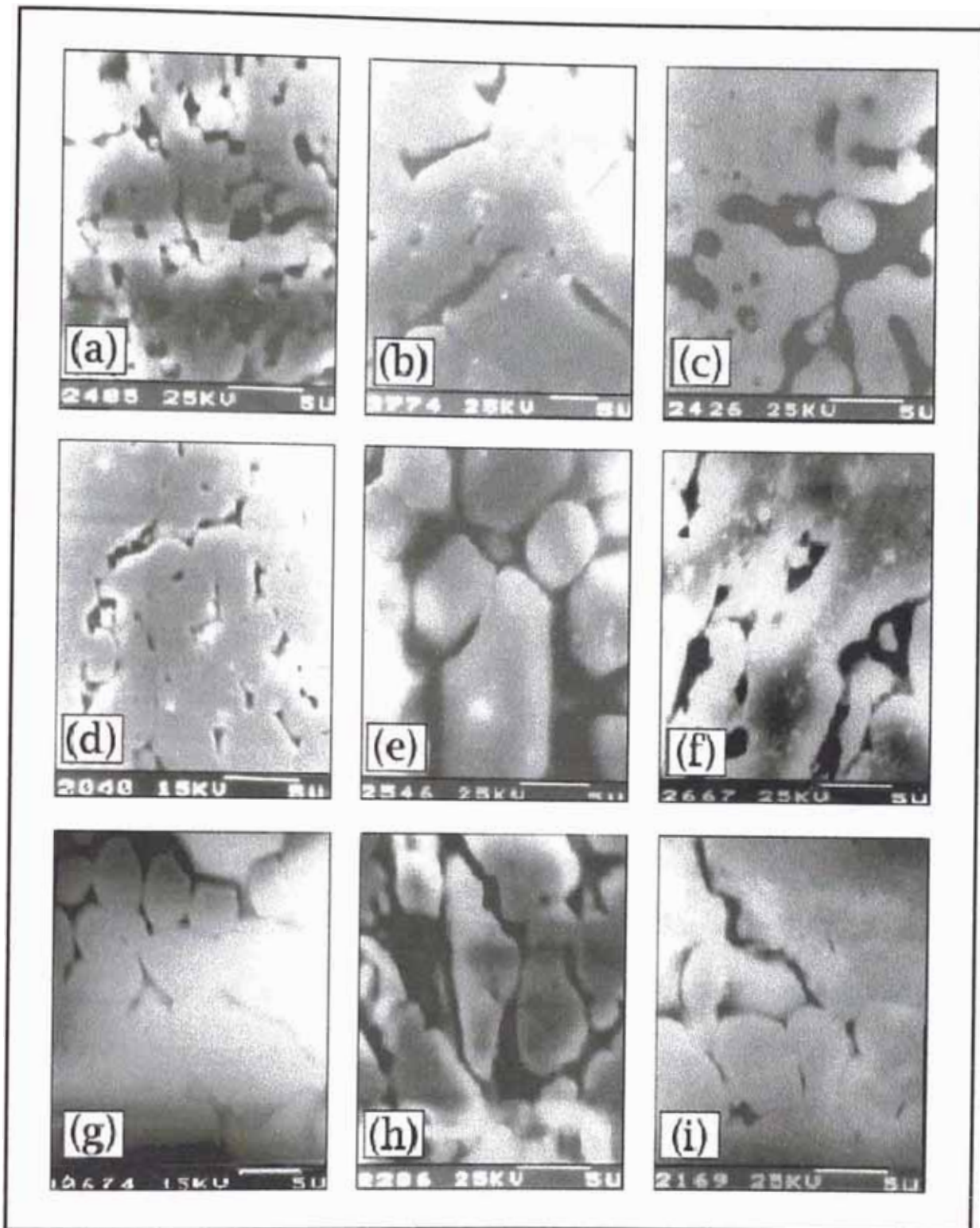


Fig. 4.2 Micrografías electrónicas por barrido de concentrados magnéticos de Tintaya, sinterizados isotérmicamente a diferentes temperaturas y períodos de residencia ($\times 5000$), 1998: **(a)** 1170 °C y 20 min; **(b)** 1170 °C y 30 min; **(c)** 1170 °C y 40 min; **(d)** 1185 °C y 20 min; **(e)** 1185 °C y 30 min; **(f)** 1185 °C y 40 min; **(g)** 1200 °C y 20 min; **(h)** 1200 °C y 30 min; **(i)** 1200 °C y 40 min.

- Los silicatos sufren transformaciones en intervalos de temperatura determinadas, algunos forman masa líquida lo cual cementa totalmente los entornos de los granos de óxidos de hierro.
- Formación de los puentes, según un mecanismo de difusión volumétrica, de difusión superficial y por fluencia de las partículas.
- Aumento del tamaño e integración de los granos en una matriz sólida por la formación de compuestos fácilmente fusibles entre ellas las olivinas de hierro y calcio: $(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$, férritos de calcio: $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y fayalitas del tipo: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.
- Cedencia por el mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano debido a que durante la sinterización ocurre deformación viscosa de la fase eutéctica en estado de reblandecimiento provocando fluencia.
- La red de espacios intergranulares colapsan dentro de poros casi esféricos y cilíndricos irregulares, los cuales favorecerán la reductibilidad de los pélets en hornos de cuba o alto hornos. Aparición de poros aislados indicando la proximidad final de la sinterización y la lenta densificación.

4.2 DESARROLLO DE FASES POR EDS

La sinterización de concentrados magnéticos se efectúa en el sistema polifásico, y durante el quemado hay formación de aleaciones y en los puentes se forma zonas de transporte de masa. De las tablas 4.1, 4.2 y de las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6, se desprende las siguientes afirmaciones:

1. La concentración de la porosidad disminuye al aumentar la temperatura de sinterización.
2. Al aumentar la temperatura de sinterización hay mayor oxidación de los concentrados magnéticos de hierro debido a que los granos de magnetita es revestida de hematites, apareciendo entre ellos puentes de hematites y masa líquida, las cuales aglutinan todos los granos en un monolito resistente.



3. Sinterización en fase sólida y líquida entre los granos separados del mineral de hierro y ablandamiento de los pequeños.
4. En el rango de las temperaturas experimentales se forman las fases sólida-líquidas por disociación de los silicatos sólidos y formación de olivinas, ferritas y fayalitas a partir del SiO₂, CaO y Fe₂O₃ con descenso de la temperatura de fusión y aparición de zonas vítreas.

TABLA 4.1
DESARROLLO DE FASE DURANTE LA SINTERIZACION
DE PELETS DE TINTAYA (MATERIAL A)

| FASES EN EL AGLOMERADO | % DE FASE A DIFERENTES TEMPERATURAS | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| | 1160 °C | 1180 °C | 1200 °C | 1240 °C |
| POROS | 19,4 | 18,2 | 15,4 | 10,3 |
| FASE LIQU. | 13,0 | 11,7 | 9 | 5,8 |
| SILIC. S/DISOC. | 13,4 | 12,4 | 7,4 | 10,4 |
| OXIDO DE Fe | 54,2 | 57,7 | 68,2 | 73,5 |
| TOTAL | 100 | 100 | 100 | 100 |

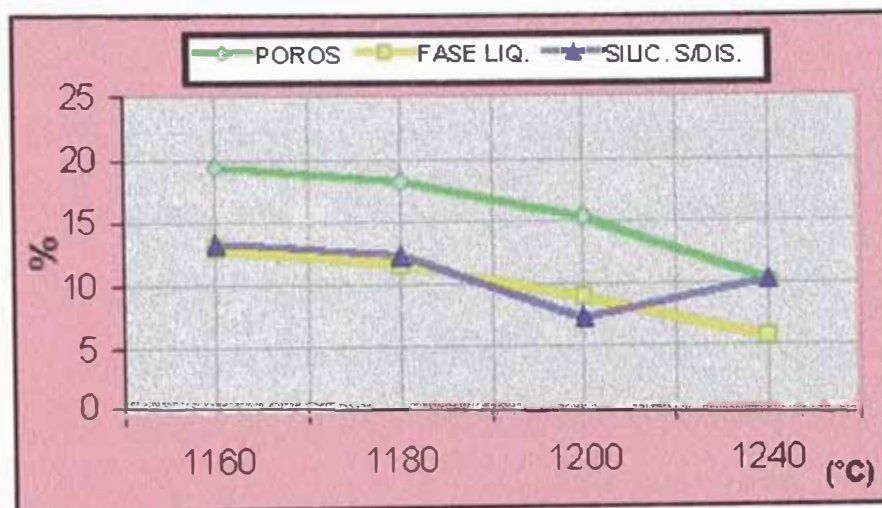


Fig. 4.3 Curvas de desarrollo de fase a diferente temperatura de briquetas de Tintaya.

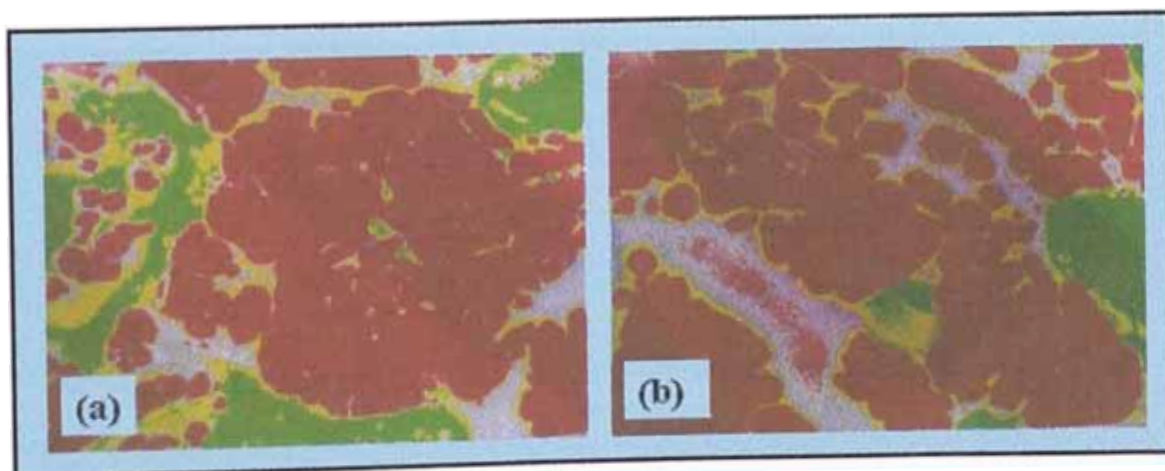


Fig. 4.4 Superficies mostrando fases de las briquetas de Tintaya de briquetas sinterizadas isotérmicamente durante 40 min a diferentes temperaturas (x800), 1998: (a) 1200 °C; (b) 1240 °C.

TABLA 4.2
DESARROLLO DE FASES DURANTE LA SINTERIZACION:
PELETS EXPERIMENTALES DE MARCONA (MATERIAL B)

| FASES EN EL AGLOMERADO | % DE FASE A DIFERENTES TEMPERATURAS | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| | 1160 °C | 1180 °C | 1200°C | 1240 °C |
| POROS | 21,2 | 20,1 | 18,7 | 15,9 |
| FASE LIQU. | 17,1 | 13,0 | 6,9 | 4,3 |
| SILIC. S/DISOC. | 4,6 | 5,4 | 9,4 | 1,3 |
| OXIDO DE Fe | 57,1 | 61,5 | 65 | 78,5 |
| TOTAL | 100 | 100 | 100 | 100 |

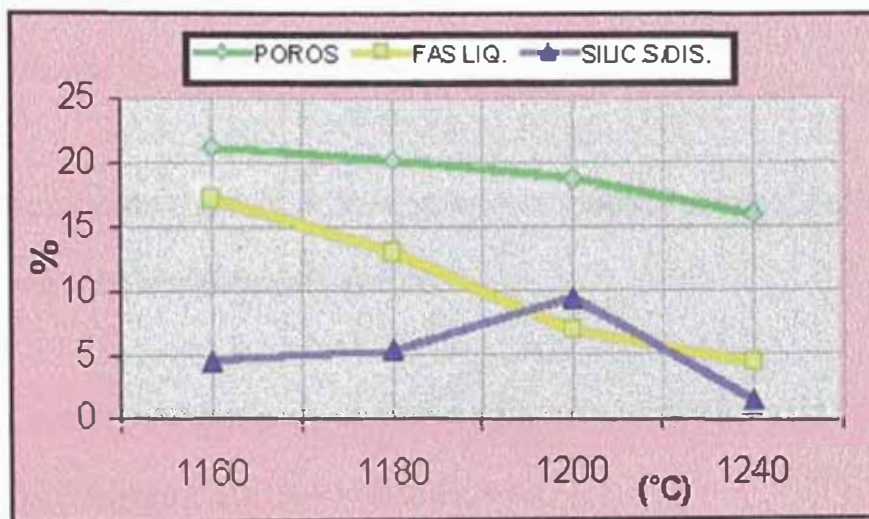


Fig.4.5 Curvas de desarrollo de fase a diferente temperatura de briquetas de Marcona.

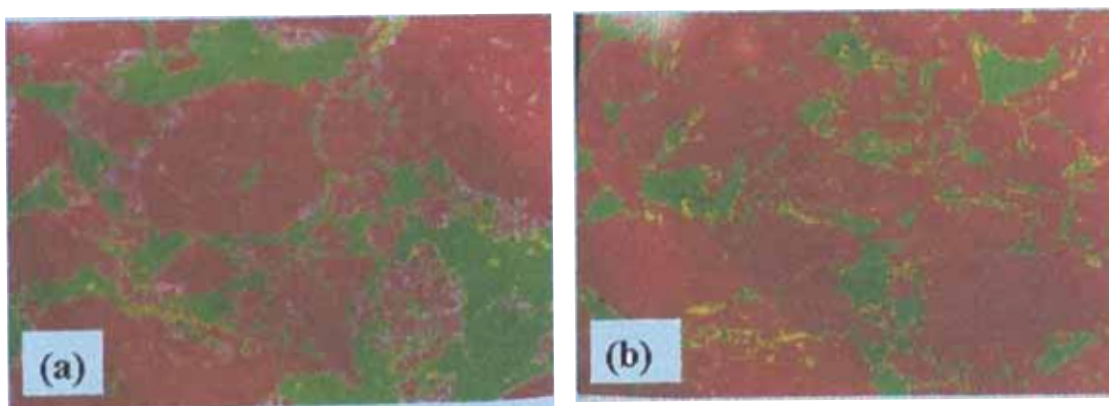


Fig. 4.6 Superficies del desarrollo de fases a diferente temperatura de briquetas sinterizadas isotérmicamente durante 40 min de con materiales de Marcona (x800), 1998: **(a)** 1160 °C; **(b)** 1240 °C.

5. Durante el enfriamiento de los pélets piroconsolidados ocurre la recristalización de las hematites: los granos menudos se agrupan formando granos gruesos como resultado de difusión en el estado sólido, lo que origina la consolidación de los pélets.

La figura 4.7 elaborada a partir de la tabla 4.3, muestra las curvas de desarrollo de fase sinterizados isotérmicamente durante 40 min a 1240 °C de hematites grado QP, para diferentes porcentajes de feldespato de ellas podemos afirmar, lo siguiente (ver figura 4.8):

- Los poros tienden a desaparecer a medida que se incrementa la concentración de feldespato.
- La concentración de óxidos de hierro aumenta hasta cierto nivel con la presencia de los feldespatos.
- La fase líquida también incrementa al aumentar los feldespatos.
- La concentración óptima de feldespatos es en 4,5% en peso, debido, a que se reduce al mínimo los poros y alcanza el máximo de la concentración de óxidos de hierro (hematites) hasta 93,7 %, quiere decir, hay una consolidación de las fases de óxido de hierro-feldespato.
- Alto contenido de hierro y uniforme composición química.

TABLA 4.3
DESARROLLO DE FASES EN LA SINTERIZACION DE
PELETS DE HEMATITES GRADO QP (MATERIAL D): 40
min, 1240 °C Y DIFERENTES % DE FELDESPATO

| FASES EN EL AGLOMERADO | % DE FASE A DIFERENTES % DE FELDESPATO | | | | |
|------------------------|--|------------|------------|------------|------------|
| | 0 % | 2,5 % | 3,5 % | 4,5 % | 5,5 % |
| POROS | 17,5 | 9,4 | 1,2 | 0,8 | 2,2 |
| FASE LIQU. | 0,3 | 7,0 | 6,7 | 5,4 | 9,9 |
| SILIC. S/DISOC. | 0,1 | 2,7 | 0,3 | 0,1 | 3,2 |
| OXIDO DE Fe | 82,1 | 80,8 | 91,8 | 93,7 | 84,7 |
| TOTAL | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

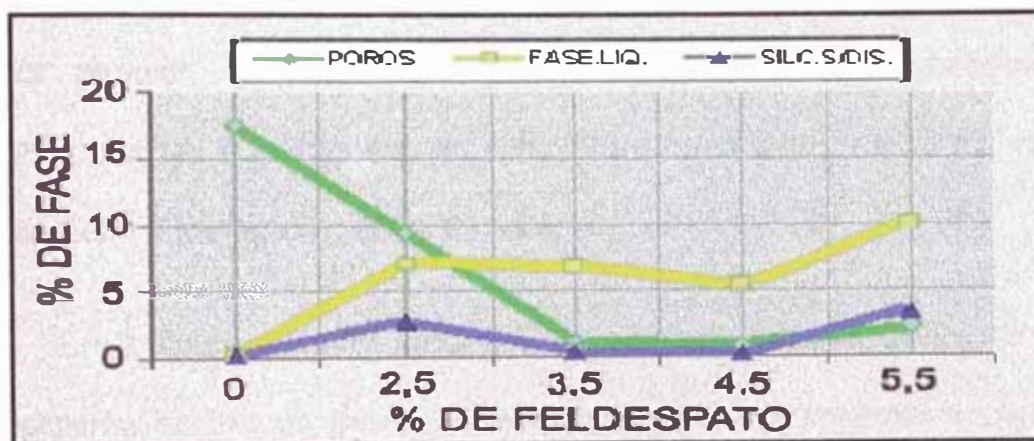


Fig. 4.7 Curvas de desarrollo de fase a diferentes concentraciones de feldespato de briquetas de Fe_2O_3 grado QP.

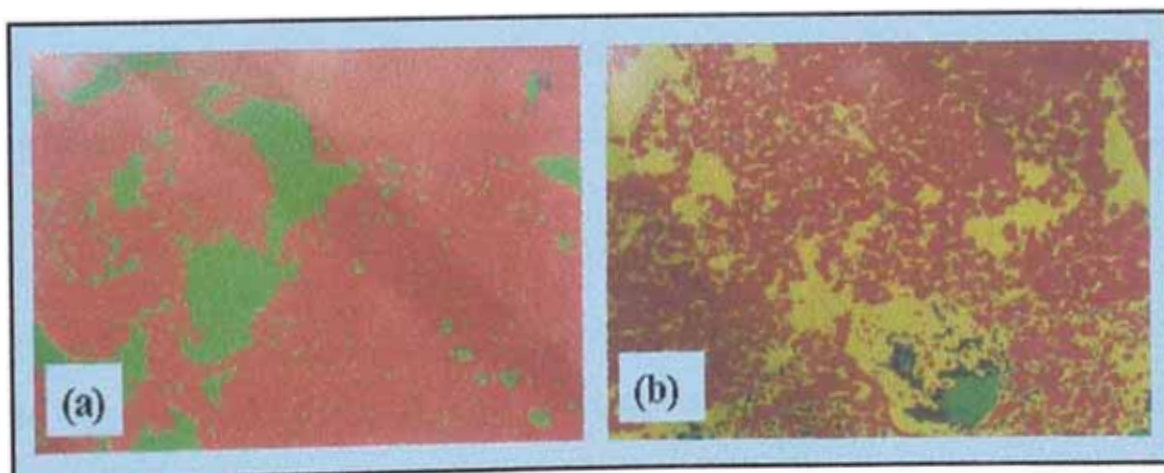


Fig. 4.8 Superficies del desarrollo de fase de briquetas Fe_2O_3 grado QP sinterizados isotérmicamente durante 40 min a 1240 °C (x800), 1998: (a) 0% de feldespato; (b) 5,5% de feldespato.

4.3 COMPARACION DE RESULTADOS

Los pélets destinados a los procesos de reducción directa y para procesamiento en altos hornos deben ser de fácil reducción, poroso y de elevada resistencia mecánica a la compresión y fricción entre ellos. La resistencia a la compresión de los pélets se mide por el esfuerzo necesario para su aplastamiento, este esfuerzo referido a cada pélets como se mencionó anteriormente debe estar entre 150 a 250 Kg_f. La calidad de los pélets también se caracteriza por su composición granulométrica y química, por ser homogéneos en sus dimensiones entre 9 a 15 milímetros de diámetro y ser aptos para el transporte.

En la figura 4.9 (ver tabla 4.4) se observa la curva de fractura por compresión en frío de pélets sinterizados experimentalmente a partir de concentrados magnéticos de Tintaya (material A) y es comparada cuantitativamente con el concentrado magnético industrial de Marcona (material B) y con los pélets industriales de Marcona (material C), cuyos resultados se analiza en los siguientes párrafos.

Puede observarse que la curva de resistencia a la compactación para los pélets obtenidos a partir del material A, esta por debajo de la curva de compactación de los pélets experimentales del material B; esta conducta se debe a la granulometría mas fina de los concentrados de Marcona (ver tabla 3.2 en la página 87), dado que la energía (interna i superficial) por partícula es inverso con el tamaño de la partícula; las

fuerzas de impulso para aglomeración se vuelve más grande a medida que el tamaño de la partícula disminuye.

TABLA 4.4
CARGA DE FRACTURA EN FRIO DE PELETS
EXPERIMENTAL E INDUSTRIAL SINTERIZADAS A
DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE 40 min

| TEMPERATURA DE SINTERI- ZACION (°C) | CARGA DE COMPACTACION (Kg _f) | | |
|---|--|-------------------------|----------------------------|
| | TINTAYA (MATERIAL A) | MARCONA (MATERIAL B) | INDUSTRIAL (MATERIAL C) |
| 1160 | 12,2 | 17,4 | --- |
| 1180 | 17,1 | 34,2 | --- |
| 1200 | 34,1 | 39,5 | --- |
| 1240 | 62,6 | 85,1 | --- |
| 1240-1260 | --- | --- | 160,6 |
| PROMEDIO | 31,50 | 44,05 | 160,6 |

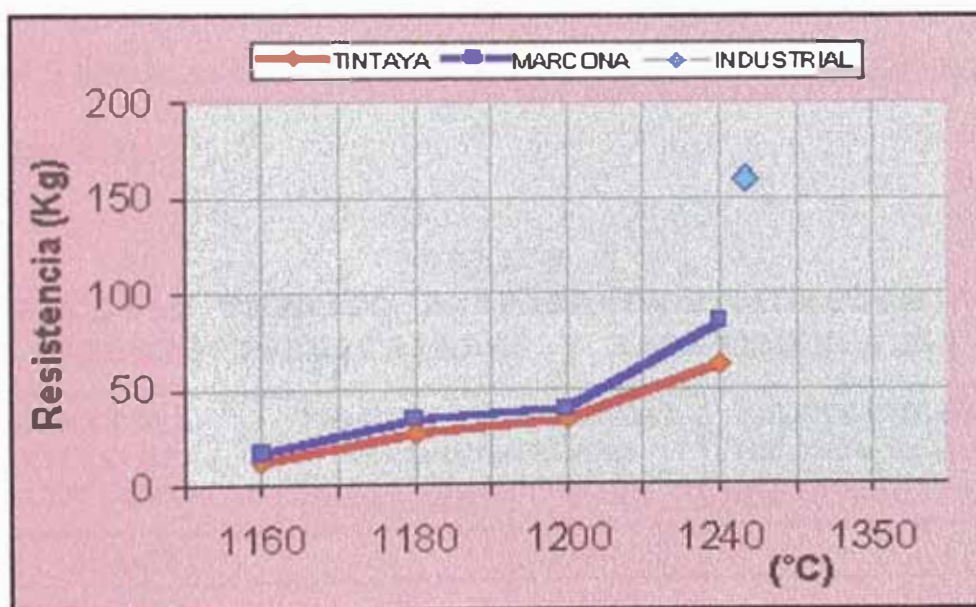


Fig. 4.9 Curvas de fractura a diferentes temperaturas de pélets.

También se debe considerar la mayor presencia de SiO_2 en el material A que en los materiales B y C (ver tabla 3.9 en la página 108) combinada con el FeO de la magnetita forma fayalita $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ desde los

1180 °C aproximadamente, el exceso de fayalita propicia la formación de sustancias vidriosas las cuales poseen una elevada fragilidad, en consecuencia, los valores de resistencia a la compactación de los pélets experimentales del material A se ubique por debajo de los pélets fabricados tanto con el material B y C

La literatura sobre el tema nos ayuda a entender esta situación, esto es, se refiere al ciclo de cocción experimental en el horno tubular de la UNI-FGMM para los pélets de los materiales A y B (ver figuras 3.8 y 3.9 en las páginas 100 y 103 respectivamente) es deficiente respecto al ciclo de cocción industrial en el horno Drago Lurgi para de los pélets del material (C) (ver figura 3.10(a) en la página 105); estos ciclos, se resumen en la tabla 4.5 donde se observa tres zonas principales: pre-quemado, quemado y enfriamiento.

TABLA 4.5
PROCESO TERMICO DE PIROCONSOLIDACION DE
PELETS INDUSTRIALES Y EXPERIMENTALES

| ZONAS DEL CICLO DE COCCION | PELETS EXPERIMENTAL (En la UNI-FGMM) | | PELETS INDUSTRIAL (En planta de Marcona) | |
|-----------------------------------|---|--------------|---|--------------|
| | DURAC.(min) | T (°C) | DURAC.(min) | T (°C) |
| PRE QUEMADO (*) | 125 | 20 – 1240 | 12 | 20 – 1240 |
| QUEMADO | 40 | 1240 | 6 | 1240 - 1260 |
| ENFRIAMIENTO (**) | 10 | 1240 - 30 | 10 | 1260 - 400 |
| DURACION TOTAL DEL PROCESO | 175 | ----- | 28 | ----- |

Fuente: Laboratorio de Ing. Metalúrgica de la UNI-FGMM, Lima, 1997; y planta de sinterización de Shougang Hierro Perú S.A. Marcona, 2000.

Leyenda: (*) PRE-QUEMADO = secado ascendente + secado descendente + pre-cocción. (**) ENFRIAMIENTO = después de quemado + primera zona de enfriamiento + segunda zona de enfriamiento.

La resistencia del aglomerado depende de la estructura del pélets, la formación de la estructura comienza en la ZONA DE PRE-QUEMADO. A medida que aumenta la temperatura en el horno, en primer lugar se funden las sustancias que se crearon en esta zona, e iniciándose el crecimiento granular y su aglomeración a través de puentes de cristalización, debido al cambio estructural causado por la oxidación parcial exotérmica de la magnetita en hematites; también, ocurre oxidación de los sulfuros, eliminación de la humedad química e inicio de la ligazón de sólidos.

En la ZONA DE QUEMADO, los gránulos de hematites son humectados y cubiertas por la fase líquida creando una estructura del aglomerado más denso y resistente, se completa la oxidación de la magnetita formado hematites y el crecimiento granular iniciada en la zona anterior, dándole a los pélets una consistencia elevada a temperatura más altas, la impregnación de la fase líquida por la presencia de la sílice de la bentonita y los silicatos de la ganga del mineral desempeñan el papel de consolidación.

Previamente en el quemado de las magnetitas, la oxidación forma un costra superficial de cristales de hematites unidos inicialmente por ligazón de óxidos. En presencia de suficiente oxígeno y a medida que sube la temperatura de sinterización, la oxidación penetra y se desarrolla ligazón mas fuerte por mayor cristalización y crecimiento granular de las hematites. La formación de grandes monocristales de hematites, o grupos de tales

cristales con la misma orientación cristalina, es deseable para promover adecuada resistencia bajo condiciones reductoras. Si la temperatura de piroaglomeración aumenta de 1300-1380 °C, las hematites se disociarán y regenerarán magnetitas, este proceso lleva a la disminución de la resistencia de los pélets.

La estructura del aglomerado continúa formándose en la ZONA DE ENFRIAMIENTO se crean sustancias vidriosas, en consecuencia, para obtener pélets más resistentes, es recomendable realizar el proceso de enfriamiento de un modo lento para dar tiempo a la recristalización de las hematites, como el efectuado con los pélets industriales de Marcona para su manipulación posterior.

En cambio la figura 4.10 (ver tabla 4.6), muestra de la influencia de la concentración del feldespato en la resistencia a la compresión de las briquetas de Fe_2O_3 grado QP preparadas y sinterizadas isotérmicamente a 1240 °C durante 40 minutos; en esta figura se observa incremento de resistencia a medida que aumenta el concentrado de feldespato hasta alcanzar una resistencia alta de 715 Kg_f a una concentración de 4,5 % de feldespato.

Como es sabido, los feldespatos son silicatos de aluminio con potasio, sodio y calcio y a veces bario, y al incrementar la temperatura de cocimiento se crea la fayalita $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. La literatura sobre el tema indica que los puntos de fusión de la fayalita y wustita ($\text{Fe}_{0,9470}$) son 1205 y 1369

°C respectivamente. Estos datos indican que el constituyente de fusión mas baja es la fayalita, lo cual puede ser formada desde SiO_2 y wustita.

TABLA 4.6
RESISTENCIA A LA COMPRESION PARA BRIQUETAS DE Fe_2O_3 GRADO QP (MATERIAL D) SINTERIZADAS CON DIFERENTES PROPORCIONES DE FELDESPATO

| FELDESPATO % | CARACTERISTICAS FISICAS DE LAS BRIQUETAS | | | |
|-----------------|--|-------------|-------------|--------------|
| | CARGA (Kgr) | PESO (g) | ALTURA(cm) | DIAMETRO(cm) |
| 2,5 | 475 | 3,24 | 14,5 | 8,45 |
| 3,5 | 627 | 3,25 | 14,5 | 8,45 |
| 4,5 | 715 | 3,21 | 14,5 | 8,45 |
| 5,5 | 358 | 3,21 | 14,5 | 8,45 |
| PROMEDIO | 543,75 | 3,23 | 14,5 | 8,45 |

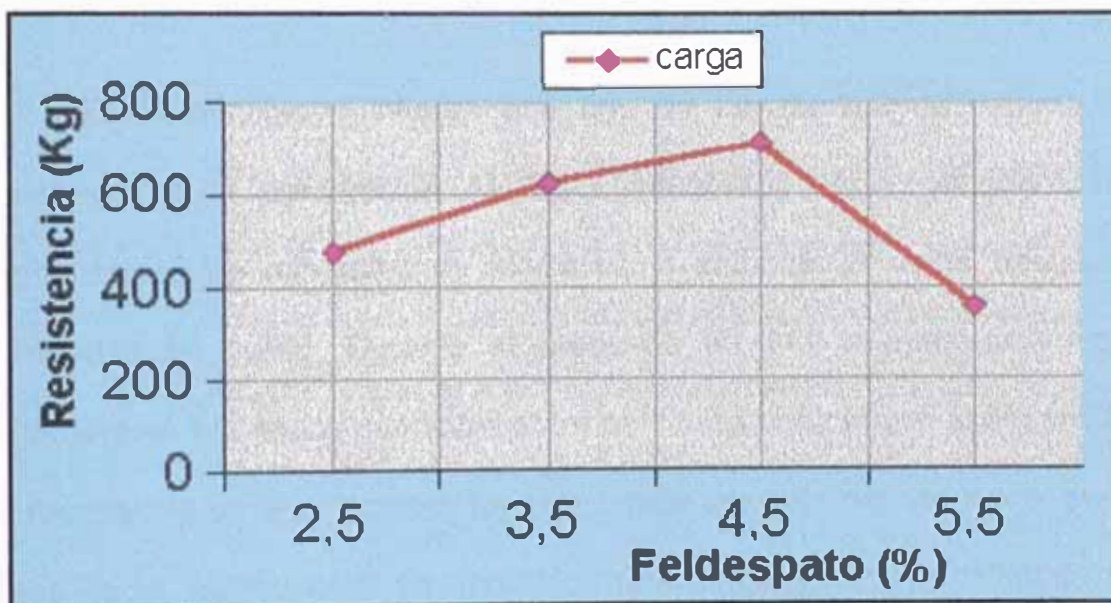


Fig. 4.10 Curva de fractura a diferentes concentraciones de feldespato de briquetas de Fe_2O_3 grado QP.

Entonces, durante la piroconsolidación de los materiales aglomerados la masa fundida humectante, impregna las partículas duras de la carga e interacciona químicamente con estas, lo que origina la consolidación de los aglomerados; así como el exceso de feldespato (en

consecuencia de fayalita) propicia la formación de sustancias vidriosas, las cuales poseen una elevada fragilidad y reducen la resistencia del aglomerado.

La figura 4.11 graficada con datos de la tabla 4.7, muestra curvas de fractura de briquetas de concentrado magnético de Tintaya (material A) y de Marcona (material B) con 1 % de bentonita, comparadas con briquetas hechas de Fe_2O_3 grado QP (material D). La curva de Marcona está por encima de Tintaya y Fe_2O_3 , confirmando la granulometría favorable y la presencia de composición química adecuada de los concentrados de Marcona proporcionando mayor resistencia a la compactación.

Estos resultados infieren que uno de los medios de mejorar la resistencia a la compresión de los aglomerados piroconsolidados de concentrados de minerales de hierro es la elaboración de la briquetas prensadas en verde. Durante el prensado en frío la deformación de soldadura en frío en los contactos entre partículas contribuyen al desarrollo de resistencia en el compacto. La resistencia después del prensado, pero antes de la sinterización se denomina resistencia verde, permitiendo lo siguiente:

- Se alcanza densidades mayores mediante la presión externa, la primera respuesta es el reordenamiento de las partículas, que es ayudado mediante el alisado de superficies de partículas duras.

La resistencia verde desde entrelazamiento mecánico es acrecentada por una forma irregular de partícula.

TABLA 4.7
RESISTENCIA A LA COMPRESION EN FRIO DE BRIQUETAS DE: MARCONA, TINTAYA Y Fe_2O_3 GRADO QP SINTERIZADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

| SINTERIZACION ISOTERMICA (°C) | RESISTENCIA A LA COMPACION EN (Kg _f) | | |
|-------------------------------|--|----------------------|---|
| | TINTAYA (MATERIAL A) | MARCONA (MATERIAL B) | Fe ₂ O ₃ (MATERIAL D) |
| 1160 | 197,5 | 340,0 | 287,5 |
| 1180 | 385,0 | 457,5 | 222,5 |
| 1200 | 510,0 | 810,0 | 245,0 |
| 1240 | 525,0 | 792,5 | 520,0 |

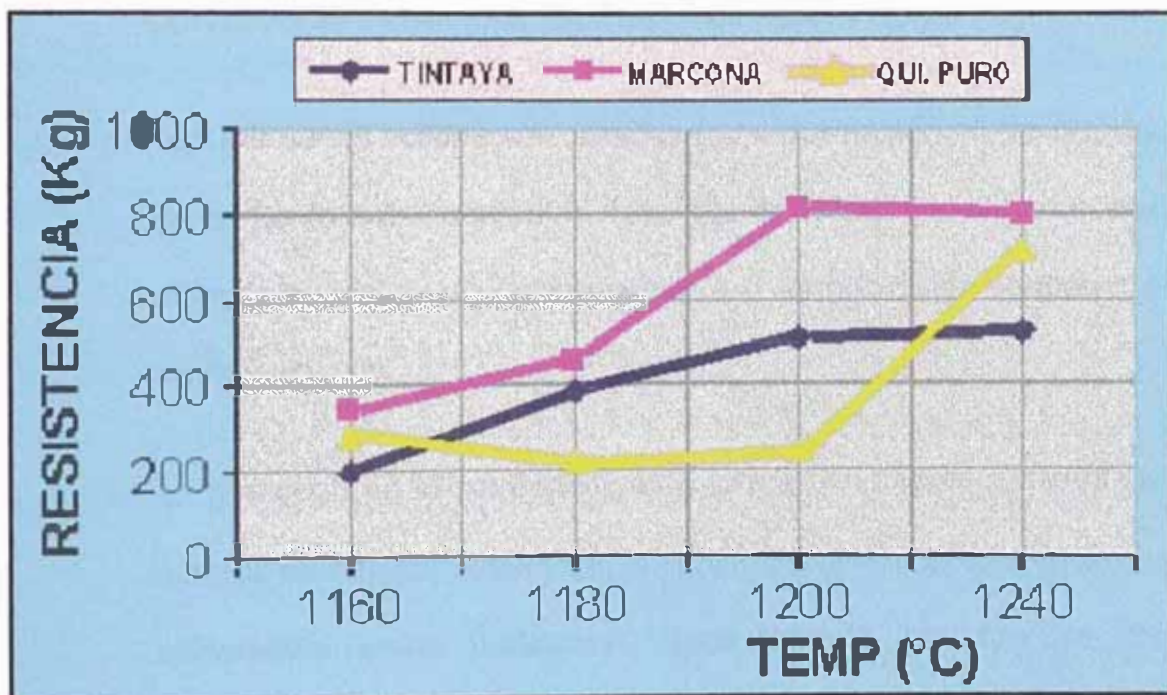


Fig. 4.11 Curvas de fractura en frío de briquetas piroconsolidadas a diferentes temperaturas de sinterización isotérmica durante 40 min.

- El incremento de la presión proporciona mejor relleno y conduce a decreciente porosidad con la formación de nuevos contactos de partícula.

- Los contactos puntuales sufren deformación elástica, y en todos los puntos en el ciclo de compactación una energía elástica residual es almacenada en el compacto verde. Las zonas de contacto entre partículas asumen una apariencia aplanada con un perfil circular.
- A medida que la presión se incrementa, el flujo plástico homogéneo se distribuye desde los contactos y la entera partícula se vuelve endurecida por el trabajo. Los poros grandes son eliminados primero y el número de coordinación de partículas se incrementa para distribuir más la carga.
- Las interfaces sólidas son creadas por deformación en los puntos de contacto entre partículas. Una alta densidad de relleno inicial y limpia superficie de polvo ayudan a la formación de coherencia entre partículas.
- La humedad en el compacto verde forma puentes a través de fuerzas de tensión superficial, lo cual incrementa la resistencia de adherencia entre partículas. Generalmente las fuerzas de aglomeración son más fuertes en los menores contenidos de líquido.
- Con estos antecedentes, las ventajas de las mayores presiones de compactación conducen a mayores tamaños de cuellos netos,

el tamaño de cuello sinterizado determina propiedades tales como resistencia y ductilidad. Al incrementar la presión de compactación se da mejor control dimensional, menor contracción de sinterización, reduce la porosidad mientras se incrementa la población de dislocación en el polvo y mayores propiedades finales. Desdichadamente tales atributos son perjudiciales a la porosidad de los aglomerados de concentrados magnéticos. La porosidad es una importante propiedad de los pélets, relacionados directamente con su reductibilidad. Se considera un valor adecuado para la porosidad de los pélets un valor del 22 a 30 %.

ooo000ooo

CONCLUSIONES

- 1.-** El horno de sinterización industrial debe ser diseñado para aplicar a los pélets verdes ciclos térmicos de piroconsolidación apropiados, con temperaturas de cocción que alcancen de 1240 a 1270 °C y tiempos de residencia en el horno de 20 a 40 minutos, evitando interacciones dañinas en la matriz del aglomerado o pérdidas de calor. En estas condiciones el proceso debe ser aplicado para obtener resultados satisfactorios en la obtención de pélets de alta calidad para reducción directa y para alto horno.

- 2.-** La granulometría del concentrado magnético de Tintaya (material A) no es adecuada para la piroconsolidación en pélets por ser más gruesa en comparación con el concentrado de Marcona (material B). El grado de liberación de la magnetita del material A es baja, sin embargo, en las partículas finas (-325M) el 87 % de magnetita esta

liberada y en consecuencia menor presencia de silicatos, que favorecería la composición química de los pélets quemados.

- 3.-** El proceso de sinterización de concentrados magnéticos, esta limitado por varios factores, en especial por la formación de hematites y su recristalización durante el enfriamiento de los pélets constituyéndose en una matriz homogénea con bloques. En este proceso se evidencia diferentes mecanismos de movilidad atómica y disociaciones de silicatos, carbonatos y combinaciones de FeO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO; con presencia de poros semi-esféricos y cilíndricos irregulares, favorecida por la formación de masa líquida entre las partículas que están en contacto, apareciendo cuellos humectados y cubiertos por la fase líquida.
- 4.-** La resistencia a la compactación en frío de los pélets es controlada por la granulometría, presencia de silicatos, temperatura de sinterización y velocidad de enfriamiento de los pélets cocidos. Para el caso de pélets experimentales sometidos al ciclo térmico experimental de piro consolidación a 1240 °C y 40 minutos de sinterización isotérmica, se obtienen pélets por debajo de los requerimientos de calidad con resistencia a la fractura hasta 85 Kg_f. Esta resistencia esta influenciado directamente por la porosidad y por área real del compacto cocido que resiste la carga. Las briquetas prensadas en verde de concentrados magnéticos

isotérmicamente durante 40 minutos a 1200 °C presentan mayor resistencia a la compresión alcanzando 810 Kg/briqueta.



RECOMENDACIONES

Creación en la UNSAAC en convenio con la UNI y otras Instituciones del INSTITUTO DE INVESTIGACION DEL HIERRO Y ACERO que implemente y ponga en ejecución el PROYECTO INTEGRAL DE INVESTIGACION EN SIDERURGIA para la Macro Región Sur del País implementado con equipos de laboratorio para determinar la totalidad de los parámetros físico-químicos y metalúrgicos bajo normas HyL y Midrex. Como parte de sus actividades correspondientes a la etapa de sinterización de pélets, ejecutar las siguientes investigaciones.

- 1.-** Completar los estudios morfológicos de los concentrados magnéticos de minerales de hierro industriales y experimentales, con la finalidad de determinar la composición de la fase líquida formada, analizar cuantitativamente la presencia de esta fase, el mecanismo y cinética de crecimiento de esta y la influencia a las propiedades metalúrgicas de los pélets (reductibilidad, intervalo de ablandamiento).

- 2.- Realizar un seguimiento a las propiedades químicas, físicas y metalúrgicas a los compuestos sinterizados en función de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$. Mejorando las condiciones del ciclo térmico de piroconsolidación de los pélets. En especial las relacionadas a la formación de sustancias vidriosas.
- 3.- Realizar pruebas de reducción directa con los pélets de los concentrados magnéticos de Tintaya y evaluar su factibilidad en un horno de reducción con gas que simule al reformado de gas natural de Camisea. Para completar adecuadamente estas pruebas efectuar controles de calidad a los pélets piroconsolidados.
- 4.- La faja del Metalotecto de Ferrobamba es depositaria de inmensas cantidades de caliza, en consecuencia, efectuar pruebas experimentales agregando cal hidratada a los concentrados magnéticos de Tintaya durante la peletización y evaluar los índices de aglomeración y fusión de los pélets en el horno de sinterización y reducción respectivamente.
- 5.- A partir de los resultados anteriores, iniciar los estudios de factibilidad de proyecto hierro esponja en forma de pélets para su posterior transformación en acero.

MATERIALES DE REFERENCIA

- [1]** Yoni Jorge Abrigo; I. *METALOGRAFIA Y PROPIEDADES DE LOS METALES INDUSTRIALES*; CONCYTEC, Lima; 1996.
- [2]** Leo alting; *PROCESOS PARA INGENIERIA DE MANUFACTURA*; Ed. Alfaomega, México, 1990.
- [3]** José Apraiz Barreiro; *FABRICACION DE HIERRO, ACEROS Y FUNDICIONES*; Ed. Urmo, S.A., Bilbao – España; 1978.
- [4]** E. Degarmo J. Black y R. Kohser; *MATERIALES AND PROCESSES IN MANUFACTURING*; Macmillan Publishing Company, N.Y.; 1994.
- [5]** Donald R. Askeland; *LA CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES*; Grupo Editorial Iberoamérica, México; 1998.
- [6]** American Society for Metals; *ADVANCES IN POWER TECHNOLOGY*; Ed. G. Y. Chin; New Jersey; 1982.
- [7]** Sydney H. Avner; *INTRODUCCION A LA METALURGIA FISICA*; Ed. McGraw-Hill, México; 1988.
- [8]** Thomas E. Ban; *PARTIAL FUSION METHODS – SINTERING NODULIZING*; Manuscript, California; May 8, 1974.
- [9]** J. Benar, A. Michel J. Philibert y J. Talbot; *METALURGIA GENERAL*; Ed. Hispano Europea; Barcelona-España; 1973.
- [10]** William D. Callister, Jr; *CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES*; Ed. Reverté S.A., Barcelona; 1995.
- [11]** Austin B. Edwards; *THECTURES OF THE ORE MINERALS*; Ed. Brown, Prior, Anderson PTY. LTD, Australia; 1990.

- [12]** EMETINSA; *INVENTARIO DE RESERVAS Y RECURSOS MINERALES DE MINA TINTAYA*; Tintaya-Cusco; 1994.
- [13]** Dana – Hurlbut; *MINERAL DE MINERALOGIA*; Ed. Reverte, S.A. Barcelona; 1995.
- [14]** Doyle, Keyser, Leach, Schrader y Singer; *MATERIALES Y PROCESOS DE MANUFACTURA PARA INGENIERO*; Ed. Prentice Hall, México; 1988.
- [15]** O. Dolistkaya; *INFLUENCIA DE LA GENESIS DEL MINERAL AL REGIMEN DE SINTERIZACION Y CALIDAD DE PELETS BÁSICOS*; Metales N° 5 Moscú; 1992.
- [16]** J. Gonzales, T. Malycheva, H. Sánchez, J. Cuya, *MECANISMOS DE PIROSINTERIZACION DE MINERALES DE FIERRO DE DIFERENTES PROCEDENCIAS*; Ponencia al VII Congreso de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, UNCP, Huancayo; 1997.
- [17]** H.E. Exner and E. Arzt; *SINTERING PROCESSES*; R.W. Cahn and P. Haasen, eds. Physical Metallurgy, Elsevier Science Publishers BV; 1983.
- [18]** Richard H. Greaves; *PRACTICAL MICROSCOPIAL METALLOGRAPHY*; Ed. Chapman & Hall Ltda. Londres; 1966.
- [19]** *THE LIMA HERALD*; (News, Year 1, Number 34), Lima Perú; June 5 – 12, 1998.
- [20]** M. Ipohorski, N.J. Marcone; *MICROANALISIS DISPERSIVO EN ENERGIA EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO*; Instituto de Tecnología; Universidad Nacional de General San Martín; Argentina; 1995.
- [21]** B. Linchevski, a. Sabolevski, A. Kalmenev; *METALURGIA DE METALES FERROSOS*; Ed. Mit, URSS; 1983.
- [22]** F. Paraguay y A. Lopez M; *CURSO MICROSCOPIA ELECTRÓNICA*; UNI, Lima; 1997.
- [23]** *EL PERU MINERO* Publicación Especializada, Lima, Perú; 1995.
- [24]** A.T. Peters; *PRODUCCION SIDERURGICA*; Ed. Limusa, México; 1987.
- [25]** German Randall M; *POWDER METALLURGY SCIENCE*; the Pennsylvania State University, Ed. MPIF, New Jersey; 1997.
- [26]** James F. Shackelford; *CIENCIA DE LOS MATERIALES PARA INGENIEROS*; Ed. Prentice Hall, México; 1992.
- [27]** Shougang Hierro Perú S.A. *REPORTE GEOLOGICO*; Marcona, Perú; 1999.
- [28]** R. R. Slagmaker; *DISEÑO Y ANALISIS DE ELEMENTOS DE MAQUINAS*; Ed. Limusa-Wiley S.A., México; 1969.

- [29]** William F. Smith; *FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES*; Ed. McGraw-Hill, México; 1993.
- [30]** Song y Wadsworth; *CINETICA DE LOS PROCESOS DE LA METALURGIA EXTRACTIVA*; Ed. Trillas, México; 1986.
- [31]** Cesare Tersano; *METALURGIA MECANICA*; Pontificia Universidad Católica del Perú, 1995.
- [32]** F. Thümmeler y W. Thomma; *EL PROCESO DE SINTERIZACION*; 1967.
- [33]** Flinn Trojan; *MATERIALES DE INGENIERIA Y SUS APLICACIONES*; Ed. McGraw-Hill, México; 1994.
- [34]** UNSAAC, *OBTENCION DEL CONCENTRADO MAGNETICO DE TINTAYA Y DE LOS MINERALES DE HIERRO A PARTIR DE LOS RELAVES DE TINTAYA Y DE LOS MINERALES DE HIERRO DE LA FRANJA METALOTECTO DE FERROBAMBA*; Convenio UNSAAC-TINTAYA, Cusco, Perú; 1995.
- [35]** Berta Valdez de la Torre; *CERAMICA Y REFRACTORIOS*; CONCYTEC, Lima, Perú; 1994.
- [36]** Van Vlack; *MATERIALES PARA INGENIERIA*; Ed. CECOSA, México, 1980.
- [37]** V. G. Voskoboinikov, V.a. Kudrin, A.M. Yakushev; *METALURGIA GENERAL*; Ed. MIR, Moscú; 1982.
- [38]** C. E. Wicks and F. E. Block; *TERMODYNAMIC PROPERTIES OF 65 ELEMENTS – THEIR OXIDES, HALIDES, CARBIDES*; Albany Metallurgy Research Center, December 1961.

