



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

“ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO DE
REFRACTARIOS UTILIZADOS EN LA ZONA DE TOBERAS DE
REACTORES DE FUSIÓN EN BAÑO DE CONCENTRADOS DE
COBRE”

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA

CLAUDIO ESTEBAN PIZARRO RETAMAL

PROFESOR GUÍA:

LEANDRO VOISIN ARAVENA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

MELANIE COLET LAGRILLE

JULIO OSSANDON GONZÁLES

HECTOR HENAO ZAPATA

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE POR FECHA PROFESOR GUÍA : Magíster en Ciencias de la Ingeniería, mención Metalurgia Extractiva
: Claudio Pizarro Retamal
: Mayo 2020
: Leandro Voisin Aravena

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO DE REFRACTARIOS UTILIZADOS EN LA ZONA DE TOBERAS DE REACTORES DE FUSIÓN EN BAÑO DE CONCENTRADOS DE COBRE

A pesar de las mejoras y avances en las fundiciones de concentrados de cobre en términos de productividad, seguridad y sustentabilidad, aún persisten problemas que afectan su negocio. Dentro de estos problemas, los materiales refractarios utilizados en sus hornos han cobrado vital importancia, tanto por su efecto en los costos, su disponibilidad y sustentabilidad ambiental. Por otro lado, una de las tecnologías chilenas para la fusión de concentrados de Cu es el horno Convertidor Teniente (CT), el cual tiene como principal parámetro para el término de campaña el desgaste del material refractario de la zona de soplado. En este escenario, cualquier mejora o modificación que se desarrolle en el material refractario, impactara positivamente en el desempeño de la operación.

La presente tesis de magister tuvo como objetivo evaluar tipos de refractarios factibles de utilizar en la zona de soplado del CT. Estos materiales fueron probados en condiciones relevantes de reactividad, temperatura y atmosfera, obteniéndose como resultado el efecto de las fases fundidas (metal blanco y escoria) en 12 tipos de refractarios, agrupados en refractarios base MgO, SiC, Al₂O₃ y finalmente MgO-Cr₂O₃, que son los actualmente utilizados en los hornos.

Las principales conclusiones de este estudio fueron:

- Refractarios bases SiC, presentan baja reacción con el metal blanco. Sin embargo, estos refractarios presentaron una zona de reacción con la escoria 3 veces mayor que los refractarios de MgO-Cr₂O₃ (0.5 mm) y Al₂O₃-Cr₂O₃ (0.7 mm).
- Los refractarios de Al₂O₃ presentaron en promedio 4 % más de zona de reacción que los refractarios de MgO-Cr₂O₃.
- Un contenido de Cr₂O₃ entre 24.8-25.3 % y una densidad aparente >3310 Kg/m³ disminuye la infiltración de la fase oxidada en refractarios MgO-Cr₂O₃.
- Refractarios de MgO-Cr₂O₃ y Al₂O₃-Cr₂O₃ son recomendables de utilizar en la línea de soplado del CT, donde coexistencia fases sulfuradas y oxidadas.
- Refractarios SiC son recomendables de utilizar en zonas del reactor en que predominen fases sulfuradas.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE REFRACTORIES BEHAVIOR USED IN THE BLOWING ZONE OF THE BATH SMELTING REACTORS IN COPPER CONCENTRATE

Despite improvements and advances in copper concentrate smelters in terms of productivity, safety and sustainability, some issues persist which affect this business. Among these problems, the refractory materials used in their furnaces have become vitally relevant for their effect on costs, their availability and environmental sustainability. On the other hand, one of the Chilean technologies for the fusion of Cu concentrates is the Teniente Converter furnace (CT), whose main parameter for the maintenance is the wear of the refractory material from the blowing zone. In this scenario, any improvement or modification that takes place in the refractory material will positively impact the performance of the operation.

The main aim of this experimental study was to evaluate types of refractories feasible to use in the CT blowing zone. These materials were tested under relevant conditions of temperature and atmosphere, obtaining as a result the effect of the molten phases (matte and slag) in 12 kind of refractories, grouped into base refractories MgO, SiC, Al₂O₃ and finally MgO-Cr₂O₃, which are currently used in these type of furnaces.

The main conclusions of this study were:

- SiC base refractories show low reaction with the matte. However, these refractories had a reaction zone with the slag 3 times greater than the MgO-Cr₂O₃ (0.5 mm) and Al₂O₃-Cr₂O₃ (0.7 mm) refractories.
- The Al₂O₃ refractories had an average 4% more reaction zone than MgO-Cr₂O₃ refractories.
- The Al₂O₃ and MgO-Cr₂O₃ refractories with 9% and 24% of chromite respectively show decreased reaction with the matte.
- The MgO-Cr₂O₃ and Al₂O₃-Cr₂O₃ refractories are recommended to be used in the CT blowing zone, where coexist matte and slag.
- SiC refractories are recommended to be used in areas of the reactor where sulfurized phases predominate.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	iii
INDICE DE FIGURAS	v
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Presentación del tema.....	1
1.2 Mercado	3
1.3 Consumo nacional.....	6
2 OBJETIVOS.....	8
2.1 Definición del problema.....	8
2.2 Objetivo general	8
2.3 Objetivos específicos	8
3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Tecnología de fusión CT	10
3.1.1 Mata.....	14
3.1.2 Escorias.....	18
3.1.3 Refractarios	22
3.2 Refractarios.....	27
3.2.1 Elaboración.....	27
3.2.2 Propiedades ladrillos refractarios.....	36
3.2.3 Sistemas binarios de interés.....	38
3.2.4 Sistemas ternarios de interés	45
3.3 Mecanismos de desgaste.....	50
3.3.1 Degradación Química	50
3.3.2 Degradación térmica.....	54
3.3.3 Desgaste mecánico	57
3.4 Tipos de experimentos de laboratorio	58
3.4.1 Ensayo de inmersión o “finger test”	58
3.4.2 Ensayo de crisol o “cup test”	59
3.4.3 Ensayo de gota o “sessile drop test”.....	61
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	62
4.1 Selección de materiales nuevos.....	63
4.1.1 Propuestas de ladrillos refractarios.....	64
4.1.2 Propuestas de configuración para el CT.....	65

4.1.3	Selección de materiales para pruebas.....	68
4.2	Descripción de materiales y equipos.....	69
4.2.1	Equipos.....	69
4.2.2	Materiales	69
4.2.3	Composición metal blanco y escoria	69
4.3	Arreglo experimental	69
4.3.1	Control de atmosfera	71
4.3.2	Duración de la prueba	72
4.3.3	Montaje en briquetas	72
4.3.4	Desbaste y pulido	72
4.3.5	Análisis SEM/EDS	73
4.4	Procedimiento refractario actual.....	74
5	RESULTADOS	75
5.1	Refractario actual	75
5.2	Pruebas de desgaste dinámico con metal blanco	81
5.2.1	Refractarios MgO.....	81
5.2.2	Refractarios Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	87
5.2.3	Refractarios SiC.....	95
5.2.4	Refractarios MgO-Cr ₂ O ₃	100
5.3	Pruebas de degradación dinámica con escoria.....	115
5.3.1	Refractarios SiC	115
5.3.2	Refractario Al ₂ O ₃	116
5.3.3	Refractarios MgO-Cr ₂ O ₃	118
6	ANÁLISIS DE RESULTADOS	120
6.1	Desgaste químico de refractario actual.....	120
6.1.1	Causas operacionales	120
6.1.2	Causas químicas	123
6.2	Desgaste químico de nuevos materiales.....	129
6.2.1	Refractarios MgO.....	129
6.2.2	Refractarios Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	135
6.2.3	Refractarios SiC.....	142
6.2.4	Refractarios MgO-Cr ₂ O ₃	146
6.2.5	Infiltración de refractarios	152
6.3	Propuesta de mampostería refractaria	155
7	CONCLUSIONES	156

7.1	Mecanismos de desgaste del refractario actual	156
7.2	Materiales factibles de utilizar en el reactor Convertidor Teniente.	157
7.2.1	Refractarios MgO.....	157
7.2.2	Refractarios Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	158
7.2.3	Refractarios de SIC	158
7.2.4	Refractarios MgO-Cr ₂ O ₃	158
8	RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS.....	159
9	BIBLIOGRAFIA.....	160

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura del presente trabajo	2
Figura 2.	Demanda porcentual de material refractario por industria.....	3
Figura 3.	Consumo de refractarios fabricados a partir de magnesita por región	4
Figura 4.	Consumos específicos de refractarios. (Goni <i>et al.</i> , 2006).....	6
Figura 5.	Costos anuales (MUS\$/año) para el consumo de refractarios	6
Figura 6	Diagrama del proceso de obtención de cobre metálico a partir de minerales sulfurados que lo contienen.....	9
Figura 7	Esquema General del Convertidor Teniente	12
Figura 8.	Vista del Convertidor Teniente (CT).....	13
Figura 9	Diagrama de fases del sistema Cu-S-Fe, 1250 °C.....	14
Figura 10.	Diagrama binario Cu ₂ S-FeS.....	15
Figura 11.	Valores operacionales de Cu, Fe y S en el metal blanco	16
Figura 12.	Valores operacionales de Cu, Fe, S y SiO ₂ en el concentrado	17
Figura 13	Diagrama de fases SiO ₂ - CaO - "FeO" (Hidayat, Hayes and Jak, 2012).....	19
Figura 14	Efecto de la razón Fe/SiO ₂ en la escoria ferro-silíceo a pO ₂ 10 ⁻⁶ atm.....	20
Figura 15.	Valores operacionales de Cu, Fe, SiO ₂ y Fe ₃ O ₄ en la escoria	21
Figura 16.	Valor operacional de razón Fe/SiO ₂ en la escoria.....	21
Figura 17.	Principales solicitaciones de un CT.....	22
Figura 18.	Imágenes SEM ladrillo refractario nuevo usado en el CT.	24
Figura 19.	Imágenes SEM ladrillo refractario, aumento (a)500X, (b) 1000X	25
Figura 20.	Desgaste refractario CT1 (Fundición Caletones) zona de toberas.....	26
Figura 21	Desgaste refractario CT2 (Fundición Caletones) zona de toberas.....	26
Figura 22.	Diagrama de empaquetamiento (Westman and Hugill, 1930).....	30
Figura 23.	Curva de velocidad intrínseca de secado y la contracción del material (Perez, 2019).	31
Figura 24.	Ejemplo de curva de calentamiento de refractario en un horno pirometalúrgico. Se señalan las etapas que conforman dicha curva. (Slovikovskii and Gulyaeva, 2015).	33
Figura 25.	Diagrama de flujo para fabricación de ladrillos (Taschler, 2004a).....	35
Figura 26	Diagrama de fases binario, sistema MgO-Cr ₂ O ₃ (Muan and Osborn, 1965). ...	39
Figura 27	Diagrama binario, MgO-Fe ₂ O ₃ (Phillips, Bert, Somiya, Shigeyuki, Muan, 1961) .	40

Figura 28. Diagrama de fases binario, sistema MgO-SiO ₂ . (Wu <i>et al.</i> , 1993).....	41
Figura 29. Diagrama de fases binario, sistema MgO-Al ₂ O ₃ (Muan and Osborn, 1965)..	41
Figura 30. Diagrama de fases binario, sistema MgO-CaO (W.J.M. van der Kemp, J.G. Blok, P.R. van der Linde, H.A.J. Oonk, 1994).	42
Figura 31. Diagrama de fases binario, sistema Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ (Maun and Somiya, 1988)(Kulkarni, 2019).....	43
Figura 32. Diagrama de fases binario, sistema Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ (Muan and Osborn, 1965).	43
Figura 33. Diagrama de fases binario sistema Cr ₂ O ₃ -CaO(Kaiser, Sommer and Woermann, 1992).....	44
Figura 34. Diagrama de fases binario, sistema Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (Muan and Osborn, 1965) .	45
Figura 35. Diagrama sistema MgO-Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ , 1300°C (Smothers, 1968).....	46
Figura 36. Diagrama de fases MgO-Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ (Keith, 1954)	47
Figura 37. Diagrama MgO-Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ , Zoom del punto eutéctico ternario	47
Figura 38. Diagrama de fases Cr ₂ O ₃ -MgO-Al ₂ O ₃ (Muan and Osborn, 1965).	48
Figura 39. Diagrama de fase, sistema MgO-CaO-Cr ₂ O ₃ , FactSage 7.1.....	49
Figura 40 Mecanismos de degradación del ladrillo refractario	50
Figura 41. Diagrama binario Mg ₂ SiO ₄ – Fe ₂ SiO ₄	51
Figura 42 Diagrama de fases ternario isotérmico a 1300°C, sistema FeO-Fe ₂ O ₃ -MgO.	52
Figura 43. Diagrama de estabilidad Mg-Si-S-O a 1250[°C], FactSage 7.1.....	53
Figura 44. (a) Perfil térmico del revestimiento refractario de un convertidor PS, temperaturas presentadas en [K] (Goñi, 2004). (b) Perfil térmico del refractario alrededor de la tobera de soplado en un CT (San Martín <i>et al.</i> , 2006).....	55
Figura 45. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado en función de la porosidad	56
Figura 46. Evolución de la temperatura promedio del metal blanco en el CT	56
Figura 47. Ensayos de inmersión. (a) Ensayo de inmersión estático, (b) Muestra de ensayo de inmersión estático(Petkov <i>et al.</i> , 2007), (c)Ensayo de inmersión dinámico , (d) Muestra de ensayo de inmersión dinámico (Malfliet, Lotfian, <i>et al.</i> , 2014)	59
Figura 48. Tipos de ensayo de crisol. (a.1) Ensayo de crisol estático, (a.1) Muestra de ensayo cup test (Vadász and Medved, 2015), (b.1) Ensayo de horno de inducción, (b.2) Muestra de ensayo de inducción, (c.1) Ensayo rotatorio, (c.2) Realización de ensayo rotatorio (Gregurek <i>et al.</i> , 2017)	60
Figura 49. Ensayo de gota	61
Figura 50. Esquema de pruebas y selección de materiales refractarios	62
Figura 51. Ingreso en ventas de principales empresas productoras de refractarios (RHI, 2017).....	63
Figura 52 Identificación de refractarios según su composición base	68
Figura 54 Arreglo experimental. Se observa a la izquierda el sistema de rotación de la probeta al interior del crisol por medio de la barra.	70
Figura 55. Esquema del arreglo experimental (izquierda). Porta probeta soportada por barra concéntrica con crisol (derecha).	71
Figura 56. Tren de gases del arreglo experimental	71
Figura 57 (a) Probeta obtenida después de la prueba y (b) muestra montada en una briqueta de resina.....	72
Figura 53 Muestra de ladrillo con uso zona de toberas.....	74
Figura 53 Briquetas de refractario con uso	74
Figura 53 Microscopio SEM/EDS.....	74
Figura 58 Sección de ladrillo refractario de la zona de toberas del CT. (a) superficie de contacto con el siguiente ladrillo. (b) corte transversal del ladrillo.....	75

Figura 59 Microscopia 1, material adherido a la cara caliente del refractario	76
Figura 60 Microscopia 2, material adherido a la cara caliente del refractario	77
Figura 61 Microscopia 3, interacción material adherido a la cara caliente con el refractario	78
Figura 62 Microscopia 4, Fases alteradas e infiltración en el ladrillo refractario	79
Figura 63 Microscopia 4, Fases no alteradas del ladrillo refractario utilizado	80
Figura 64. Muestra M1	81
Figura 65. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior de la probeta de prueba M1 posterior ensayo de desgaste.	81
Figura 66. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M1 posterior ensayo de desgaste.	82
Figura 67. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	83
Figura 68. Muestra M2	84
Figura 69. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M2 posterior ensayo de desgaste.	84
Figura 70. Imagen BEI de la muestra M2 en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.	84
Figura 71. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	86
Figura 72. Muestra M3	87
Figura 73. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M3 posterior ensayo de desgaste.	87
Figura 74. Backscattering sobre la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal Blanco a 1300°C	88
Figura 75. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	89
Figura 76. Muestra M4.	90
Figura 77. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M4 posterior ensayo de desgaste.	90
Figura 78. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M3 posterior ensayo de desgaste.	91
Figura 79. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	92
Figura 80. Muestra M5.	93
Figura 81. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior	93
Figura 82. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.	94
Figura 83. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	94
Figura 84. Muestra M6	95
Figura 85. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.	95
Figura 86. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M6 posterior ensayo de desgaste.	96
Figura 87. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	96
Figura 88. Muestra M7	97
Figura 89. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.	97
Figura 90. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.	98
Figura 91. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	99
Figura 92. Muestra M8	100
Figura 93. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M8 posterior ensayo de desgaste.	100

Figura 94. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M8 posterior ensayo de desgaste.	101
Figura 95. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	102
Figura 96. Muestra M9	103
Figura 97. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.	103
Figura 98. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M9 posterior ensayo de desgaste.	104
Figura 99. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	105
Figura 100. Muestra M10	106
Figura 101. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M9 posterior ensayo de desgaste.	106
Figura 102. Imagen BEI refractario M10.	107
Figura 103. Detalle de fases presentes en la zona de interacción	107
Figura 104. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	108
Figura 105. Muestra M11	109
Figura 106. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M11 posterior ensayo de desgaste.	109
Figura 107. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M11 posterior ensayo de desgaste.	110
Figura 108. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	111
Figura 109. Muestra M12	112
Figura 110. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M12 posterior ensayo de desgaste.	112
Figura 111. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M12 posterior ensayo de desgaste.	113
Figura 112. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.	114
Figura 113. Microscopia refractario SiC	115
Figura 114. Microscopia refractario SiC	115
Figura 115. Microscopia refractario Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	116
Figura 116. Detalle microscopia refractario Al ₂ O ₃	117
Figura 117. Microscopia refractario MgO-Cr ₂ O ₃	118
Figura 118. Detalle microscopia refractario MgO-Cr ₂ O ₃	118
Figura 119 Velocidad de desgaste promedio de refractarios zona de toberas	120
Figura 120 Desgaste de refractarios por grupo de toberas	121
Figura 121 Desgaste de toberas por zona (junio 2018)	121
Figura 122 Velocidad de desgaste de refractarios por grupo de toberas	122
Figura 123 Simulación fluidodinámica zona de agitación en el CT	123
Figura 124 Material adherido a la cara caliente del refractario usado, Tabla 17	123
Figura 125. O ₂ requerido y PO ₂ para conversión de 100 g de metal blanco (MB, 72%p de Cu) a 1250°C.	124
Figura 126 Binario Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	125
Figura 127 Temperatura del gas dentro de la burbuja hasta su desprendimiento, 0.21 segundo, (Rosales, 2013),	125
Figura 128 Recubrimiento de magnetita para un PO ₂ de 10 ⁻⁵ atm y 1300°C (González, Caley and Drew, 2005)	126
Figura 129. Microscopia de refractario zona de toberas utilizado en CT.	127
Figura 130. Ternario MgO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ (Smothers, 1968)	128

Figura 131. Diagrama de fase pseudobinario del sistema MgO-CuO en aire. r: fase de periclasa cúbica; G _A : Guggenita A, Cu ₂ MgO ₃ , fase ortorrómbica; G _B : Guggenita B, Cu ₂ MgO ₃ , fase ortorrómbica; \diamond region de una sola fase; * indica región de fase mixta.	129
Figura 132. Zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C para refractario M1 y M2 alta magnesia.	130
Figura 133. Distribución cualitativa de Cu, Fe y S en refractario M1.	130
Figura 134. Resultado de pruebas de ángulo de mojabilidad en refractario MgO realizadas por N. Palma, (Nelson Palma, 2019).	131
Figura 135. Distribución cualitativa de Cu, Fe y S en refractario M2.	131
Figura 136 Diagrama de fases binario, sistema MgO-Fe ₂ O ₃ .	132
Figura 137. Ángulo de contacto vs tiempo durante un aumento de temperatura a 1230 C para Cu ₂ S puro en MgO. (Parra, Voytovych and Eustathopoulos, 2007)	132
Figura 138. Especies en equilibrio a PO ₂ 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁶ atm para la mezcla de un refractario de MgO y mata a 1250°C.	134
Figura 139. Imagen zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C para refractario alta alúmina M3, M4 y M5.	135
Figura 140 Diagrama de fases de a) CuO-Al ₂ O ₃ y Cu ₂ O-Al ₂ O ₃ (S. K. Misra and A. C. D. Chaklader, 1963), b) Diagrama de fases FeO-Al ₂ O ₃ .	136
Figura 141 Mapeo SEM de muestra M1, M2 y M3	137
Figura 142 Ternario Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	138
Figura 143 Ternario Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ a 1500°C (Kulkarni, 2019)	138
Figura 144 Composición de fases encontradas en las pruebas de corrosión con escoria (Muan, 1957)	139
Figura 145. Detalle de especies en equilibrio a PO ₂ 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁶ atm para la mezcla de un refractario de Al ₂ O ₃ y mata de a 1250°C.	140
Figura 146. Detalle de especies en equilibrio a PO ₂ 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁶ atm para la mezcla de un refractario de Al ₂ O ₃ y mata de a 1250°C.	141
Figura 147. Resultados de microscopia de refractarios SiC.	142
Figura 148. Especies en equilibrio a PO ₂ 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁶ atm para la mezcla de un refractario de SiC y mata de a 1300°C.	143
Figura 149. Especies en equilibrio a PO ₂ 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁶ atm para la mezcla de un refractario de SiC y metal de a 1300°C.	144
Figura 150. Corte transversal de probetas de refractarios SiC.	144
Figura 151. Simulación FactSage para el comportamiento del refractario SiC en contacto con escoria etapa de fusión.	145
Figura 152. Simulación del cambio de PO ₂ , en la mezcla escoria-refractario SiC.	145
Figura 153. Corte transversal de probetas de refractarios magnesia cromita	147
Figura 156. Diagrama de fases Cu ₂ O Fe ₂ O ₃ SiO ₂ para contenidos de MgO de 3%. ...	147
Figura 157. Mapeo SEM refractario M8	148
Figura 155. Ternario Fe ₂ O ₃ -MgO-Cr ₂ O ₃ (Smothers, 1968).	148
Figura 159. Efecto de la PO ₂ en la reacción del metal blanco (72%p de Cu), con el refractario MgO-Cr ₂ O ₃ , a 1250°C.	149
Figura 160. Efecto de la presión de soplado en la penetración y ascensión de la columna de aire de soplado en el baño.	150
Figura 161. Simulación FactSage para el comportamiento del refractario MgO-Cr ₂ O ₃ en contacto con escoria de fusión a 1300°C.	151

Figura 156. Simulación de especies en equilibrio para la mezcla de un refractario de MgO-Cr ₂ O ₃ y mata a 1250°C.....	151
Figura 157. Detalle de simulación de especies en equilibrio para la mezcla de un refractario de MgO-Cr ₂ O ₃ y mata a 1250°C.....	152
Figura 162. Infiltración en función del tipos de ladrillo.....	154

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Consumos de refractarios por segmento y consumos específicos (Routschka and Wuthnow, 2012).....	4
Tabla 2. Valor Comparativo de diferentes refractarios en Alemania, año 2010 (Barthel and Routschka, 2012).	5
Tabla 3. Reacciones químicas en un CT.....	11
Tabla 4. Parámetros y Características del Convertidor Teniente (CT).....	12
Tabla 5. Solicitaciones por zona en el CT.....	22
Tabla 6. Diferentes ladrillos magnesia-cromita usados en líneas de toberas.....	23
Tabla 7 Composición química ladrillo refractario %p/p (RHI, 2016).	24
Tabla 8 Composición química de las fases presentes en el ladrillo refractario sin atacar.	24
Tabla 9 Minerales base y combinaciones para la elaboración de ladrillos refractarios ..	27
Tabla 10 Respuesta de empresas a solicitud de propuesta y materiales para prueba ...	63
Tabla 11 Materiales propuestos por proveedores y sus propiedades	64
Tabla 12 Materiales propuestos por Refratechnik.....	65
Tabla 13. Materiales propuestos por Refraline.....	66
Tabla 14. Materiales propuestos por Verne-Krosaki	67
Tabla 15. Identificación y agrupación de refractarios ensayados según su composición base.	68
Tabla 16 Análisis EDS-SEM promedio para una muestra de Metal blanco y Escoria. ...	69
Tabla 17 Resultados microscopia 1, ladrillo refractario utilizado	76
Tabla 18 Resultados microscopia 2, ladrillo refractario utilizado.....	77
Tabla 19 Resultados microscopia 3, ladrillo refractario utilizado.....	78
Tabla 20 Resultados microscopia 4 a ladrillo refractario utilizado.....	79
Tabla 21 Resultados microscopia 5 a ladrillo refractario utilizado.....	80
Tabla 22. Composición elemental EDS de las fases definidas en la Figura 65.....	82
Tabla 23. Composición elemental EDS refractario M2.....	85
Tabla 24. Composición elemental EDS refractario M3.....	88
Tabla 25. Composición elemental EDS refractario M4.....	91
Tabla 26. Composición elemental EDS refractario M5.....	94
Tabla 27. Composición elemental EDS refractario M6.....	96
Tabla 28. Composición elemental EDS refractario M7.....	98
Tabla 30. Composición elemental EDS refractario M8.....	101
Tabla 32. Composición elemental EDS refractario M9.....	104
Tabla 34. Composición elemental EDS refractario M10.....	107
Tabla 35. Composición elemental EDS refractario M10.....	108
Tabla 37. Composición elemental EDS refractario M11.....	110
Tabla 39. Composición elemental EDS refractario M12.....	113
Tabla 40. Composición elemental EDS refractario SiC atacado con escoria	116

Tabla 41. Composición elemental EDS refractario de Al_2O_3 atacado por escoria	117
Tabla 42. Composición elemental EDS refractario $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ atacado por escoria....	119
Tabla 43 Propiedades refractarios alta MgO	129
Tabla 44 Propiedades refractarios alta Al_2O_3	135
Tabla 45 Propiedades refractarios SiC	142
Tabla 46 Propiedades refractarios $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$	146
Tabla 47. Resultados de infiltración pruebas de desgaste dinámico con MB.....	153

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación del tema

A pesar de las mejoras y avances en las fundiciones de concentrados de cobre en la actualidad¹, aún persisten problemas que afectan tanto la productividad como la disponibilidad de los hornos de fundición (Ramírez, 2019)(Correa, 2016). Dentro de estos problemas, uno que ha cobrado importancia en los últimos años es la vida útil y calidad de los materiales refractarios utilizados en los hornos, tanto por el efecto en los costos, en la productividad y la sustentabilidad ambiental (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014)(RHI Magnesita, 2019).

Los materiales refractarios cerámicos son aquellos capaces de resistir elevadas temperaturas ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$)² manteniendo su estabilidad volumétrica, frente a gradientes térmicos, esfuerzos mecánicos y sollicitaciones químicas durante un tiempo determinado. Desde un punto de vista microestructural, estos materiales son sólidos policristalinos (con alguna proporción de amorfos), polifásicos con multicomponentes que poseen defectos como poros, cavidades, granos y fisuras entre otras características. Finalmente, desde la perspectiva química, son óxidos inorgánicos que pueden ser combinados con otros de su especie y/o subproductos de carbono (Sarkar, 2017).

Los materiales refractarios (disponibles en diversos formatos y calidades) requieren ser usados en todos los procesos fisicoquímicos desarrollados a temperaturas mayores a 500°C , en los cuales, utilizar aleaciones metálicas como contenedores de líquidos, gases o sólidos no es factible. Por tal razón, los materiales refractarios son utilizados para revestir hornos, reactores, equipos y componentes para la contención o para el traspaso de metales y/o aleaciones fundidas, en la producción de cementos y piezas cerámica, vidrios, refinación de hidrocarburos e incineradores, entre otros (Inoriza, 2003).

Dado lo anterior, los materiales refractarios tienen una importancia estratégica, tanto para los procesos actuales como para la proyección tecnológica futura en las áreas de la siderurgia, metalurgia no ferrosa, producción de cerámica, vidrio y cementos, las cuales, son altamente demandante de estos materiales, por lo tanto, cualquier innovación en sus características y propiedades o mejora en su desempeño redundará en un beneficio económico para el consumidor, sobre todo si estas se orientan a prolongar el ciclo de vida de estos materiales.

El presente trabajo aborda la problemática de la vida útil de los materiales refractarios utilizados en las fundiciones de cobre, específicamente en la tecnología denominada Convertidor Teniente (CT) en la cual los concentrados sulfurados de cobre son inyectados de manera neumática a través de toberas para su fusión bajo baño. Producto

¹ Uso intensivo de oxígeno, procesos altamente eficientes y sustentables ambientalmente

² Estos materiales no poseen una temperatura o punto de fusión específico y como criterio de regulación de actividades comerciales y mineras de materias primas usadas en la confección de refractarios según la norma ISO R836 y R528, se definen como refractarios aquellos materiales cerámicos que poseen refractariedad a temperaturas sobre 1.500°C .

de este proceso, el ladrillo refractario ubicado en la zona más cercana a las toberas de inyección es el que presenta mayor desgaste debido a efectos térmicos, químicos y mecánicos limitando su vida útil. La velocidad de desgaste de los refractarios fluctúa entre los 0.25 y 0.8 cm/d, por lo que esta zona debe ser reparada cada 6 meses aproximadamente, ocupándose en la reparación 4 días a un costo de US\$ 35.000, mientras que la reparación general (cambio de refractarios a todo el reactor) se realiza cada 12 meses³, ocupándose 19 días y a un costo de US\$ 836.000.

Dado lo anterior, una mejora en el desempeño en el material refractario Para determinar el material refractario más afín a la optimización del proceso de fusión de concentrados de cobre con la tecnología de Convertidor Teniente, se realizaron pruebas experimentales a escala de laboratorio en condiciones similares a las del proceso industrial a diversos materiales refractarios. Lo anterior, permitió evaluar comparativamente sus calidades y desempeño. La Figura 1, presenta la organización y los alcances que tuvo este trabajo.

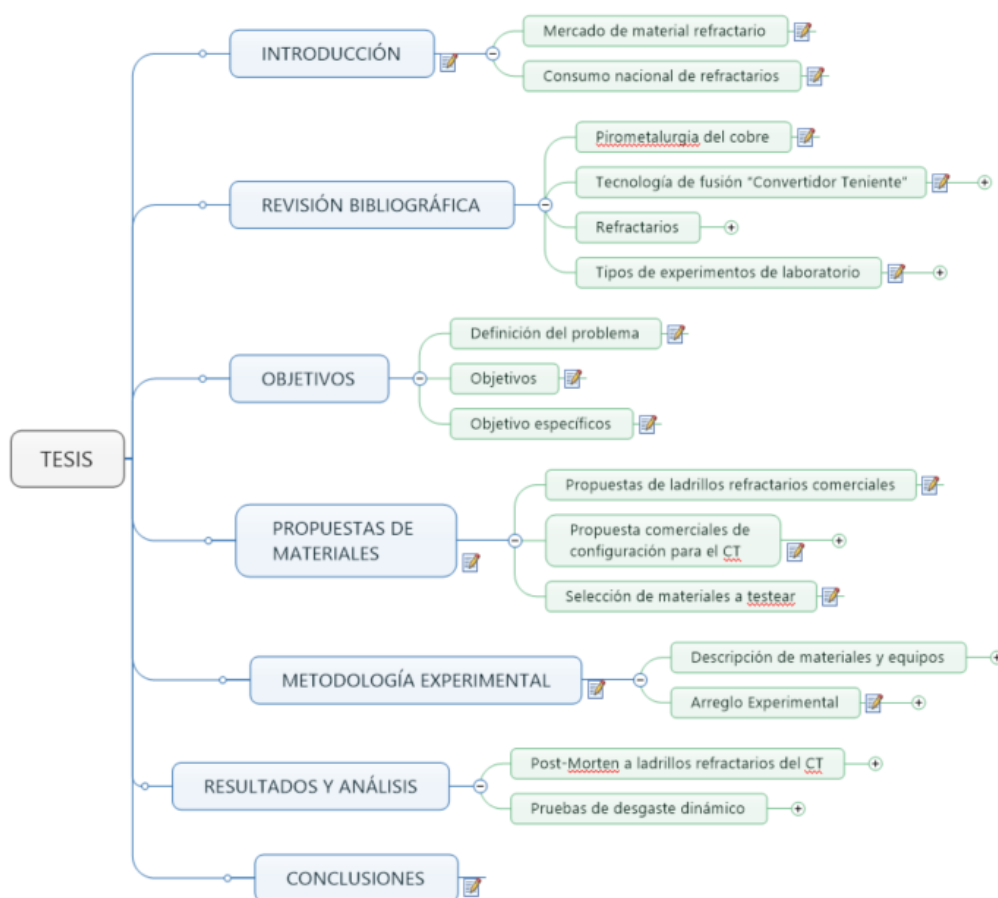


Figura 1. Estructura del presente trabajo

³ Información interna entregada por la fundición Chuquicamata

1.2 Mercado

La venta global de refractarios⁴ en el año 2017 fue de 30.674 Kt y se proyecta para el año 2026 un volumen de ventas de 43.677 Kt equivalente a US \$ 41.103 millones, sustentado en gran medida por el incremento en la demanda de los países asiáticos, como China, Japón, India y Corea, así como por la ASEAN (Asociación de Naciones del Sureste Asiático) (Persistence Market Research, 2018). Dicha demanda se ve impulsada por el aumento de las inversiones de capital en la creación de proyectos a gran escala en los sectores de infraestructura, acero, minería (que afecta a la metalurgia) y cemento, sumado al posterior desarrollo de la red de distribución y ventas de refractarios en la región.

Adicionalmente, se proyectan grandes inversiones en la industria del vidrio, lo que impactara positivamente aún más la demanda de refractarios a el período (Persistence Market Research, 2018).

Respecto a la demanda global de refractarios, el mayor consumidor es la industria siderúrgica con un 60-75 % de la participación, el restante 25-40 % se distribuye entre las industrias; del cemento (~12%), metalurgia no-ferrosa (~4.5%), química (~3%), vidrio (~2%), cerámica (~2%), y Otros (Sarkar, 2017), (Leader and Technology, 2015).

La Figura 2 resume participaciones y volúmenes referidos a la demanda de refractarios por industria el año 2018.

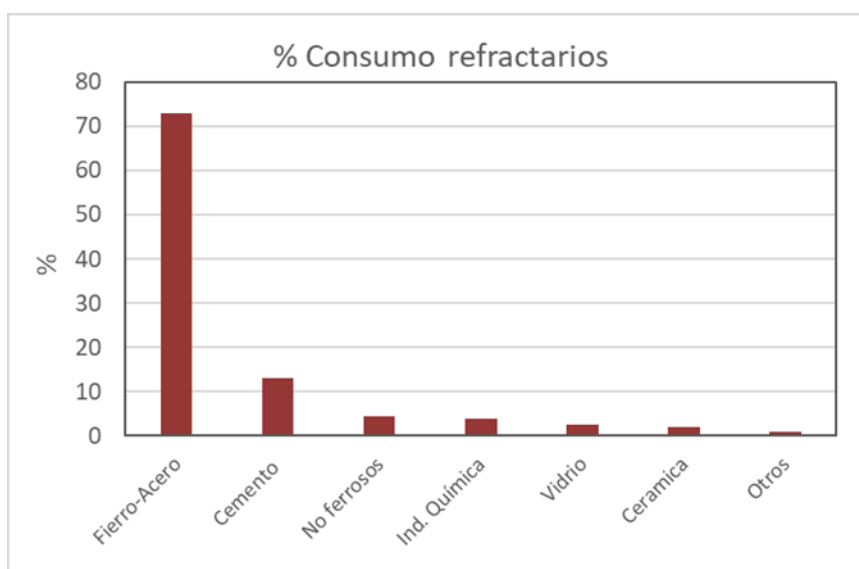


Figura 2. Demanda porcentual de material refractario por industria

El continente que mayor demanda ha experimentado en los últimos años es Asia, la cual alcanza un 60% del total mundial, seguido por Europa con un 28%. Como se observa en la Figura 3 la demanda en Sudamérica es menos del 4% de la producción total (Jessica

⁴ Referido a todos los tipos de refractarios

Roberts, no date), siendo el consumo nacional inferior al 10% del consumo de Latinoamérica (Cochilco, 2018).

Es interesante destacar que Chile es el único país en el cual la demanda de la industria siderúrgica no supera el 40% del total, siendo las fundiciones de cobre las principales demandantes de refractarios con un poco más del 40% (Goñi, 2004).

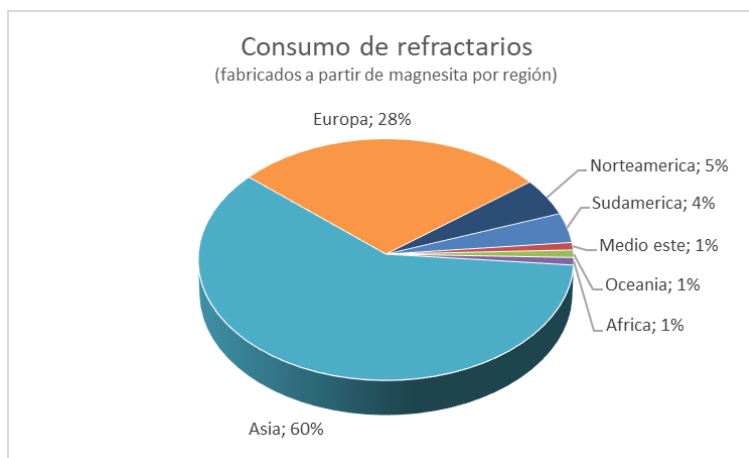


Figura 3. Consumo de refractarios fabricados a partir de magnesita por región

Un índice para comparar el consumo de refractarios por sector industrial es medir el consumo específico de refractarios en kilogramos necesarios para producir una tonelada de material. Este índice se presenta en la Tabla 1, la cual muestra la evolución de ellos entre 1998 y 2010, como también los consumos totales de refractarios en los segmentos industriales (Routschka and Wuthnow, 2012).

Es evidente que procesos que requieren mayores temperaturas y en los cuales coexisten líquidos y escorias en contacto con los revestimientos refractarios, muestran consumos específicos superiores.

Tabla 1. Consumos de refractarios por segmento y consumos específicos (Routschka and Wuthnow, 2012)

Sector Consumidor	Consumo de refractarios por segmento industrial (% aprox.)			Consumo específico kg refractario/t de producto, aprox.		
	1998	2005	2010	1998	2005	2010
Hierro y Acero	68 - 71	66 - 69	70	17 - 20	12 - 18	12 - 16 ⁵
No Ferrosos ⁶	2	2 - 3	2 - 3	6 - 9	6 - 12	6 - 12
Vidrio	2 - 3	3	2 - 3	4 - 5	4 - 5	5
Cemento y Cal	7	9 - 10	8 - 11	0,8 - 1	0,8 - 1	0,7 - 1
Otros ⁷	17 - 21	15 - 20	15	-	-	-

⁵ Gran variación: > 10 kg R/t en Japón; 25-30 kg R/t en Rusia; 9 - 26 kg R/t en China (año 2009)

⁶ Industria del Al, Cu, Ni, Pb, Sn y Zn.

⁷ Incluye Industrias: Cerámica, Química, Ref. Petróleo, Incineradores, Termoeléctricas, etc.

En base a lo expuesto en términos de mayor consumo por la industria, resulta fácil entender la razón por la cual los desarrollos y avances en productos refractarios a nivel mundial siempre han estado dirigidos a la industria del hierro y el acero.

Para completar esta visión macro del mercado refractario, es interesante la relación de valores presentada en la Tabla 2 para distintos productos refractarios que tomó Barthel (Barthel and Routschka, 2012) del mercado en Alemania para el año 2010, usando como “valor unitario” el de los ladrillos de Arcilla Calcinada conocidos como Fireclay Bricks, por ser los más económicos.

En la Tabla 2 se observa que el refractario electro-fundido de Alúmina-Zirconia-Sílice (AZS)⁸ y los de Carburo de Silicio (SiC) son los que tienen un precio mayor.

Los valores finales de los refractarios se ven influenciados por la disponibilidad y el precio de sus materias primas utilizadas durante la fabricación, así como el consumo de energía requerido para su producción.

Tabla 2. Valor Comparativo de diferentes refractarios en Alemania, año 2010 (Barthel and Routschka, 2012).

Producto	Precio /un
Ladrillo de Arcilla (Ladrillo 40% A)	1
Ladrillo de Dolomita	1.1
Concreto de Chamota (40% A)	1.1
Ladrillo MgO-Carbono	1.5
Ladrillo de Bauxita (80% A)	1.6
Ladrillo MgO-Cromita (60% M)	1.9
Ladrillo MgO-Alúmina (Espinela)	2
Concreto de Corindón (90% A)	2
Ladrillo Zirconita (ZrO ₂ -SiO ₂)	7
Ladrillo de SiC (90%)	11
Ladrillo Electro-fundido AZS	13

Para tener una referencia de los valores relativos presentados en la tabla anterior, en el año 2010, el precio del refractario SiC fue de 2000 U\$D/ton, mientras que el refractario de arcilla alcanzo valores de 200-250 U\$D/ton (Hongxia, 2011).

1.3 Consumo nacional

A nivel nacional, los principales consumidores de materiales refractarios es el área de la siderurgia y las fundiciones de cobre. La industria siderúrgica chilena con una producción de 1.061 Mt/año de acero (Guti, 2017) presenta consumos específicos de 2.0 kg de refractario por tonelada de acero obtenido en BOF (convertidor básico con oxígeno) o en Horno Eléctrico. En el caso de la Metalurgia Extractiva del Cobre, se tienen niveles de 1.5 Mt/año de cobre de fundición (Cochilco, 2018), con un consumo específico de 8.0 kg por tonelada producida de cobre, como se muestra en la Figura 4 (Goni *et al.*, 2006).

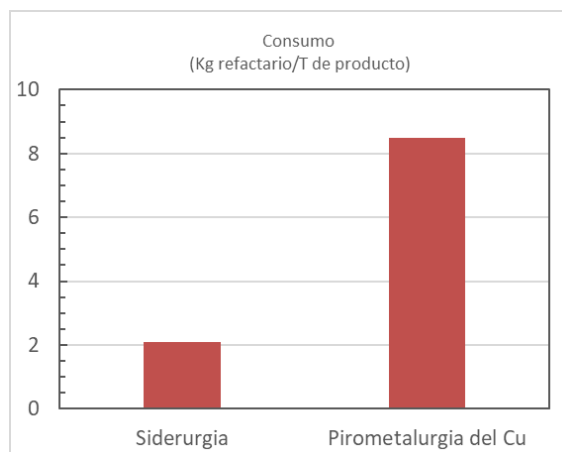


Figura 4. Consumos específicos de refractarios. (Goni *et al.*, 2006)

Considerando un precio medio para el refractario de 1.0 US\$/ kg, se obtienen costos anuales de 2.2 MUS\$/año en la siderurgia y de 1.5 MUS\$/año para la metalurgia del cobre, como se muestra en Figura 5.

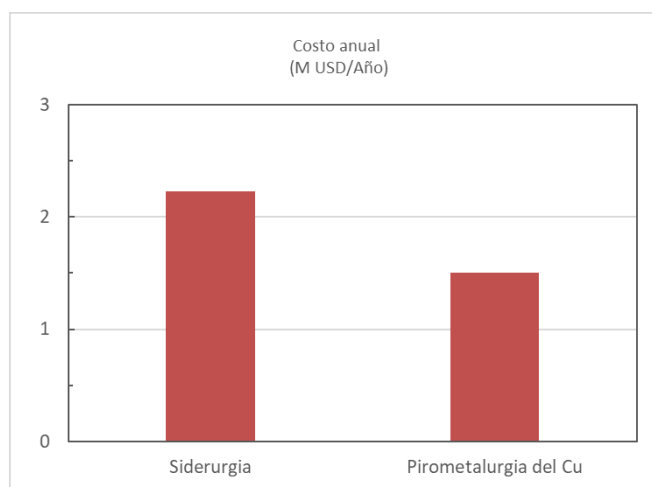


Figura 5. Costos anuales (MUS\$/año) para el consumo de refractarios⁹

⁹ Calculado a partir de (Guti, 2017), (Cochilco, 2018) y (Goni *et al.*, 2006).

El consumo específico de refractarios de la industria del cobre es mayor que la del acero a pesar de la gran diferencia entre la temperatura promedio de ambos procesos (1250°C frente 1600°C). Esto se debe a la menor temperatura de los eutécticos de los sistemas: Cu-Cu₂O; Cu-Cu₂S; Fe-FeS y Fe-Fe₂O₃, que pueden aparecer e infiltrarse por la porosidad abierta del refractario a una menor temperatura, como también a la naturaleza de sus materias primas (óxidos) que conlleva a una mayor estabilidad del equilibrio termodinámico.

2 OBJETIVOS

2.1 Definición del problema

Una de las tecnologías predominantes para la fusión-conversión de concentrados sulfurados de cobre en Chile es el horno Convertidor Teniente. Este horno presenta una campaña programada de mantención cada 12 meses cuya justificación principal resulta en el desgaste del material refractario alrededor de la zona de toberas de soplado, el cual es reparado cada 6 meses. De acuerdo con lo anterior, cualquier mejora o modificación que se desarrolle en el material refractario, tendrá un importante efecto en el desempeño de la operación y en la campaña de mantención.

2.2 Objetivo general

Investigar experimentalmente el desempeño de materiales refractarios a ser utilizados en la zona de toberas del Convertidor Teniente (CT) y seleccionar aquellos con mayor desempeño técnico para la operación industrial.

2.3 Objetivos específicos

1. Estudiar teórica y conceptualmente el desgaste del refractario en la línea de toberas de la tecnología CT a partir de la configuración actual del proceso industrial.
2. Realizar experimentos a escala laboratorio de desgaste químicos a materiales refractarios actuales y factibles de utilizar en el Convertidor Teniente e investigar la fenomenología.
3. Relacionar el comportamiento histórico del material refractario de un Convertidor Teniente con las causas de deterioro y/o fallas identificadas en el estudio teórico.
4. Establecer y aplicar una métrica de evaluación que permita comparar el desempeño de los refractarios en base a los resultados experimentales y al estudio teórico conceptual del proceso industrial.
5. Proponer una configuración de la mampostería refractaria que permita prolongar la vida útil del reactor.

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En la minería del cobre, el mineral sulfurado es chancado para posteriormente ser enviado a la etapa de molienda, donde se continúa reduciendo el tamaño de las partículas que lo componen hasta obtener una granulometría máxima de 180 micrones (0.18 mm), la que permite finalmente la liberación de la mayor parte de los minerales de cobre. La molienda puede ser convencional o semi autógena (SAG), en ambas, el mineral se mezcla con agua para generar una pulpa mineral que posteriormente es enviada a flotación.

La flotación es un proceso fisicoquímico que permite la separación por hidrofobicidad de los minerales sulfurados y prioritarios de mena de aquellos oxidados de ganga. La pulpa es alimentada a celdas de flotación en conjunto con un flujo de aire que genera burbujas en donde se adhieren las partículas sulfuradas y son arrastradas hacia la superficie. Este proceso se realiza en varios ciclos produciendo así un producto cada vez más concentrado que finalmente se espesa, se seca (<1 % humedad) y se envía a fundición.

En la fundición, el concentrado con un contenido de cobre (ley de Cu) de 25-33% es fundido a una fase más concentrada denominada mata ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$), posteriormente convertida a blíster (98-99% de Cu) y finalmente refinado a fuego para la obtención de cobre anódico (99,95% de Cu). Lo anterior, en etapas discontinuas y consecutivas denominadas; fusión, conversión y refinó, respectivamente.

La Figura 6 representa un diagrama esquemático simplificado del proceso de tratamiento de minerales sulfurados de cobre para la obtención del valioso, con mayor detalle en el área de fundición, en este caso con 2 líneas tecnológicas de fusión (Convertidor Teniente y Horno Flash Outokumpu), seguido de conversión y refinación tradicional.

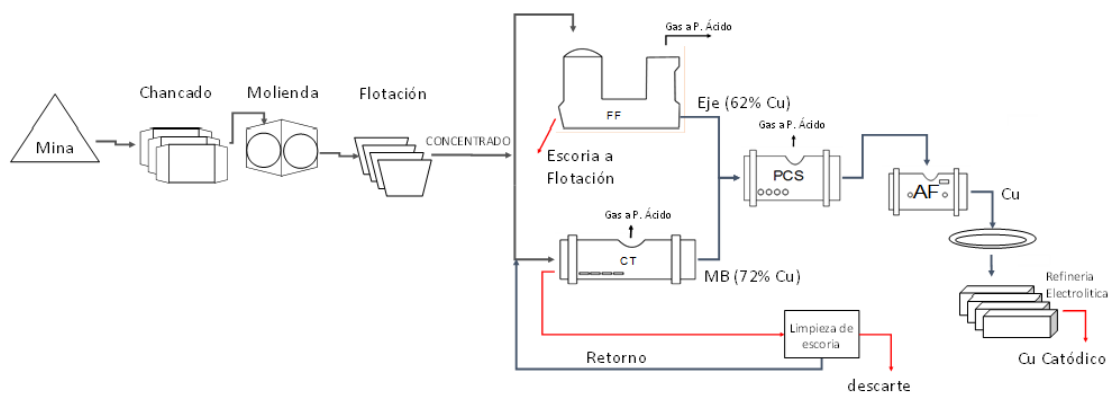


Figura 6 Diagrama del proceso de obtención de cobre metálico a partir de minerales sulfurados que lo contienen

La fusión consiste en la obtención de una mata de 61 a 75 % de ley de Cu, dependiendo del reactor utilizado, en el caso de las fundiciones de cobre chilenas, los equipos utilizados son el Convertidor Teniente (CT), Horno Flash (HF) y Convertidor Noranda (CN).

En la etapa de conversión, la ley de Cu es elevada a 98.5% aproximadamente utilizando convertidores Peirce-Smith (CPS), mientras que en la etapa de refinación se utilizan hornos basculantes para obtener ánodos con aproximadamente 99.6 % de cobre.

El producto de la fundición son ánodos de cobre (99.6 % Cu), los cuales son enviados a la refinería electrolítica de la cual se obtendrá el producto final, el cobre catódico (99.9999 % Cu). A su vez los gases sulfurados son tratados en sistemas de limpieza de gases y en plantas para la producción de ácido sulfúrico.

3.1 Tecnología de fusión CT

La “Tecnología de Fusión Codelco” desarrollada en la década de los años 1970-1980 (Campos, Rolando; Torres, 1993). Esta tecnología denominada de Conversión Teniente (CT), corresponde a un proceso autógeno de fusión-conversión semi continua de concentrados secos de cobre (0.2 % Humedad) que son inyectados, en forma neumática a través de toberas, al interior del baño fundido donde se aprovecha el calor generado por las reacciones exotérmicas del oxígeno presente en el aire de soplado con los sulfuros de fierro contenidos en el concentrado alimentado al reactor. Esta tecnología de alimentación de concentrado bajo baño, además de favorecer el proceso metalúrgico, minimiza el arrastre ($\approx 0.5-0.8$ % de la carga) de los polvos presentes en los gases.

El fundente (95% SiO_2) y material circulante es alimentado a través de una compuerta ubicada en una de las culatas del reactor (“Garr-Gun”).

Dependiendo de las características mineralógicas o químicas del concentrado de cobre, la alimentación, el flujo de soplado y enriquecimiento de oxígeno, se generan importantes cantidades de calor en el reactor, suficientes para tener un proceso totalmente autógeno que permite adicionalmente fundir materiales fríos (carga fría) generados en el proceso productivo. La operación diaria promedio del reactor de fusión alcanza un 95-96% del tiempo de soplado.

El reactor de 5 m de diámetro por 23 m de largo tiene una capacidad nominal de fusión máxima de 3.000 tpd aprox. de concentrado seco (1.000.000 tpa), capacidad dependiente de las características mineralógicas y químicas de las mezclas de concentrado a fundir.

El aire del proceso ($\approx 50.000 - 60.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) enriquecido con oxígeno (35-42 % O_2) es inyectado al baño fundido a través de toberas de soplado repartidas longitudinalmente en el reactor. Las toberas para la inyección de concentrado seco poseen un especial diseño y se posicionan intercaladas entre las toberas de soplado.

Los productos generados en este proceso corresponden a un Metal Blanco de 70–75 % Cu, una escoria de 4-10% Cu y 16-18% de Fe_3O_4 y una corriente continua de gases con 25-35% de SO_2 , que se evacúa por la boca del reactor, cuya concentración depende principalmente del enriquecimiento en oxígeno del aire de soplado.

Los gases (25% SO₂) y los polvos arrastrados se evacúan por la boca del reactor a una temperatura promedio de 1.000 ° C. Los gases son enfriados y enviados a la planta de ácido, previa precipitación del polvo arrastrado.

Las reacciones que tienen lugar en el CT son principalmente exotérmicas, oxidación del azufre pirítico (S₂) y del hierro sulfurado (FeS) formados por la descomposición térmica, lo cual permite que el proceso sea autógeno, Tabla 3.

Tabla 3. Reacciones químicas en un CT

Descomposiciones Piríticas			
4 CuS	->	2 Cu ₂ S _(m) + S _{2(g)}	502°C
4 Cu ₅ FeS ₄	->	10 Cu ₂ S _(m) + 4 FeS _(m) + S _{2(g)}	927°C
4 CuFeS ₂	->	2 Cu ₂ S _(m) + 4 FeS _(m) + S _{2(g)}	949°C
2 FeS ₂	->	2 FeS _(m) + S _{2(g)}	626°C
4 Cu ₃ AsS ₄	->	6 Cu ₂ S _(m) + S _{2(g)} + As ₄ S _{6(g)}	600°C
Reacciones de Oxidación			
S _{2(g)} + 2 O _{2(g)}	->	2 SO _{2(g)}	
2 FeS _(m) + 3 O _{2(g)}	->	2 FeO _(e) + 2SO _{2(g)}	
Formación de Escoria			
2 FeO _(e) + SiO ₂	->	2 FeO·SiO _{2(e)}	
6 FeO _(e) + O _{2(g)}	->	2 Fe ₃ O _{4(e)}	

La extensión de estas reacciones, directamente relacionada con la ley del metal blanco y la generación de calor, son reguladas, mediante la razón másica del concentrado y el enriquecimiento de oxígeno del aire de soplado inyectado al CT, a través del coeficiente de oxígeno (190-220 Nm³ de O₂/t Concentrado).

El balance de calor es ajustado por la adición de circulantes fríos y por el grado de enriquecimiento del aire de soplado, sin embargo, dependiendo de las características del concentrado y la cantidad alimentada de carga fría, el calor de reacción puede no ser suficiente, supliéndose la energía faltante con el apoyo de una fuente generadora externa (carbón).

La Figura 7 y la Tabla 4 presentan un esquema y valores característicos de la tecnología CT.

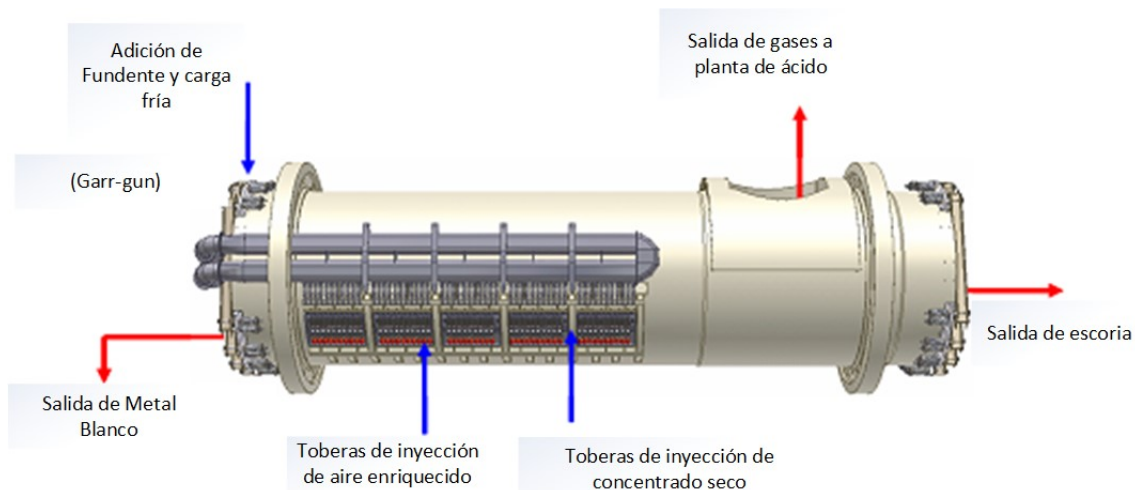


Figura 7 Esquema General del Convertidor Teniente

Parámetro	Valor	Unidad
Tamaño	5 x 23	Diámetro x largo metros
Fusión de Concentrado	3.000	t conc. / día
Capacidad específica	6.6	tpd conc /m3 CT
Flujo aire soplado	1000	Nm3/min
Nº toberas soplado	49	
Diámetro toberas soplado	63.5	mm
Aire enriquecido	36-42	% Oxígeno
Tiempo soplado	96	%
Escoria fayalítica	26 – 28	% SiO ₂
Fusión Carga fría	350 - 450	tpd
Polvo en gases	< 0.8	% de la Carga Alimentada
Campaña	540	días
Sistema Inyección Concentrado		Clyde (fase densa)
Nº toberas inyección	6	
Diámetro toberas Inyección	63.5	mm
Abertura y Tapado Pasajes	Mecanizado	

La composición química de la escoria fayalítica formada en el proceso de fusión-conversión, se regula mediante la adición de fundente silíceo al baño, en función de la razón Fe/SiO₂ (1.5-1.8 %p/%p).

A su vez mediante un sistema que coordina y combina el giro del reactor con la presión del aire de soplado en el extremo de la tobera cuando ésta aún se encuentra sumergida en el baño líquido (recorrido ascendente o descendente), se consigue minimizar las emisiones y proyecciones de partículas incandescentes al medio ambiente, causales de accidentes, de formación de acreciones y de generación de carga fría.

En el caso de emergencias derivadas de la interrupción del suministro de energía eléctrica, un juego de baterías permite mantener energizado el motor eléctrico principal asegurando el giro del reactor, en un arco suficiente como para sacar las toberas del baño, mientras todavía se dispone de un caudal remanente de aire en la red, lo que permite evitar la obstrucción de la tobera con líquido fundido.

El CT cuenta con una línea de 49 toberas de soplado por donde se inyecta el aire enriquecido (Figura 7). En esta misma línea se ubican 5 toberas de inyección de concentrado seco. Las toberas de soplado están instaladas en 5 puertas independientes y diseñadas para el cambio de dichas toberas en caliente, minimizando las detenciones y los tiempos de enfriamiento¹⁰.

Para mantener las toberas sin obstrucción como consecuencia de las acreciones del material fundido proyectado hacia el interior del tubo, se utiliza una máquina punzonadora que opera y se desplaza en forma paralela a la línea de toberas, que dispone de un sistema accionado por cilindro neumático y punzón de acero el que se introduce en la tobera y permite su limpieza interior. Así, se cumple con el objetivo de mantener las toberas destapadas y por lo tanto procurar que el flujo de aire de soplado se mantenga lo más constante posible en el tiempo en una cantidad suficiente para la reacción autógena.

La Figura 8 presenta una fotografía del CT, en ella se puede ver la evacuación o sangrado de las fases fundidas de escoria y metal blanco (mata) por sus respectivas sangrías.



Figura 8. Vista del Convertidor Teniente (CT)

¹⁰ Los parámetros físicos (número de toberas, dimensiones, otros) como los de operación (temperatura, razón Fe/SiO₂) del CT pueden diferir entre fundiciones. En general la información entregada en este trabajo se refiere a los CT de las fundiciones Chuquicamata y Caletones.

3.1.1 Mata

La mata es una solución de sulfuros de cobre y hierro presentes en proporciones variables. En esta solución de la familia de los sulfuros se disuelven, además, seleniuros y telenuros tanto de cobre como de metales nobles. También se encuentra en la mata pequeñas cantidades de oxígeno y trazas de óxidos tales como Al_2O_3 y SiO_2 (Santander, 1979).

El ternario Cu-Fe-S es presentado en la Figura 9, donde se indica mediante un triángulo la composición promedio de una mata de Convertidor Teniente.

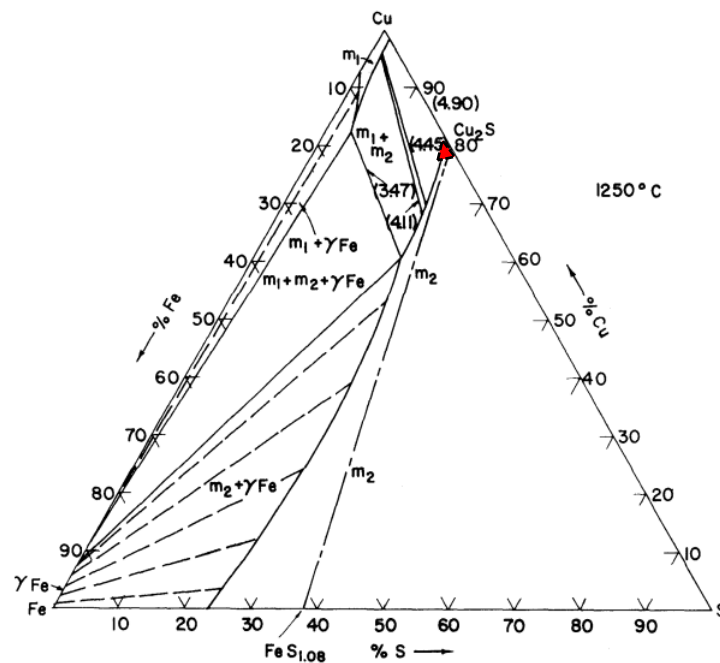


Figura 9 Diagrama de fases del sistema Cu-S-Fe, 1250 °C

A la temperatura de operación del CT (1230-1250 °C), la mezcla Cu_2S-FeS es miscible en todo el rango de composiciones, como se puede observar en la Figura 10. Por otro lado, en la figura también se puede ver que la temperatura de solidificación de matas es de 1080-1100 °C.

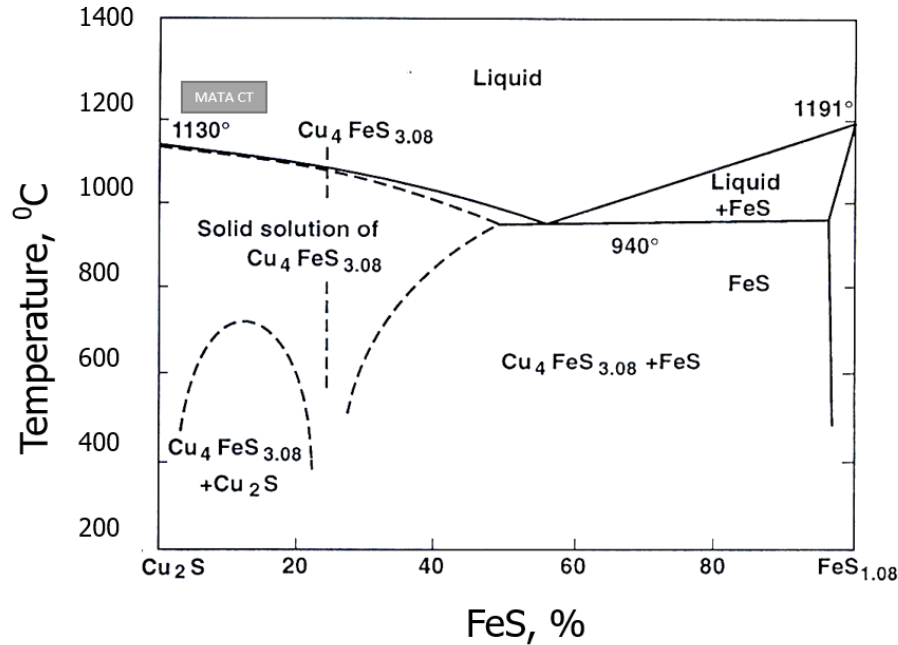


Figura 10. Diagrama binario Cu₂S-FeS

La estructura química de la mata fundidas es relativamente incierta, algunos autores las consideran sales fundidas y otros consideran que es una aleación inter metálica (Mark Schlesinger Matthew King Kathryn Sole William Davenport, 2011).

La mata posee una gravedad específica mayor que las escorias fundidas, por lo que se sitúa en la parte inferior del horno, por debajo de la escoria. Las viscosidades de las mates son mucho más bajas que las de las escorias. Los datos obtenidos en los años sesenta mostraron que los valores de viscosidad dinámica de las masas fundidas en el sistema FeS-Cu₂S oscilaban entre 0.002-0.004 Ns/m^2 , con un mínimo de 65% en peso de Cu (Sundström, Eksteen and Georgalli, 2017).

La tensión superficial de la mata (Cu₂S – FeS) oscila entre 0.35 y 0.40 N/m. Aumenta ligeramente con el contenido de Cu₂S y se mantiene casi invariable con un cambio de temperatura (Sundström, Eksteen and Georgalli, 2017).

El efecto de la temperatura sobre la densidad de la mata es pequeño. Los valores oscilan entre 3.97 g/cm³ para Cu₂S puro y 5.27 g/cm³ para FeS puro, con una relación aproximadamente lineal con la fracción molar.

Las mediciones de la tensión interfacial entre las mates fundidas y las escorias fueron revisadas por Nakamura y Toguri en 1991. La tensión interfacial aumenta desde cerca de cero, en mates con contenido de Cu bajo, hasta aproximadamente 0.20 N/m para mates con alto contenido de Cu. Una tensión interfacial más alta, es una fuerza impulsora para una mejor separación de mata y escoria después de la fusión, y por lo tanto favorece la producción de mates de mayor ley, aunque están asociadas con mayores pérdidas de cobre disuelto en la escoria.

La conductancia eléctrica de la mata depende de la concentración (Sundström, Eksteen and Georgalli, 2017). Para Cu₂S puro, la conductancia a temperaturas de 1300°C de cobre

es inferior a 100 1/ohm cm . La conductancia del FeS puro fundido en el mismo rango de temperatura es de 1500-1600 1/ohm cm. Los niveles de azufre excesivos por encima de los necesarios para una estequiometria estricta también causan aumentos sustanciales de la conductancia. Para las matas de fundición típicas, las conductancias están en el rango de 350-450 1/ohm cm.

3.1.1.1 Valores operacionales

En la Figura 11 se presentan valores operacionales de la mata o “metal blanco” presente en el CT. Se observa la alta variabilidad de la ley de Cu de la mata en el periodo graficado, pero en general se tiene como valor deseado para la ley de Cu 72 %. Las fluctuaciones entorno al valor deseado son causadas por los cambios en las características mineralógicas y químicas de la alimentación (concentrado, fundentes, carga fría, otros). En la Figura 12 se presenta la variabilidad del concentrado para igual periodo. Se observa en la figura la alta variabilidad de la ley de Cu y S en el concentrado.

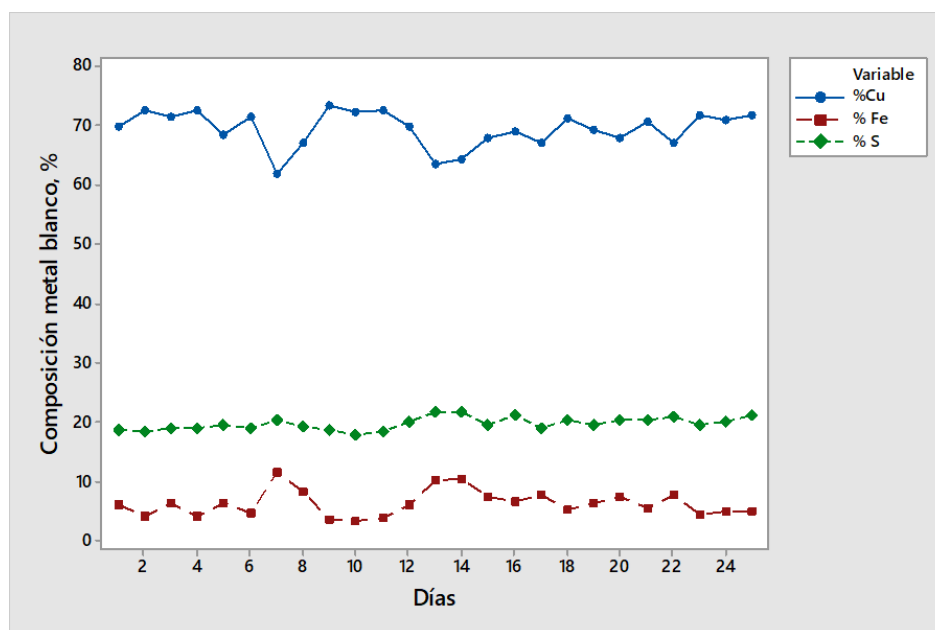


Figura 11. Valores operacionales de Cu, Fe y S en el metal blanco

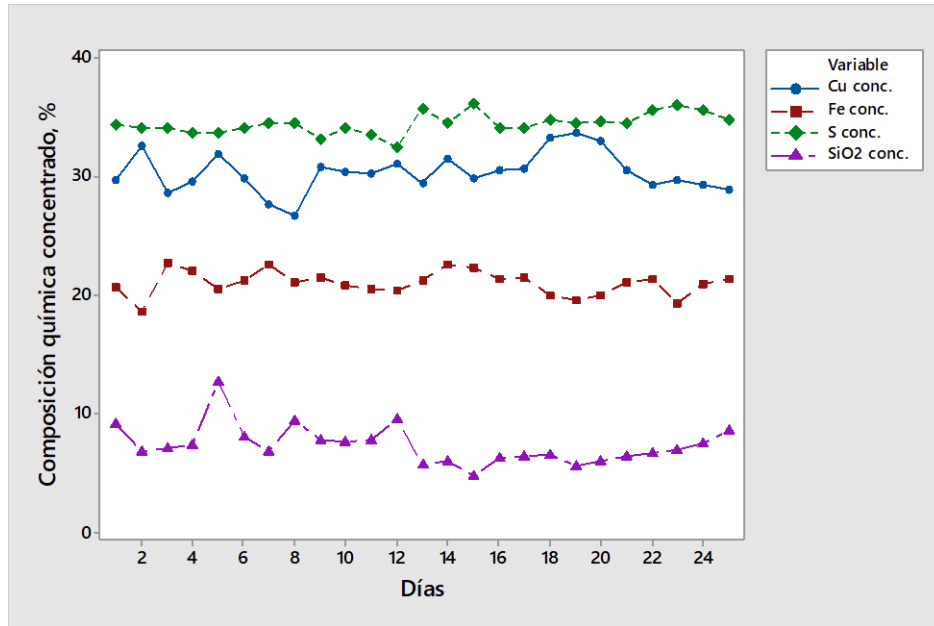


Figura 12. Valores operacionales de Cu, Fe, S y SiO₂ en el concentrado

3.1.2 Escorias

En la mayoría de los procesos pirometalúrgicos la escoria es un aspecto clave para una operación eficiente del reactor. La escoria remueve componentes como hierro y ganga, además de elementos menores no deseados que puedan estar presentes y causar problemas operacionales aguas abajo en la línea de producción. También y dependiendo de sus características fisicoquímicas, la escoria puede contener cobre, disminuyendo la recuperación del reactor y la fundición en general. La mayor parte de estas escorias presentan óxidos tales como SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 y metales oxidados originarios de la materia prima o producida durante el proceso.

A nivel mundial en el proceso de fusión de matas de cobre se utilizan principalmente dos tipos de escoria, escorias hierro-silicatadas y escoria calcio-ferrita. Las escorias calcio-ferrita muestran una alta solubilidad de la magnetita, aun cuando no se está en presencia de cobre disuelto, además presentan una alta capacidad para absorber óxidos ácidos. Entre sus desventajas se puede considerar la baja viscosidad, lo que permite una alta infiltración en el refractario como su reactividad con refractarios magnesita-cromita, además de una pobre habilidad para absorber óxidos básicos como el óxido de plomo.

El CT utiliza escorias del tipo hierro-silicatadas, también denominada “fayalita”. Este tipo de escorias tiene entre sus propiedades favorables el relativo bajo ataque a los refractarios utilizados (magnesita-cromo en el caso del CT), alta capacidad para absorber óxidos básicos y operacionalmente una adecuada solubilidad de magnetita a las presiones parciales de oxígeno usadas en la fusión de concentrados ($\text{PO}_2:10^{-8}$). Por otro lado, esta escoria tiene desventajas importantes asociadas a la relativa viscosidad que presenta y una pobre capacidad para absorber óxidos ácidos como los asociados a elementos arsénico y antimonio, los que son considerados impurezas para la producción del cobre (Kaur *et al.*, 2011).

Estos dos tipos de escorias parecen ser bastantes opuestas y extremas en su comportamiento, es por esto, que en los últimos años se ha estudiado un tercer tipo de escoria base $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$, denominada “olivina” cuya composición se encuentra entre la escoria tipo hierro-silicatadas y calcio-ferrita, de manera de rescatar lo mejor de ambos tipos de escoria, (Yazawa *et al.*, 2001; Nikolic *et al.*, 2008; Hidayat, Hayes and Jak, 2012).

Entre las características de este tipo de escoria destaca la menor pérdida de cobre en la escoria, adecuada absorción de óxidos tanto ácidos como básicos y la significativa disminución del daño en el desgaste refractario en relación a las escorias del tipo calcio-ferrita considerando que la viscosidad de esta nueva escoria es menor que la escoria fayalita pero no tan baja como la asociada a la escoria calcio ferrita (Yazawa *et al.*, 2001). Estos tres tipos de escoria se presentan en los ternarios $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-CaO}$ y $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de la Figura 13. En el diagrama se muestran las isoterma Liquidus entre 1150 y 1300 °C a una PpO_2 10^{-8} atm (Hidayat, Hayes and Jak, 2012).

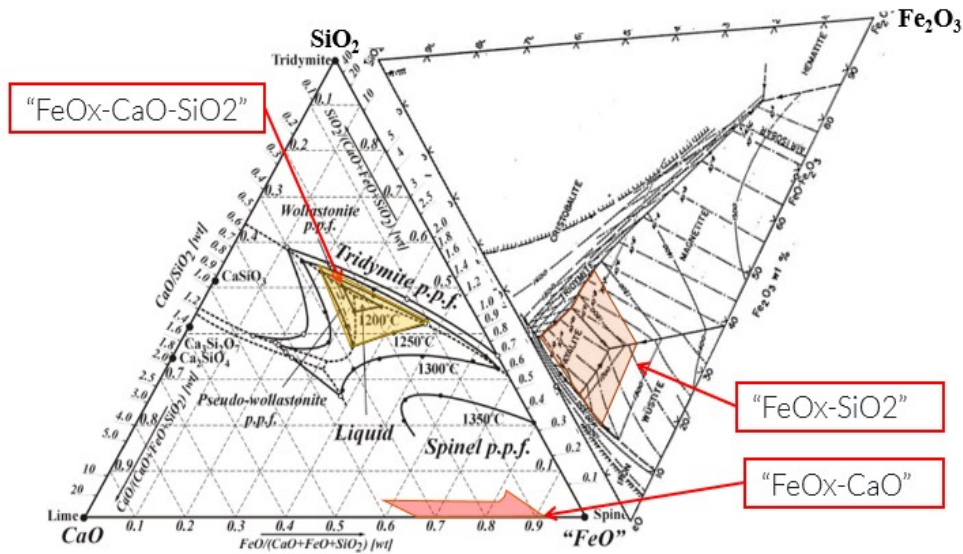


Figura 13 Diagrama de fases SiO₂ - CaO - "FeO" (Hidayat, Hayes and Jak, 2012)

Con respecto a la viscosidad de las escorias utilizadas en el CT según diversos estudios (Kondratiev, A., Jak, E., 2001), (Utigard, T.A and Warczok, 1995) (Vartianen A, 1998) (Mackey, P, 1982), las pérdidas de cobre se encuentran ampliamente relacionadas con la viscosidad de estas.

Algunas de las variables que influyen en la viscosidad son:

- Razón Fe/SiO₂
- Temperatura
- Contenido de óxidos (Fe₃O₄, CaO) en escorias con potenciales de oxígeno entre 10⁻⁶ y 10⁻¹¹ atm.

Los autores (Higgins, R. and Jones, 1963), (Kim, H., Sohn, H., 1998), investigaron el efecto de óxidos Al₂O₃, MgO, CaO, ZnO en escorias de fusión industriales (Kondratiev, A., Jak, E., 2001) (Mackey, P, 1982). Acuña y colaboradores (Acuña, C. M. And Sherrington, M, 2007) investigaron el efecto de ZnO en escorias de fusión CT y Flash (pO₂~10^{-7.4}, 10^{-8.5} atm.) y limpieza pirometalúrgica en HLT (10⁻¹⁰ atm).

Los resultados más relevantes encontrados en la literatura revisada se muestran a continuación:

La viscosidad de la escoria líquida tiene una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Para ilustrarlo se presenta aquí el modelo de Urbain (G.Urbain, 1987), donde A y B son parámetros composicionales (ecuación 3.1).

$$\mu_e = AT \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta_e}}{RT}\right) \quad 3.1$$

- Pequeñas diferencias en la temperatura de operación cercanas a la temperatura liquidus afectan sensiblemente la viscosidad de la escoria.
- La viscosidad incrementa con la adición de SiO_2 o disminución de Fe/SiO_2 , debido a la polimerización de aniones (SiO_4). Pequeñas adiciones de óxidos Al_2O_3 (hasta 6-8 %), CaO (<5%) y MgO (hasta 3-4 % en peso) disminuyen la viscosidad, ver Figura 14. El efecto del CaO es más marcado en condiciones de saturación de SiO_2 debido a que este óxido modifica los enlaces Si-O y virtualmente no afecta los enlaces los de Fe-O. El efecto es también marcado en condiciones de alto $p\text{O}_2$. Adición de ZnO aumenta la viscosidad en especial a bajos $p\text{O}_2$. La máxima solubilidad de ZnO se tiene a 1250°C .

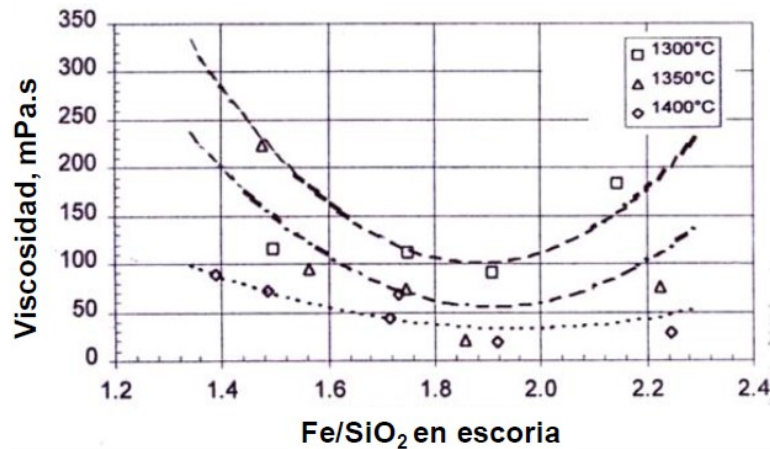


Figura 14 Efecto de la razón Fe/SiO_2 en la escoria ferro-silíceas a $p\text{O}_2 10^{-6}$ atm

3.1.2.1 Valores operacionales

Los principales valores operacionales de la escoria son presentados en la Figura 15. El valor de mayor relevancia en la escoria es el contenido de Cu , el cual oscila entre 5-10%, valores mayores implican una mala operación del horno. Otro valor relevante y que está directamente relacionado con las pérdidas de cobre en la escoria es el contenido de magnetita, el cual debe ser de alrededor de 18%, valores mayores causan un aumento de la viscosidad de la escoria, aumentando las pérdidas de Cu y causando problemas operacionales para la evacuación de la escoria desde el horno. Un indicador ampliamente utilizado para el control de la escoria es la razón Fe/SiO_2 , que se controla con la adición del fundente al horno. Un déficit de fundente aumentara la Fe_3O_4 en el horno causando los problemas operacionales mencionados anteriormente. La Figura 16 presenta la variabilidad de la razón en similar periodo observado para la escoria y el metal blanco.

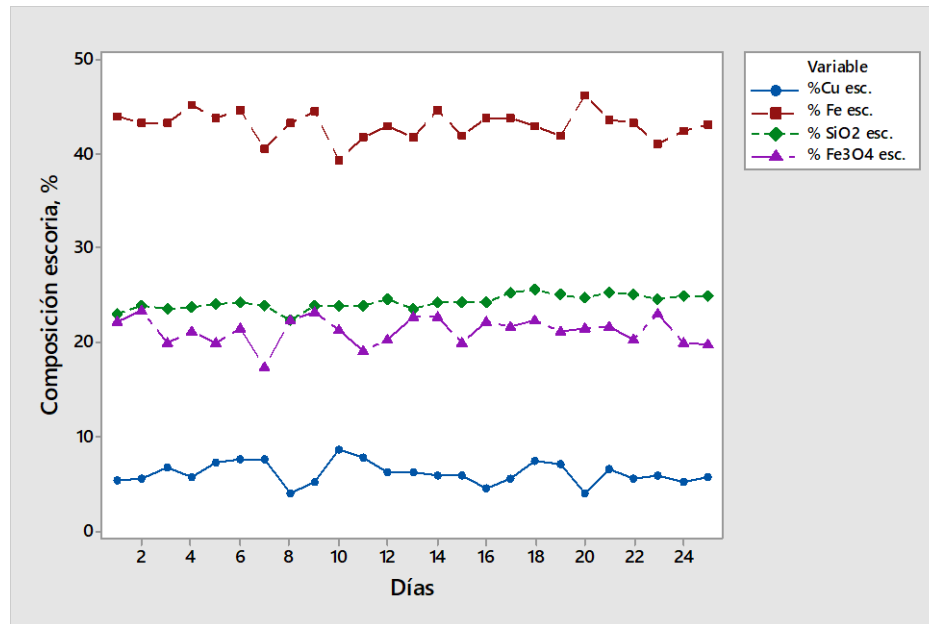


Figura 15. Valores operacionales de Cu, Fe, SiO₂ y Fe₃O₄ en la escoria

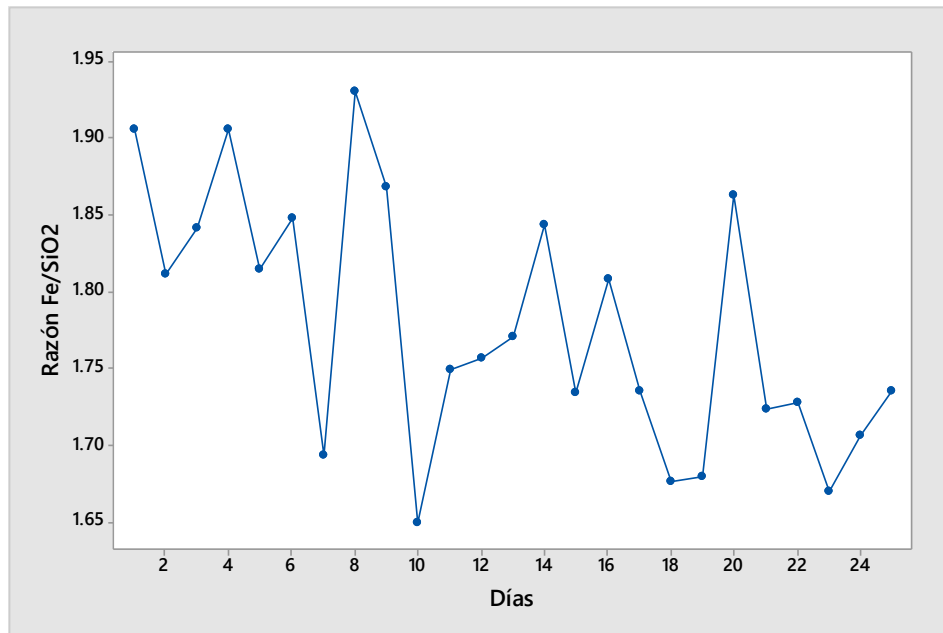


Figura 16. Valor operacional de razón Fe/SiO₂ en la escoria

El valor deseado para la razón Fe/SiO₂, es de 1.8. Con este valor nos aseguramos de obtener una escoria líquida a la temperatura de operación del horno.

3.1.3 Refractarios

Dado que en general en un reactor de fusión en baño, en particular en lo que se refiere a un CT, coexisten siempre dos fases condensadas con diferentes características fisicoquímicas, además de una fase gaseosa, la que es altamente oxidante en zonas específicas del reactor (sector de toberas), se debiera esperar que las solicitaciones del material refractario sean diferentes dependiendo de la zona y a su vez, varíen en magnitud en todo el volumen del reactor. De acuerdo con lo anterior, la Figura 17 y Tabla 5 presentan una propuesta de división por zona del reactor en función de solicitaciones a los cuales está expuesto. Por otro lado, existen aspectos de la tecnología que son claves para la continuidad y seguridad de la operación (limpieza continua de toberas y giros del reactor), y que afectan drásticamente el comportamiento del material refractario.

Lo anterior debiera conducir a la utilización en este tipo de reactor, de diferentes tipos de materiales refractarios en función del requerimiento al cual están expuestos por zona y condiciones, sin embargo, en la industria del cobre no es usual esta práctica (a diferencia de la industria del acero) y se suele utilizar un solo tipo de ladrillo refractario, el cual está principalmente compuesto de magnesia-cromita.

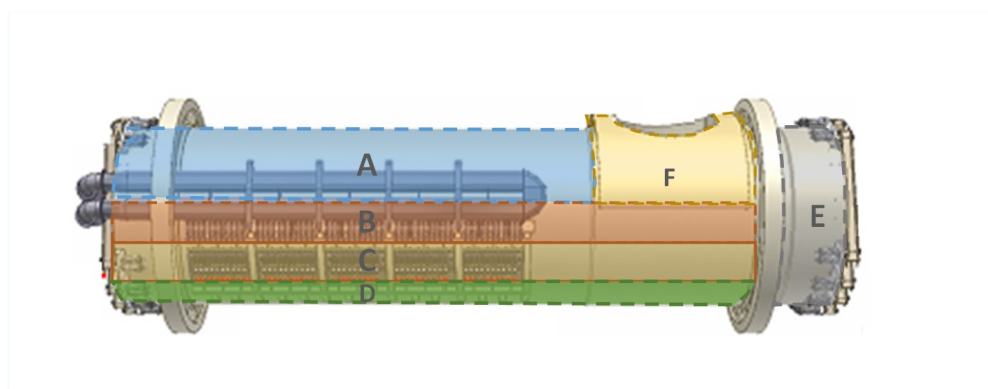


Figura 17. Principales solicitaciones de un CT

Tabla 5. Solicitaciones por zona en el CT

ZONA	Solicitud Operacional	Propiedades involucradas
A Zona superior (Bóveda)	Flujo gaseoso y material particulado	Resistencia a la erosión
B Línea de líquido	Erosión y ataque químico combinados	Resistencia a la erosión Alta resistencia química
C Línea de toberas	Ataque químico y mecánico (punzonado)	Alta resistencia mecánica
D Zona de piso	Infiltración de MB	Baja permeabilidad
E Zona de culatas	Erosión y flujo de líquidos a alta T en forma cíclica	Alta resistencia mecánica y baja permeabilidad
F Zona de boca	Choque térmico	Alta resistencia al choque térmico

De las zonas señaladas en la Tabla 5, la zona de toberas es la que posee el desgaste más acelerado en relación con lo que ocurre en otros reactores, razón por la cual,

normalmente ésta es utilizada como referente de rendimiento para medir la calidad de los materiales empleados.

El cambio de la totalidad de los refractarios, así como los periodos de mantención de estos reactores, normalmente está limitado por el desgaste crítico que esta región presenta. Consecuentemente, se han implementado técnicas de reparación en caliente o cambio de los ladrillos de esta región para reducir los tiempos de detención y prolongar la vida hasta que las otras regiones alcancen un desgaste mínimo.

Lo anterior ha conducido a que cualquier evaluación de un nuevo ladrillo refractario se realizada en esta zona del reactor con objeto de comparar su desempeño con el que está en uso, que normalmente corresponde al ladrillo refractario que viene presentando el mejor rendimiento o menor desgaste. Esta región utiliza siempre un espesor de revestimiento mayor que en otras regiones, de modo de prolongar su vida útil (ejemplo ladrillos 21" para la zona de toberas contra 19" para el resto del horno).

Como se mencionó anteriormente, los materiales que tradicionalmente se vienen utilizando en la línea de toberas y el revestimiento en general, corresponden a ladrillos magnesia-cromita de liga directa de la clase 60% de MgO (Chen *et al.*, 2016). En la tabla 10 se muestran diversas calidades de ladrillos usados en líneas de toberas de cuatro importantes fabricantes, incluyendo las propiedades químicas y físicas más significativas.

Tabla 6. Diferentes ladrillos magnesia-cromita usados en líneas de toberas

Fabricantes	Refratecnik		TATA-Krosaki		Magnecita	RHI		
Propiedades	Mx. 60D	Mx 18A	TRL CRXV11	TRL CRW	GB-6-F4-XP	RX 60S-D	RX H60	RX FG D
Análisis Químico, %								
MgO	>60	>65	57.32	62.8	63.4	60	58	67
Cr2O3	>19	>18	25.22	20.5	20.4	19	19	19
CaO	s/i	<1.5	0.62	0.9	0.6	1.1	1.4	0.9
SiO2	<2	<1.8	0.65	1.3	1.1	1.8	0.9	10.7
Al2O3	<5	<6	6.23	6.1	6	6.3	6.5	4.4
Fe2O3	<9	<7	9.01	8.1	8.2	12	14	8
Propiedades Físicas								
Densidad Aparente, g/cm3	>3.2	>3.12	3.3	3.08	3.28	3.2	3.21	3.24
Porosidad aparente, %	<17	<17	14.3	16.2	13.1	16.5	17.5	15
Resist. Compresión en frío, Mpa	>43	>45	68	52	109	60	60	57
Refr. Sobre Carga T0, 5°C	>1700	>1680	1760	1720	s/i	>1700	>1700	s/i
Mat. Prima base	MgO/Sinter Cromita	MgO/E. Fun. Cromita	s/i	s/i	MgO/Sinter Cromita	MgO/Sinter Cromita	MgO/Sinter Cromita	MgO/Sinter Cromita

Estos ladrillos refractarios presentan una leve variación en el contenido de MgO, entre 55% y 67%, mientras los otros elementos varían en función del tipo y cantidad de cromita utilizada en su fabricación. Las propiedades físicas, muestran que su densidad aparente es en todos los casos mayor a 3 g/cm³ y la porosidad aparente tiene un valor entre 14 y 17%. La refractariedad bajo carga, que corresponde a la temperatura en la que un cuerpo de prueba cilíndrico sometido a una carga de 2 kg/cm², que reduce un 5% su espesor

luego de alcanzar su máxima dilatación es siempre superior a los 1680 °C para estos ladrillos.

3.1.3.1 Valores operacionales

El ladrillo refractario usado por el CT a la fecha del análisis (2018) era del tipo RADEX 60S D de la compañía RHI. Este refractario utiliza como materia prima magnesia sinterizada y cromita. La composición química promedio es presentada en la Tabla 7.

Tabla 7 Composición química ladrillo refractario %p/p (RHI, 2016).

MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
60	6.3	1.1	1.8	19	12

Los análisis SEM-EDS del refractario se presentan en las Figura 18 y Figura 19. La información completa del análisis se encuentra en detalle en el Anexo A.

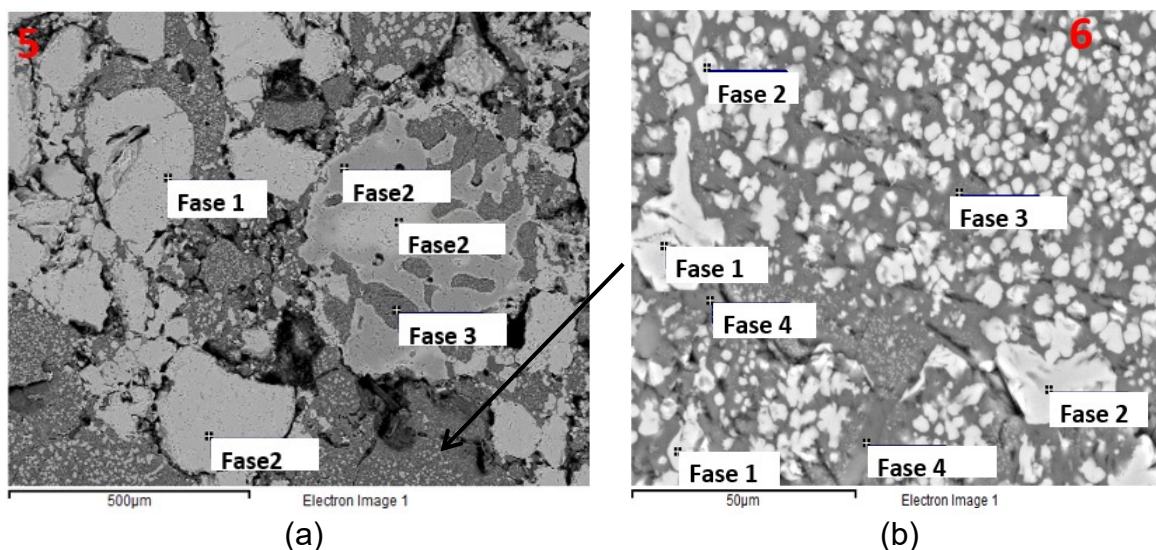


Figura 18. Imágenes SEM ladrillo refractario nuevo usado en el CT.

En la Figura 18 y Figura 19 se pueden identificar 4 fases las cuales se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8 Composición química de las fases presentes en el ladrillo refractario sin atacar.

Fase	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fase sugerida
1	27	23.3	0	0	37.5	Cromita 1
2	24	11.7	0	0	57.7	Cromita 2
3	80	1.7	0.2	0	7.1	Periclasa 1
4	86	0	12	0	0.7	Periclasa 2

En la Figura 18 se logran distinguir 2 tipos de cromita, los que también fueron mencionados por (Gotot and Lee 1995):

- a) Granos de cromita provenientes de la materia prima (Fase 1).
- b) Precipitación de cromita por la saturación de Cr en la matriz de la solución sólida MgO (Fase 2).

A su vez se logran distinguir 2 tipos de periclasa, las que se diferencian en el contenido de Cr_2O_3 y Al_2O_3 . La Figura 18 (b) es un zoom a la Fase 3, en ella se observa una mezcla de precipitados y/o partículas con distintas composiciones.

Con respecto a la porosidad, en las Figura 18 y Figura 19 es posible notar que el tamaño de los poros es variable y de tamaño irregular a través de todo el volumen analizado.

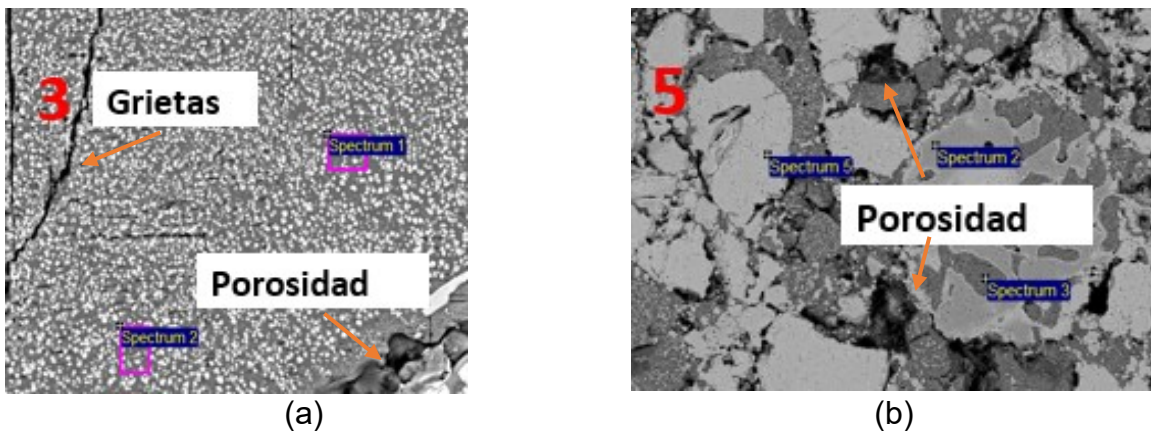


Figura 19. Imágenes SEM ladrillo refractario, aumento (a)500X, (b) 1000X

Desgaste refractario

Las Figura 20 y Figura 21 presentan mediciones de la longitud de los refractarios de la zona tobera para el CT 1 y 2 de la fundición Caletones, respectivamente. Esta medición se realiza por medio de las toberas de soplado, introduciendo una vara de acero graduada con un gancho en la punta, el cual detecta cual es la medida del largo del refractario y de la tobera.

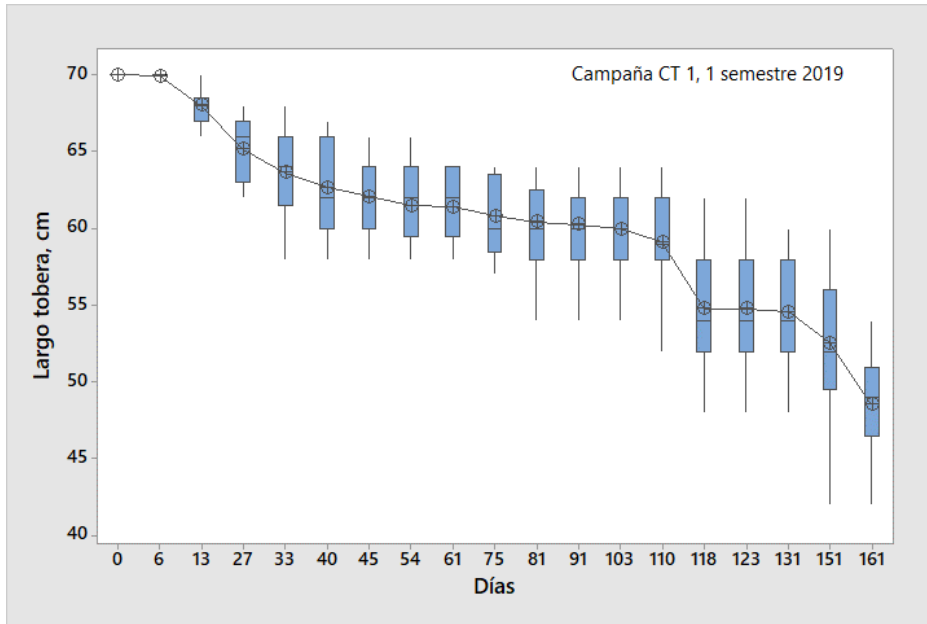


Figura 20. Desgaste refractario CT1 (Fundición Caletones) zona de toberas.

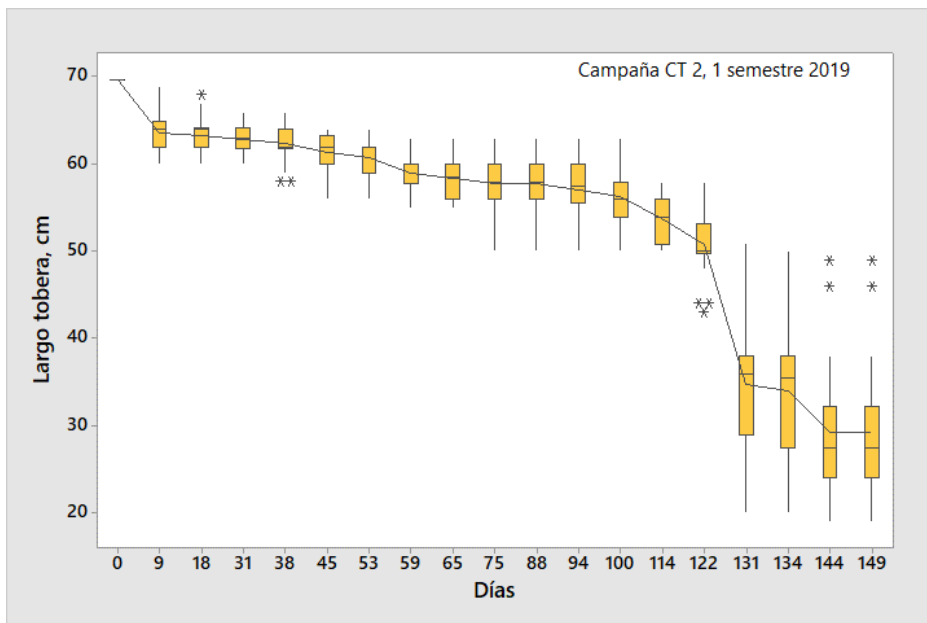


Figura 21 Desgaste refractario CT2 (Fundición Caletones) zona de toberas.

Como se observa en ambas figuras existe un desgaste acelerado de los refractarios los primeros días de operación del horno, para alcanzar una velocidad de desgaste constante pasado este periodo. También en la figura se observa un aumento en la velocidad de desgaste del refractario cercano al día de operación 110. Este desgaste puede ser provocado por diversas circunstancias las cuales serán estudiadas más adelante.

3.2 Refractarios

En este capítulo se describe cada una de estas etapas de elaboración del ladrillo refractario, además de adicionar un capítulo referente a la liga del refractario que es también un parámetro relevante para su comportamiento.

3.2.1 Elaboración

La elaboración de los materiales refractarios involucra las etapas:

- I. Selección de materias primas
- II. Conminución
- III. Mezclado
- IV. Prensado
- V. Secado
- VI. Cocción

3.2.1.1 Materias primas

El proceso de fabricación de ladrillos comienza con la selección de la materia prima en términos de pureza. Las diferentes materias primas son reducidas de tamaño de cara a optimizar los procesos de mezclado y prensado posteriores. Esta reducción de tamaños comienza en las operaciones mineras y posteriormente al inicio del proceso de fabricación del refractario mediante trituración para finalmente pasar a la molienda (molinos de bolas y rodillos). Minerales base y sus combinaciones son presentadas en la Tabla 9 (Taschler, 2004b).

Tabla 9 Minerales base y combinaciones para la elaboración de ladrillos refractarios

Formula	Símbolo	Nombre Mineral	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Exp. termica a 1000°C, % (%)	Calor específico (kJ/kgK)	Carácter químico
SiO	S	Cristobalite	1725	2,29-2,32	1-1,4	1,15	Acido
Al ₂ O ₃	A	Corundum	2050	3,99	0,8	1,1	Neutro
MgO	M	Periclase	2840	3,58	1,4	1,2	Básico
CaO	C	Lime	2580	3,32	1,3	0,95	Básico
ZrO ₂	Z	Baddeleyite	2680	5,56	0,8	0,7	Neutro
Cr ₂ O ₃	Cr	Eskolaite	2275	5,22	0,75	0,75	Acido
3Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	A3S2	Mullite	1840	3,16	0,45	1,1	
2MgO*SiO ₂	M2S	Forsterite	1890	3,21	1,1	1,05	
ZrO*SiO ₂	ZS	Zircon	1775	4,60	0,45	0,75	
MgO*Al ₂ O ₃	MA	Spinel	2135	3,58	0,85	1,1	
MgO*Cr ₂ O ₃	Mcr	Picrochromite	2350	4,42	0,7	0,9	
CaO·Al ₂ O ₃	CA	Calcium-aluminate	1600	2,98	0,76	1,0	
CaO·2Al ₂ O ₃	CA2	Calziumdi-aluminate	1750	2,91	0,62	1,05	
C	α-C	Graphite	3600	2,26	0,3-0,5	1,5	
SiC			2300	3,21	0,5	1,1	

Las materias primas a partir de las cuales se fabrican los refractarios actuales de magnesia-cromo son:

- Magnesita: obtenida generalmente por calcinación del carbonato de magnesio.
- Magnesita sinterizada: magnesia cocida a altas temperaturas sin llegar a fundirla.
- Mineral de cromo: cromita.
- Magnesita electro fundida: fundida en un horno eléctrico, obteniendo gran pureza por el hecho de la fusión.
- Magnesita-cromo electro fundida: obtenidos a partir de la fusión de una mezcla de cromita y magnesia.

La magnesia sinterizada se puede obtener a través de varios procesos, entre los que cabe destacar el proceso Nedmag por la elevada pureza de la magnesia obtenida. Este proceso consiste en la obtención de magnesia a partir de solución obtenida de mina, pasando por el retiro de las impurezas, precipitación, lavado y filtración, para después proceder a calcinación del $Mg(OH)_2$ obtenido para pasar a MgO , que finalmente será sometido a sinterización.

La cromita de mina se usa tal cual se ha extraído del yacimiento, tan sólo habiendo sido reducida de tamaño, pero sin aplicarle ningún proceso de depuración. Al tratarse de un mineral sin procesar, su composición es muy variable, destacando los siguientes componentes: Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Elevando el contenido de cromo en los refractarios de magnesia-cromo, aumenta el grado de refractariedad del material final y además la capacidad de resistir el ataque químico de escorias. Además, resisten muy bien los choques térmicos, y su volumetría es muy constante, por lo que son propicios a ser usados en hornos cuyo proceso sea discontinuo o semicontinuo.

La magnesia-cromo electro fundida se obtiene a partir de mezclar cromo y magnesia previamente molidas. Dicha mezcla es fundida en un horno eléctrico de electrodo sumergido alcanzando alrededor de los $2500^{\circ}C$. Una vez fundida la muestra, se procede a la etapa de enfriamiento lento para finalizar con la trituración del sólido formado. Durante el proceso de electro fusión, dado que la temperatura en la zona más cercana al electrodo es algo más elevada, la pureza del material en dicha zona es mayor que en zonas más alejadas.

La magnesia-cromo electro fundida es la materia prima más valorada de las empleadas en la fabricación del refractario de magnesia-cromo dado que su proceso de obtención es el más costoso y su pureza muy elevada. También se ha de tener en cuenta que su porosidad es muy baja al tratarse de un material resultado de electro fusión. Por tanto, por su pureza como por su baja porosidad, éste se hace una materia prima muy atractiva para la fabricación de refractarios de alta calidad.

Dentro de los refractarios de magnesia-cromo, existe una gama de calidades, la cual es el resultado del uso de diferentes proporciones de las materias primas mencionadas anteriormente. En general, a mayor proporción de magnesia-cromo electro fundida, mayor es la calidad del refractario final; en segundo lugar, la proporción de cromita y por último la de magnesia sinterizada o calcinada a muerte. Una completa descripción del

proceso de fabricación de refractarios para la industria del cobre se puede encontrar en (Perez, 2019).

3.2.1.2 Conminución

El proceso de conminución se desarrolla de manera discontinua en forma escalonada desde la trituración gruesa, fina y molienda. La ejecución de cada una de estas labores de conminución se lleva a cabo en diferentes equipos:

- Trituración gruesa: Triturador de mandíbulas, triturador de impacto, triturador de cono, triturador de rodillos.
- Trituración fina: triturador de impacto, triturador de cono, triturador de rodillos.
- Molienda: molino de rodillos anulares, molino de bolas, molino oscilante.

La elección apropiada de los equipos guarda relación con la dureza y la trabajabilidad del material a moler, el grado de fragmentación prevista en cada etapa, la morfología de los granos, etc. La intensidad de estas operaciones de conminución y la forma de llevarla a cabo se relacionan directamente con la morfología y el tamaño de los granos que se desean obtener. En general se busca para obtener una buena compacidad y cohesión granos irregulares o angulosos. Estos granos otorgan una mayor superficie por unidad de peso y brindan mayor isotropía en cuanto a propiedades termo-mecánicas. El tamaño de los granos depende del hábito cristalino de las materias primas y de su homogeneidad cristalográfica. Un dato a tener en cuenta es que, para evitar contaminaciones no deseadas en la conminución, los circuitos de molienda son separados para cada una de las materias primas.

La clasificación se realiza usando cribas, número de estas depende del total de fracciones que se desea obtener. Es condición *sine qua non* que este fraccionamiento garantice un material libre de humedad, ya que de otro modo se pueden producir aglomeraciones en los circuitos de clasificación obstruyéndolos. Para evitar esto es usual que estas cribas sean calefactoras.

3.2.1.3 Mezclado

Una vez trituradas las diferentes materias primas (de forma separada) y clasificadas por tamaño de grano, se procede al mezclado, teniendo en cuenta además la distribución de tamaños de grano final. Esta distribución de tamaños de grano determina el grado de “empaquetamiento” que se conseguirá en el posterior prensado.

Habitualmente se requiere al menos dos fracciones granulométricas: una que actúa de base (disperso) y otra (o varias) destinada a rellenar los huecos dejados por la más gruesa (matriz). El tamaño de la fracción base además de la proporción adicionada de cada una de las fracciones usadas influyen sobre la resistencia mecánica y térmica del refractario fabricado: por ejemplo, al crecer el tamaño de la fracción base, crece la refractariedad, pero también lo hace la porosidad, disminuyendo la resistencia mecánica (Perez, 2019).

Por tanto, para cada aplicación se debe estudiar la distribución más adecuada, controlando la relación entre los tamaños de partículas, de tal forma que la fracción de menor tamaño ocupe los huecos dejados por las fracciones de mayor tamaño,

consiguiendo el valor óptimo de empaquetamiento. Ejemplo de ello puede verse en el diagrama del trabajo de Westman y Hugill (Westman and Hugill, 1930)(Perez, 2019), ver Figura 22; este diagrama representa el empaquetamiento obtenido de usar dos fracciones granulométricas, indicando la fracción de cada tamaño que es la adecuada para obtener la máxima compactación posible.

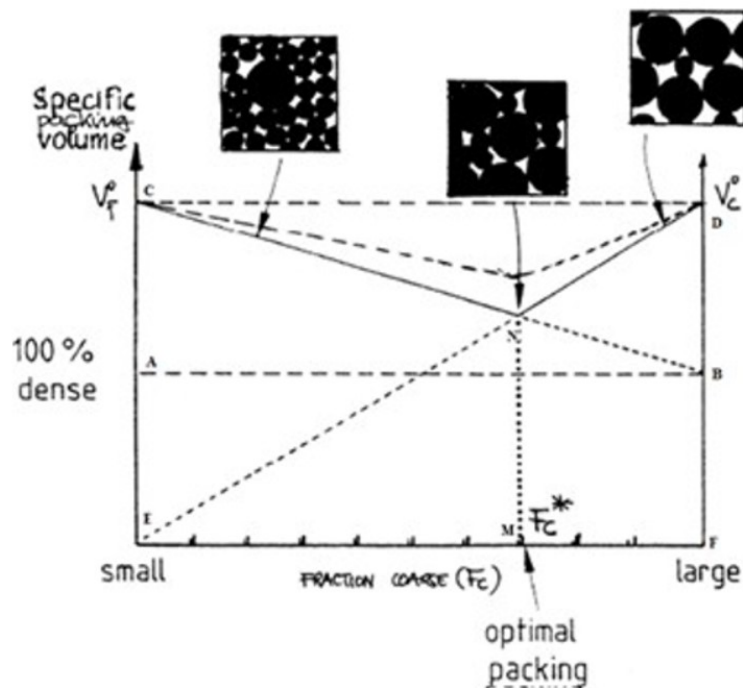


Figura 22. Diagrama de empaquetamiento (Westman and Hugill, 1930)

El mezclado es llevado a cabo en mezcladoras rotatorias durante varias horas, asegurando así la homogeneidad de la mezcla final obtenida. En las mezcladoras se dosifica, además de las materias primas refractarias, agentes aglomerantes que jugarán un papel fundamental en el proceso de cocción final en lo que respecta a las uniones intergranulares. Estos aglomerantes pueden ser inorgánicos (cal, cemento refractario, silicato sódico o sulfato de magnesia en solución acuosa entre otros) u orgánicos (alquitrán, breas, almidón, melazas, otros).

3.2.1.4 Prensado

A las operaciones anteriores les sigue el conformado, el que puede ser realizado mediante prensas (mezclas <10% humedad) o mediante conformado plástico (masas > 10% humedad). En ambos casos el resultado es una pieza con la densidad en verde que garantice la menor porosidad luego de la cocción. Este prensado normalmente es llevado de cabo en prensas de 2000-2500 t/cm³.

3.2.1.5 Secado

Secado para retirar el agua libre contenida, la cual se encuentra contenida en los poros y en las zonas intergranulares. Dada la existencia de agua en poros de difícil salida hacia

la superficie de la pieza, el secado debe empezar a temperatura inferior a 100°C de cara a facilitar la difusión lenta del vapor generado sin aumentar de la porosidad interna.

Esta es una de las razones de aplicar la etapa de secado previa a la cocción, ya que, si la extracción del agua de poro se efectuara durante la cocción, ésta se vería obligada a salir por medio de una capa sinterizada de material, aumentando la porosidad abierta de la pieza cocida.

Respecto al agua intergranular, ésta es retirada a temperaturas superiores a 100°C y su eliminación modificará el volumen de la pieza. Por ello, el secado se debe llevar a cabo teniendo en cuenta la curva de velocidad intrínseca de secado y contracción del material (Figura 23), (Perez, 2019): al principio existirá una película continua de agua sobre la superficie de las partículas la cual se moverá debido a las fuerzas de capilaridad tan rápido como sea eliminada y la pieza se contraerá en un volumen equivalente al agua perdida, poniéndose en contacto las partículas a medida que el agua es eliminada.

Cuando la pieza pierde el agua de fácil salida (punto crítico), el transporte de agua hacia la superficie se hace más difícil ya que los granos se han acercado, pasando a ser eliminada el agua por difusión gaseosa, siendo la velocidad de secado más lenta.

Para el secado se utilizan los secadores de tipo túnel y de cámara.

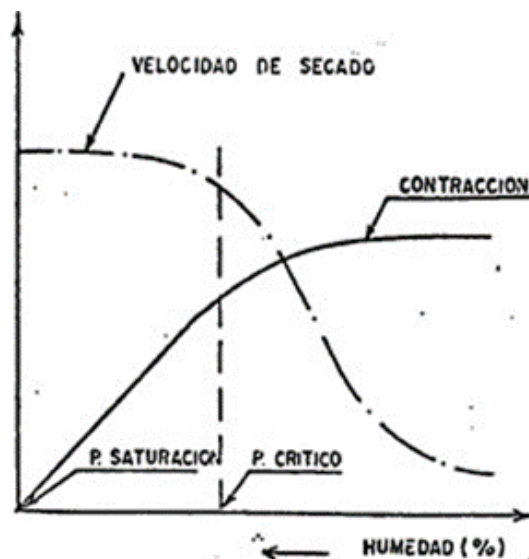


Figura 23. Curva de velocidad intrínseca de secado y la contracción del material (Perez, 2019).

3.2.1.6 Cocción

La última etapa del proceso de fabricación del refractario es la cocción, la cual es llevada a cabo habitualmente en hornos de túnel usando gas natural. Esta etapa se lleva a cabo en varias etapas, siendo la duración total más de tres días habitualmente.

La cocción determinará la estabilidad térmica y resistencias mecánicas del refractario final. Los parámetros fundamentales para controlar en la cocción son:

- I. Temperatura, la cual ha de ser al menos igual a la de trabajo del material para evitar transformaciones de fases de forma incontrolada e indeseada durante su uso
- II. Tiempo de tratamiento
- III. Velocidad de calentamiento y enfriamiento.

Los siguientes fenómenos ocurren durante la cocción:

- Cambios de fase en estado sólido o transformaciones cristalográficas, formándose especies estables que deben continuar después del enfriamiento (lento). Estas transformaciones llevan asociadas cambios de densidad en material refractario.
- Descomposición térmica para el caso de materias primas que no hayan sido estabilizadas térmicamente (minerales hidratados, carbonatos, sulfatos o materia orgánica, por ejemplo). Esta descomposición conlleva pérdida de masa de la pieza.
- Sinterización de los granos cristalinos, bien mediante formación de fases vítreas intercristalinas, las cuales pueden ser directas (caso de reacción entre granos) o procedentes de la matriz de aglomeración (caso de reacción entre granos y el aglomerante adicionado).

Como se dijo anteriormente, los hornos de cocción pueden ser de túnel o continuos y por hornadas o discontinuos.

Una vez instalado el material refractario en el horno donde va a trabajar, resulta de especial importancia llevar a cabo una adecuada curva de calentamiento (Figura 23) de cara a evitar la aparición de tensiones que deriven en grietas internas (micro o macro) y que propicien la reducción del rendimiento del material refractario durante su utilización en la campaña de trabajo. Estas grietas conllevarían la generación de efecto “spalling” acelerado del material refractario.

Por tanto, las curvas de calentamiento son diseñadas en base a las propiedades del refractario y al volumen instalado del mismo en los hornos (Slovikovskii and Gulyaeva, 2015). La temperatura máxima de la curva de calentamiento corresponde a la temperatura de trabajo del horno en el que sea instalado. La duración de la curva depende fundamentalmente del volumen de refractario instalado en el horno (a mayor volumen, mayor duración).

Los tramos de una curva de calentamiento suelen ser comunes, aunque difieran en la temperatura a la cual se dé cada uno y su tiempo de duración (Slovikovskii and Gulyaeva, 2015) Figura 24.

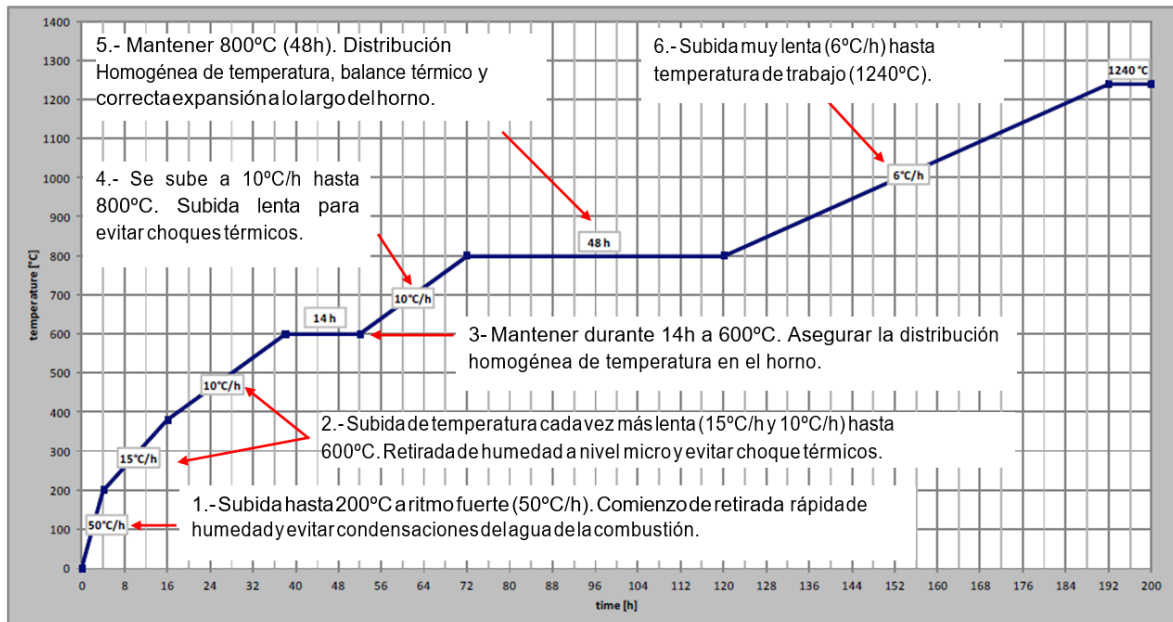


Figura 24. Ejemplo de curva de calentamiento de refractario en un horno pirometalúrgico. Se señalan las etapas que conforman dicha curva. (Slovikovskii and Gulyaeva, 2015)

3.2.1.7 Tipos de liga

Otro factor que determina la existencia de diferentes calidades de este tipo de refractario es el tipo de enlace que se haya formado (Liga) entre los granos que conforman su estructura (Gotot and Lee, 1995)(Perez, 2019)(Routschka and Wuthnow, 2012)(Sarkar, 2017)

Direct bonded

Una mezcla de mineral de cromo y magnesita se somete a un proceso de cocción a temperatura de 1650-1700°C. Al enfriarse, se produce la precipitación de espinela de cromo secundaria, $MgCr_2O_4$ (ver Figura 26) de alto punto de fusión la cual dispersa en los bordes de granos de la magnesita y las zonas intergranulares, uniéndose directamente los granos de magnesita con los de la espinela primaria y evitando que la unión se realice mediante fases silicatadas (silicate bonded) debido a la debilidad de estas puesto que son fases de bajo punto de fusión.

Rebonded

Se sinterizan (fusión y a la vez unión parcial de granos) los granos de magnesita con los de cromita a 2100°C aproximadamente. Este material pre-sinterizado (también llamado "oxicrom sinter") se somete a molienda y se vuelve a mezclar con mineral de cromo, para someter la mezcla resultante a una cocción adicional, pero en esta ocasión a menor temperatura que la anterior ocasión.

Se generan enlaces directos entre los granos de cromita y magnesita al igual que en el proceso de fabricación de los "direct bonded", pero además se generan granos pre-

sinterizados (oxicrom sinter). Con ello se consigue al aumento de la estabilidad del refractario desde el punto de vista químico y térmico respecto a los refractarios “direct bonded”.

Fused-Grain

Para mineral de cromo y la magnesia (MgO) son fundidos en un horno eléctrico, para posteriormente moldear el fundido formando lingotes y proceder a molerlos una vez enfriados. Posteriormente, el producto de la molienda se mezcla con mineral de cromo o cromita y magnesia, para ser cocida la mezcla (1550-1600°C). Su estabilidad química y térmica es aún mayor que la de los refractarios fabricados mediante la tecnología “rebonded”, dado que poseen menor porosidad, menor contenido de impurezas y por tanto mayor proporción de enlaces directos entre los granos que conforman la microestructura (las impurezas se suelen concentrar en los bordes de grano durante la fabricación del refractario) (Gregurek *et al.*, 2012).

Fused casted

Fabricados a partir de fundir en horno eléctrico en torno a 2500°C magnesia y cromita fundamentalmente, para posteriormente moldear el fundido con la geometría del refractario final. Los ladrillos de material electro fundido poseen excelentes propiedades refractarias y buena resistencia mecánica, aunque su resistencia al choque térmico los hace más frágiles (mayor tendencia a la aparición de grietas por este hecho). Además, poseen alta conductividad por su mayor pureza y por su casi nula porosidad. Su elevado precio provoca que en la práctica su uso sea muy limitado.

Un diagrama esquemático del proceso completo de fabricación de ladrillos puede observarse en la Figura 25.

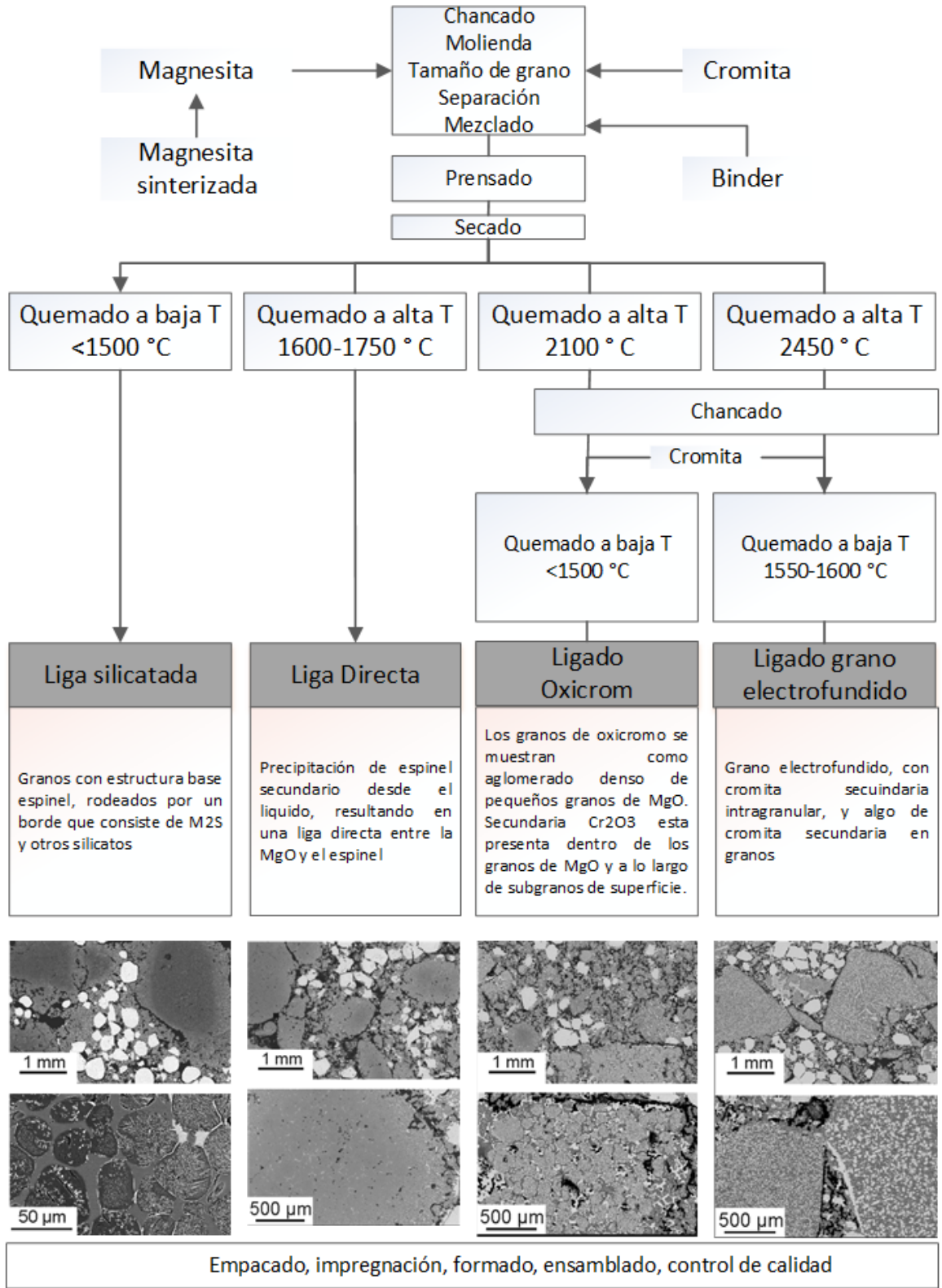


Figura 25. Diagrama de flujo para fabricación de ladrillos (Taschler, 2004a)

3.2.2 Propiedades ladrillos refractarios

La degradación de un material refractario es debida al ataque químico de las sustancias con las que entra en contacto (fundidos y gases), así como a los choques térmicos y mecánicos (incluido el efecto de erosión) durante su utilización (Petkov, 2007) (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014). Cada una de las propiedades de los materiales refractarios determina su mayor o menor capacidad para afrontar cada uno de estos aspectos mencionados (Goni *et al.*, 2006):

3.2.2.1 Resistencia pirosfópica (Pyrometric Cone Equivalent según ASTM C24)

Llamada también refractariedad, se relaciona con la temperatura a la que el material comienza a deformarse sin aplicación de carga externa alguna sobre la pieza.

Esta temperatura (o rango) es más representativa o útil que la temperatura de fusión propiamente dicha dado que, cuando el material comienza a dar signos de reblandecimiento, éste deja de ser apto para su utilización por motivos de integridad del horno en el que se encuentre instalado. La temperatura a la que comienza a reblandecerse el material siempre es más baja que la de fusión.

El valor de temperatura de reblandecimiento cuando el material está sometido a carga es más realista o útil que la propia resistencia pirosfópica. Ello se debe a que cuando el material se encuentra instalado en un horno, actúan sobre él cargas debidas a varios factores, entre los que destacan el peso del resto de refractario instalado, fuerzas de dilatación o la fuerza que pueda ejercer el baño fundido contenido en el horno (presión méatalo estática).

Los ensayos son llevados a cabo aplicando una determinada carga sobre el material y elevando la temperatura hasta obtener una determinada deformación previamente establecida según la norma seguida (los valores de la carga aplicada y la deformación máxima admisible varían de una normativa a otra).

3.2.2.2 Dilatación

Son variaciones de volumen producidas como consecuencia de incrementar la temperatura. Normalmente, suelen ser lineales (como el caso de la magnesia), pero en algunas ocasiones no lo son debido a cambios polimórficos (material alotrópico). La dilatación de un refractario juega un papel muy importante en el diseño de un horno, siendo necesaria la instalación de juntas de expansión ubicadas estratégicamente según los cálculos de dilatación del conjunto del refractario a instalar, y el diseño de la adecuada curva de calentamiento.

3.2.2.3 Conductividad térmica

Se expresa a través del coeficiente de conductividad y su valor es variable con la temperatura. Muchos son los factores que determinan el valor de esta, como son la composición, mineralogía, distribución de tamaño de grano, porosidad, densidad y tipos de poros entre otros.

3.2.2.4 Calor específico

Representa la cantidad de calor por unidad de masa para elevar 1°C la temperatura y su valor depende de la composición, mineralogía, distribución de tamaño de grano, porosidad, densidad y tipos de poros entre otros.

3.2.2.5 Resistencia al choque térmico

Mide la capacidad del material refractario para afrontar los cambios repentinos de temperatura, tanto subidas como bajadas. Esta propiedad se ha de tener muy en cuenta en tipos de hornos cuyo proceso de trabajo sea por lotes, o bien zonas de los hornos que se encuentren expuestas al exterior (bocas de carga, por ejemplo).

3.2.2.6 Densidad

La densidad real corresponde al peso del material dividido por su volumen (excluyendo los poros). En cambio, para el cálculo de la densidad aparente, se usa el volumen incluyendo los poros del material. La diferencia entre ambas densidades puede usarse como indicativo de la calidad del material dado que tendrá menor porosidad, presentando mejor resistencia al ataque químico (menor infiltración) así como a los choques mecánicos (Goni *et al.*, 2006).

3.2.2.7 Porosidad

Se definen dos tipos de porosidades que son la total y aparente. La total (true porosity) es el producto del volumen total de los poros y el volumen del material. En cambio, la porosidad aparente (apparent porosity) sólo tiene en cuenta el volumen de los poros abiertos (Goni *et al.*, 2006)(Pérez, Moreno-Ventas and Ríos, 2018).

Normalmente, la porosidad aparente resulta muy útil de cara a determinar la tendencia de un material a ser infiltrado por un fundido en la operación: los poros abiertos son los que realmente entran en contacto con los materiales fundidos y permiten su paso hacia zonas interiores del refractario, siendo así facilitadores de la degradación química.

3.2.2.8 Resistencia a la compresión en frío

Se define como el peso máximo que puede soportar a temperatura ambiente por unidad de superficie (N/mm²), sirviendo así de referencia del grado de homogeneidad respecto a otro material (a igualdad del resto de parámetros).

3.2.3 Sistemas binarios de interés

El resultado del ataque de un material refractario, por una escoria o fundido, es la disolución de aquel en el líquido. Este proceso de disolución depende de:

- I. La temperatura
- II. La composición del fundido
- III. La composición de todas las fases refractarias
- IV. De la presión y atmósfera del horno.

La fuerza conductora, para el proceso de disolución del refractario por el fundido, es la reducción en la energía libre del sistema que tiene lugar como consecuencia de los cambios químicos-físicos producidos por el ataque. Estos cambios se pueden calcular mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde ΔH es el cambio de entalpia y ΔS es el cambio de entropía de la reacción a la temperatura absoluta T . Si ΔG tiene un valor negativo, la reacción lleva consigo una disminución de la energía libre del sistema y este evoluciona hacia un estado más estable, es decir tiene lugar la reacción (el ataque).

Los valores necesarios para calcular ΔG están tabulados para la mayoría de los compuestos puros en el estado estándar, pudiéndose calcular los cambios desde dicho estado mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

donde ΔG° es el valor de la energía libre en las condiciones estándar, R es la constante de los gases y K la constante de equilibrio para la reacción en las condiciones de estudio. En el equilibrio $\Delta G = 0$ por lo que la energía libre de Gibbs podría ser calculada como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Así pues, en principio, es posible calcular la constante de equilibrio de la reacción, a partir de los valores tabulados de ΔG° , y ver hacia donde evoluciona. Para hacer dicho cálculo se han de considerar todas las posibles reacciones y se tienen que conocer las concentraciones reales. Debido a esto, dicho cálculo, en la práctica, es a menudo difícil, por no decir imposible.

Estos principios termodinámicos son los que controlan la corrosión de los refractarios, si bien los factores cinéticos, pueden hacer que un material refractario sea utilizable a pesar de que sea termodinámicamente inestable. La aplicación de la termodinámica a los problemas de corrosión de los refractarios encuentra frecuentemente solución haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases, los cuales nos indican que fases son estables a una temperatura y composición dadas. Desafortunadamente muchos sistemas escoria refractario o vidrio fundido-refractario son tan complejos que los diagramas de equilibrio de fases apropiados no son conocidos. Sin embargo, la reducción de un problema complejo a un sistema binario, ternario o cuaternario puede ser en la mayoría de los casos de gran utilidad (Aza, 2006).

3.2.3.1 MgO-Cr₂O₃

Para tener una primera aproximación del comportamiento que posee el refractario, podemos observar el diagrama de fases binario presentado en la Figura 26. En el diagrama se observa que las temperaturas de fusión de MgO y Cr₂O₃ son cercanas a 2800°C y 2150°C respectivamente. En la aleación MgO y Cr₂O₃ se tienen fases sólidas en todo el rango de composición hasta 2150°C aproximadamente, luego de esto se forma la fase líquida lo que, en caso de ocurrir, genera una pérdida de la estructura del refractario; se tienen dos reacciones eutécticas a 2330°C y 2150°C a las composiciones de Cr₂O₃ 62 %p/p y 92 %p/p respectivamente y, se genera la formación del compuesto MgO·Cr₂O₃ (Periclase) a una composición de 20 %p/p MgO-80 %p/p Cr₂O₃.

Es importante destacar la solubilidad de Cr₂O₃ para formar la solución sólida periclase que alcanza un valor para la composición de Cr₂O₃ de 45%p/p a la temperatura de reacción eutéctica, por otro lado, MgO en Cr₂O₃ es insoluble y no forma solución sólida.

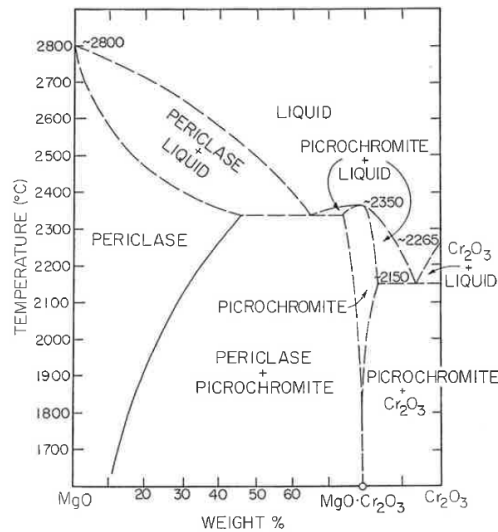


Figura 26 Diagrama de fases binario, sistema MgO-Cr₂O₃(Muan and Osborn, 1965).

3.2.3.2 MgO – Fe₂O₃

La interacción MgO-Fe₂O₃, se presenta en la Figura 27. La interacción de Fe₂O₃ en la matriz MgO forma una solución sólida llamada magnesiowüstita hasta una máxima solubilidad de 67%p/p Fe₂O₃ a 1700 °C. sobre esta temperatura aparece una fase líquida que aumenta en contenidos de MgO hasta alcanzar el 100% a 2800°C. A temperaturas de 1200°C a 1300°C y concentraciones de Mg de 70% existe una fase sólida denominada magnesio ferrita que puede generarse al estar en contacto la magnesiowüstita con Fe₂O₃.

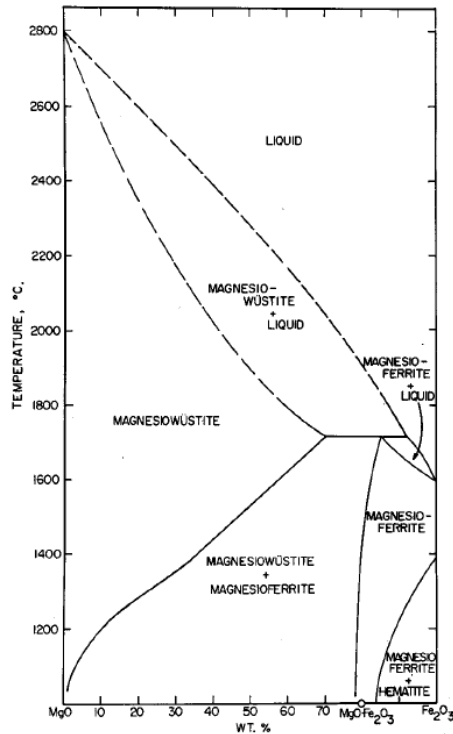


Figura 27 Diagrama binario, MgO-Fe₂O₃(Phillips, Bert, Somiya, Shigeyuki, Muan, 1961) .

3.2.3.3 MgO-SiO₂

Para analizar el efecto de la sílice contenida en el ladrillo refractario, se debe estudiar el diagrama de fases binario del sistema MgO-SiO₂ que se muestra en la Figura 28, en él se muestra que la temperatura de fusión de la sílice es de 1723°C aproximadamente. El diagrama permite conocer la interacción de estos dos óxidos la que presenta varias reacciones invariantes, una de sus principales se asocia a la reacción invariante eutéctica que ocurre a una temperatura de 1546°C con una composición de 64%p/p SiO₂, esto implica que si la temperatura del sistema llegase a ser la antes mencionada el ladrillo refractario forme fase líquida al encontrar dicha composición en alguna parte de su volumen, esto conlleva una pérdida en la resistencia del ladrillo refractario tanto química como mecánica.

Por otro lado, es importante destacar que no se presenta la formación de soluciones sólidas así, se tiene que tanto MgO como SiO₂ no integran al otro compuesto para formar una fase y, por el contrario, una pequeña adición de un compuesto en el otro conduciría a la formación de dos fases, de esta manera si la sílice es aportada por la escoria, la microestructura del refractario se podría ver alterada a raíz de los diferentes campos bifásicos presentes en todo el rango de composición.

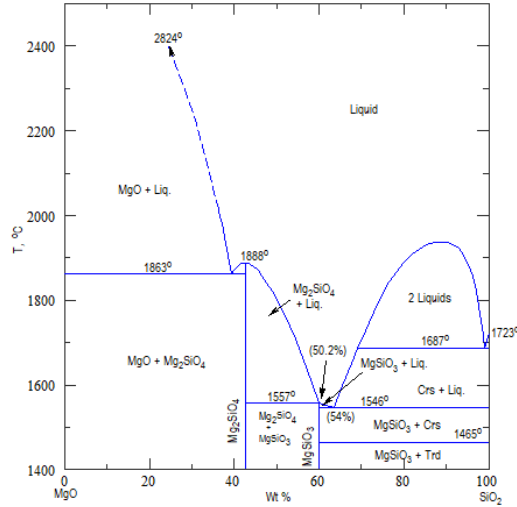


Figura 28. Diagrama de fases binario, sistema MgO-SiO₂. (Wu *et al.*, 1993)

3.2.3.4 MgO-CaO y MgO-Al₂O₃

Considerando los óxidos menores presentes en el ladrillo refractario tales como CaO y Al₂O₃, se presentan los diagramas de fases relacionados a la interacción de MgO y Cr₂O₃ con los óxidos mencionados, los que se muestran en la Figura 29, Figura 30, Figura 33 y Figura 34.

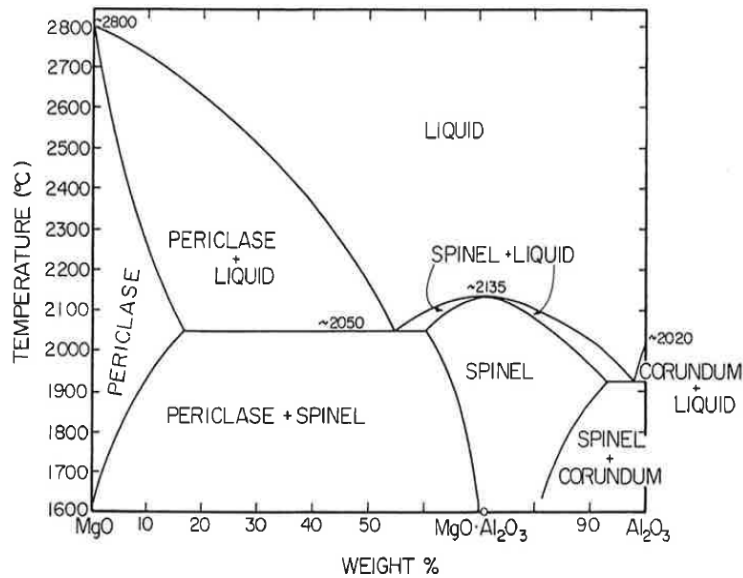


Figura 29. Diagrama de fases binario, sistema MgO-Al₂O₃ (Muan and Osborn, 1965).

El diagrama de fases binario del sistema MgO-Al₂O₃, ver Figura 29, muestra solubilidad de la Al₂O₃ en la matriz periclasa a altas temperaturas alcanzando un máximo de solubilidad a una temperatura de 2050°C y 15% Al₂O₃ aproximadamente, por otro lado la solubilidad de MgO en la matriz Al₂O₃ es nula, cabe destacar que la temperatura mínima para tener presencia de fase líquida es de aproximadamente 1950°C dada por la reacción

eutéctica presentada, o visto de otro modo, la temperatura máxima de trabajo que podría tener un refractario hipotéticamente puro de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

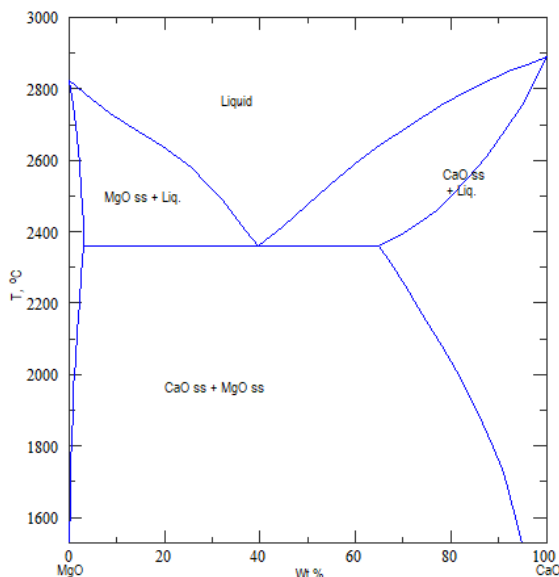


Figura 30. Diagrama de fases binario, sistema MgO-CaO (W.J.M. van der Kemp, J.G. Blok, P.R. van der Linde, H.A.J. Oonk, 1994).

La Figura 30 muestra el comportamiento que tiene la aleación MgO-CaO , aleación que presenta solubilidad parcial con una reacción eutéctica a los 2350°C aproximadamente, se puede ver la formación de solución sólida asociada al MgO con hasta un 5%p/p CaO a la temperatura de reacción eutéctica, además, la formación de la solución sólida asociada a CaO permite la incorporación en su red cristalina de un 35%p/p MgO a la temperatura de reacción eutéctica, cabe destacar la estabilidad del campo bifásico hasta los 2350°C aproximadamente.

3.2.3.5 $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

La Figura 31 muestra el diagrama de fases binario del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, este presenta una reacción peritectica a unos 2100°C a una composición aproximada de 40%p/p Fe_2O_3 . Presenta una solución sólida de la forma $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ en todo el rango de composición hasta una temperatura aproximada de 1380°C , luego a medida que aumenta la temperatura y disminuye la cantidad de Fe_2O_3 sigue siendo estable la solución sólida mencionada. Otra solución sólida que presenta esta aleación es espinel de Fe-Cr , presente entre las temperaturas 1380°C y 2100°C en un rango de composición de 40%p/p a 100%p/p de Fe_2O_3 .

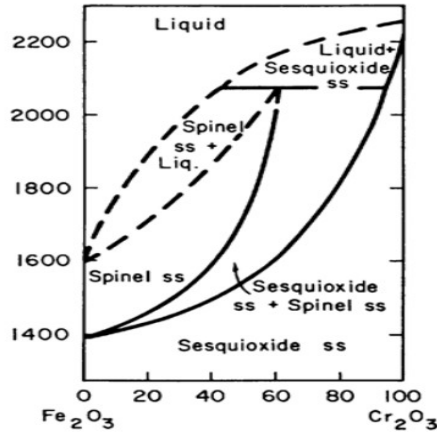


Figura 31. Diagrama de fases binario, sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maun and Somiya, 1988)(Kulkarni, 2019)

3.2.3.6 $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

La Figura 32 muestra el diagrama de fases del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, de la cual se desprende que estos óxidos son insolubles y no forman solución sólida, además se puede observar que la aleación permanece en estado sólido hasta los 1720°C aproximadamente, temperatura en donde ocurre una de las reacciones eutécticas a una composición de 98%p/p SiO_2 aproximadamente, finalmente es importante destacar que en todo el rango de composición hasta la temperatura de formación de líquido se está en presencia de Cr_2O_3 y cristobalita.

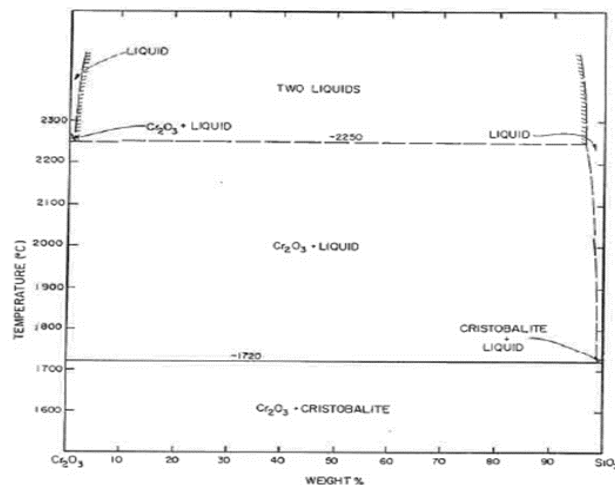


Figura 32. Diagrama de fases binario, sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Muan and Osborn, 1965).

3.2.3.7 Cr₂O₃-CaO y Cr₂O₃-Al₂O₃

Considerando la interacción de Cr₂O₃ y CaO, Figura 33, se puede ver que esta aleación es insoluble al no formar campos de solución sólida, además presenta una reacción eutéctica a los 1022°C a una composición de 45%p/p CaO, esto indica que el refractario a la temperatura de trabajo del proceso de fusión-conversión presentaría eventualmente una fase líquida si sobrepasa una composición de 26%p/p CaO.

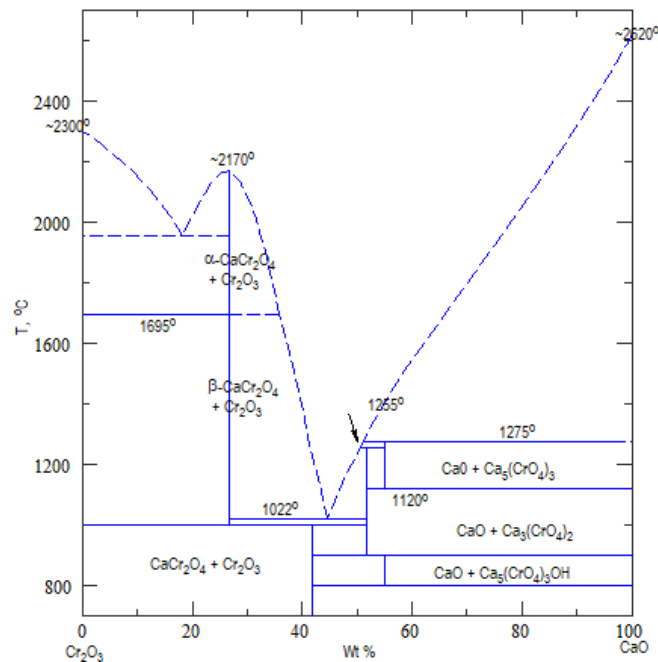


Figura 33. Diagrama de fases binario sistema Cr₂O₃-CaO(Kaiser, Sommer and Woermann, 1992)

La Figura 34 muestra el comportamiento de Al₂O₃ y Cr₂O₃ en función de la temperatura y composición, esta aleación es de solubilidad total, la cual forma solución sólida por debajo de los 2020°C aproximadamente en todo el rango de composición, es decir, si se asocia a la temperatura de trabajo en el proceso de conversión se tiene que si el ladrillo fuese solo de éstos óxidos permanecería inalterable a tal temperatura, sin considerar la interacción que pueda tener este con la escoria.

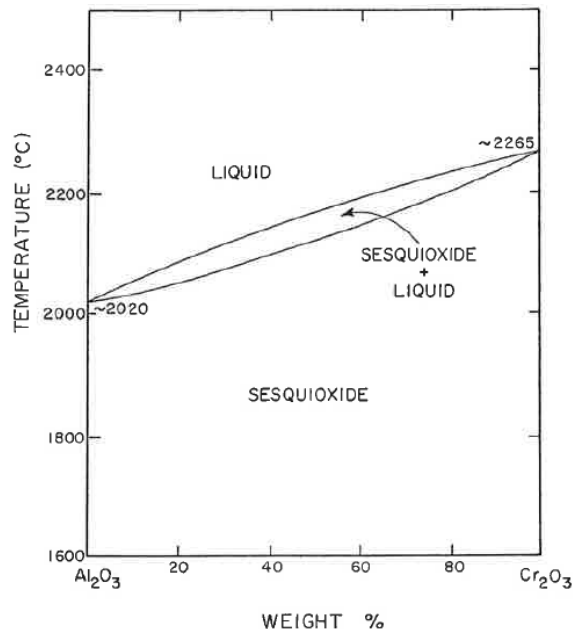


Figura 34. Diagrama de fases binario, sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Muan and Osborn, 1965)

3.2.4 Sistemas ternarios de interés

3.2.4.1 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A raíz de lo mostrado en el capítulo anterior es claro que el ladrillo refractario no puede ser analizado simplemente por un sistema binario, por ello una aproximación más real puede ser el estudio de sistemas ternarios.

En el ternario $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 35) se señala mediante un recuadro rojo la composición normalizada promedio para el refractario presentado en la Tabla 6. De ella se observa que el refractario mantiene a 1500°C una microestructura asociada a la fase MO (monóxido, MgO) y espinel ($\text{MgO}^*(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$).

En la medida que aumenta la temperatura, el campo de periclasa aumenta, generando que algunas de las composiciones del refractario puedan ser solamente asociadas a la fase periclasa.

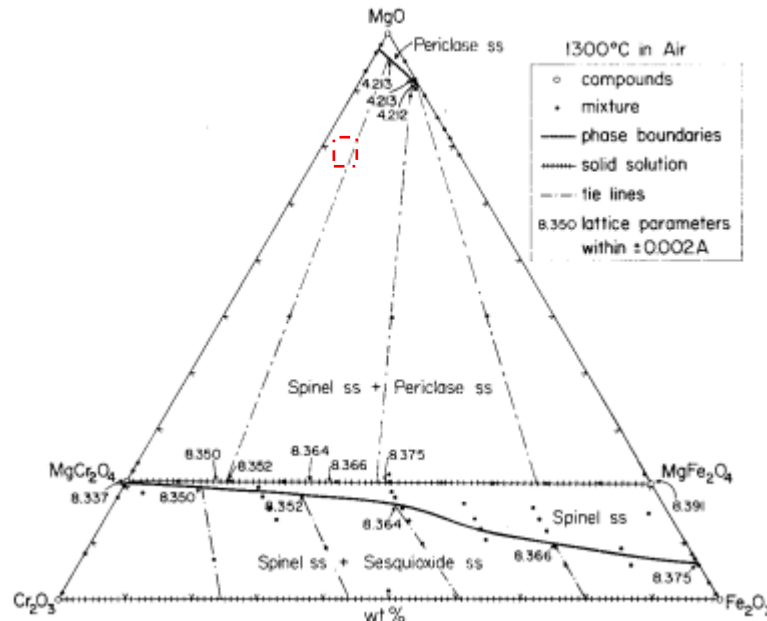


Figura 35. Diagrama sistema MgO-Fe₂O₃-Cr₂O₃, 1300°C (Smothers, 1968)

3.2.4.2 MgO-Cr₂O₃-SiO₂

Por otro lado, la composición del refractario indica también la presencia de SiO₂, esto hace necesario analizar el sistema MgO-Cr₂O₃-SiO₂. Del diagrama de fases presentado en Figura 36, se desprende que no existe la formación de una fase líquida hasta que se alcanza la temperatura de 1548°C, que es la temperatura del eutéctico ternario, ver Figura 37.

De acuerdo con las composiciones estándar de un ladrillo MgO-Cr₂O₃ y el diagrama de fases se observa que el ladrillo permanece sólido hasta los 2500°C aproximadamente (ver recuadro rojo), dichas temperaturas límites son superiores a la temperatura de trabajo del proceso de conversión de cobre la cual rodea los 1250°C, es decir, se mantiene inalterable hasta unos 1000°C por sobre la temperatura de operación.

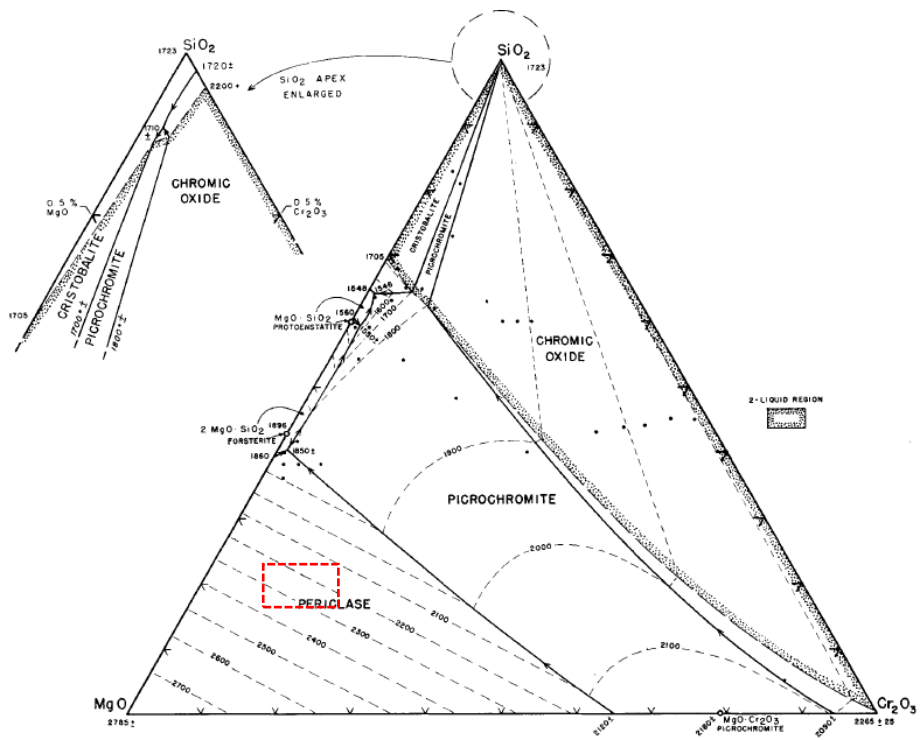


Figura 36. Diagrama de fases MgO-Cr₂O₃-SiO₂(Keith, 1954)

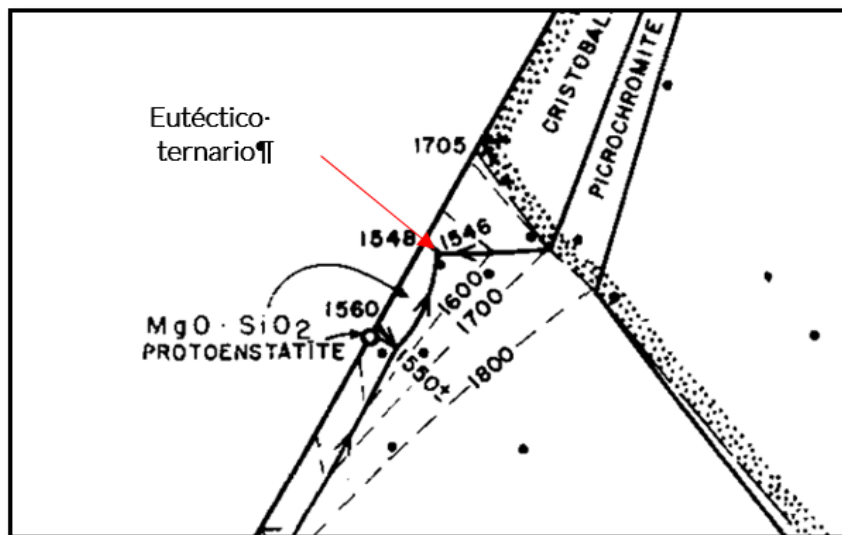


Figura 37. Diagrama MgO-Cr₂O₃-SiO₂, Zoom del punto eutético ternario

3.2.4.3 Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃ y Cr₂O₃-MgO-CaO

Es importante destacar que el ladrillo refractario está compuesto por óxidos menores que provienen principalmente de la cromita mineral, tal como Al₂O₃ y CaO, es por esto que se estudian los diagramas de fases relacionados a estos óxidos con los principales componentes del ladrillo refractario, así se estudia el diagrama de fases MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃ y MgO-Cr₂O₃-CaO que se muestran en la Figura 38 y Figura 39 respectivamente.

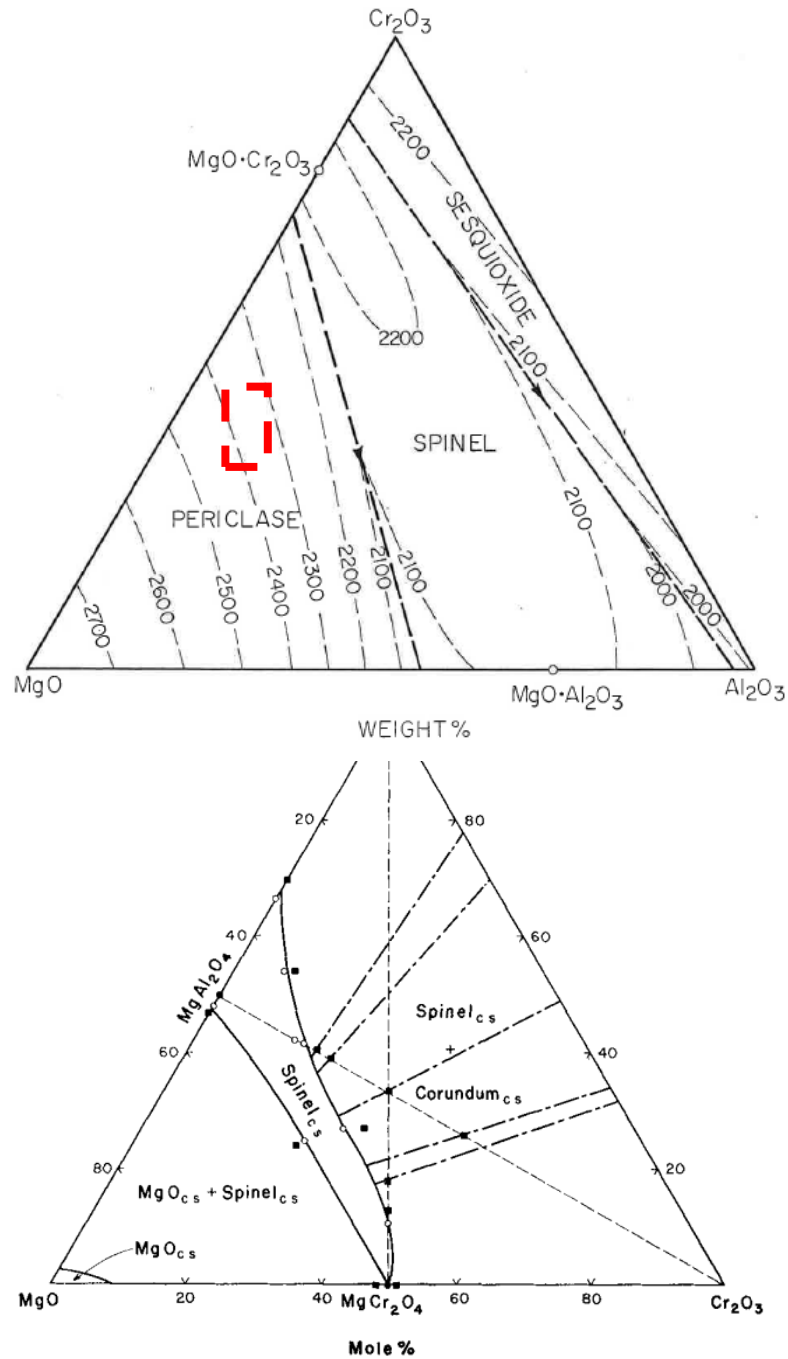


Figura 38. Diagrama de fases Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃(Muan and Osborn, 1965).

En el sistema mostrado en la Figura 38 se distinguen tres campos de solución sólida, los que son 100% sólidos a una temperatura por debajo de 1950°C aproximadamente, utilizando los datos normalizados de la Tabla 6 (asociando la composición otros a Al_2O_3 en su totalidad), se puede decir que en la composición de trabajo se tiene un refractario sólido hasta los 2500°C siendo ésta la máxima temperatura que puede resistir el ladrillo antes de formar líquido.

Para el diagrama de fases presentado en la Figura 39, se puede ver que el sistema a una temperatura de 1700°C no presenta fase líquida, siendo apto para ser trabajado hasta esta temperatura. Además, a las composiciones normalizadas de la Figura 39, se puede ver que las fases que debería tener el refractario en todo el rango serían CrO_2 + monóxido + monóxido#2 + spinel, destacando que no presenta fase líquida.

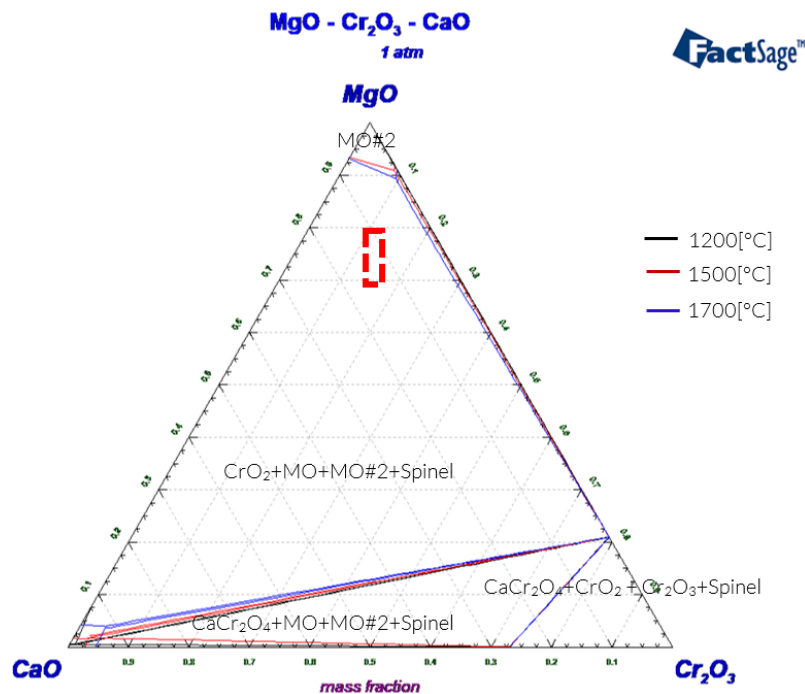


Figura 39. Diagrama de fase, sistema MgO-CaO-Cr₂O₃, FactSage 7.1

Entre los ternarios estudiados asociados a los componentes del ladrillo refractario se presenta el punto de eutéctico ternario de menor temperatura en el sistema MgO-Cr₂O₃-SiO₂, por ello se puede decir que el ladrillo, sin contacto con escoria, es refractario hasta los 1548°C.

3.3 Mecanismos de desgaste

Los principales requisitos de los refractarios en la industria del cobre pueden clasificarse en: Resistencia a las temperaturas; resistencia a la acción química; capacidad de soportar cambios bruscos de temperatura; absorción mínima de escoria y metal y ausencia de defectos de fabricación. De no ser maximizados estos requisitos, la vida útil de los refractarios disminuirá afectando la disponibilidad y producción de los hornos (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014) (Schlesinger, 1996) .

Típicamente, el desgaste del ladrillo refractario tiene diferentes causas, las que generalmente se clasifican en:

- I. Químicas
- II. Mecánicas
- III. Térmicas.

Estas se pueden manifestar individualmente o como una combinación de ellas, como se representa en la Figura 40, elaborada por (Petkov, 2007).

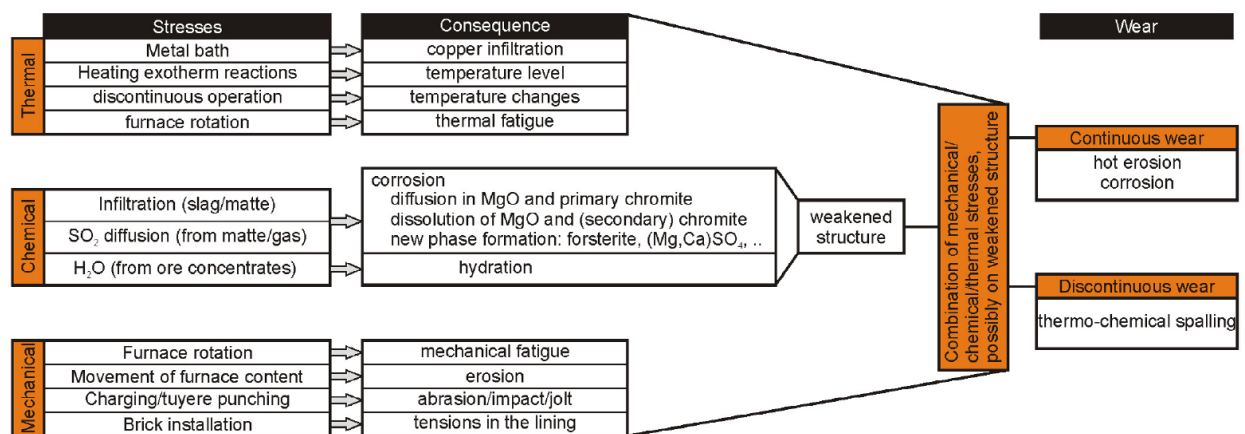


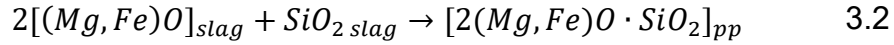
Figura 40 Mecanismos de degradación del ladrillo refractario

3.3.1 Degradación Química

3.3.1.1 Infiltración de Escoria

La infiltración ocurre debido a la porosidad propia de los ladrillos refractarios, este fenómeno se produce cuando la escoria está en contacto con el refractario; como consecuencia se tiene una densificación del ladrillo cerca de la cara en contacto con la escoria, cara caliente o hot face (HF).

Al estar en contacto con la escoria se genera una disolución de las fases del ladrillo, principalmente MgO, de esta manera la magnesita pasa a ser parte de la escoria. Eventualmente la escoria más próxima al ladrillo estará saturada en MgO lo que dará paso a la precipitación de "Olivino" tal como se muestra en la siguiente reacción 3.2 (Petkov *et al.*, 2007):



Esta precipitación también puede ocurrir por una disminución en la temperatura de operación, estas dos formas de precipitación de olivino se pueden explicar con el diagrama de fases binario presentado en Figura 41 donde se ve que, al disminuir la temperatura se ingresa al campo bifásico escoria + olivino, esta situación también ocurre si se aumenta la concentración de MgO en el sistema.

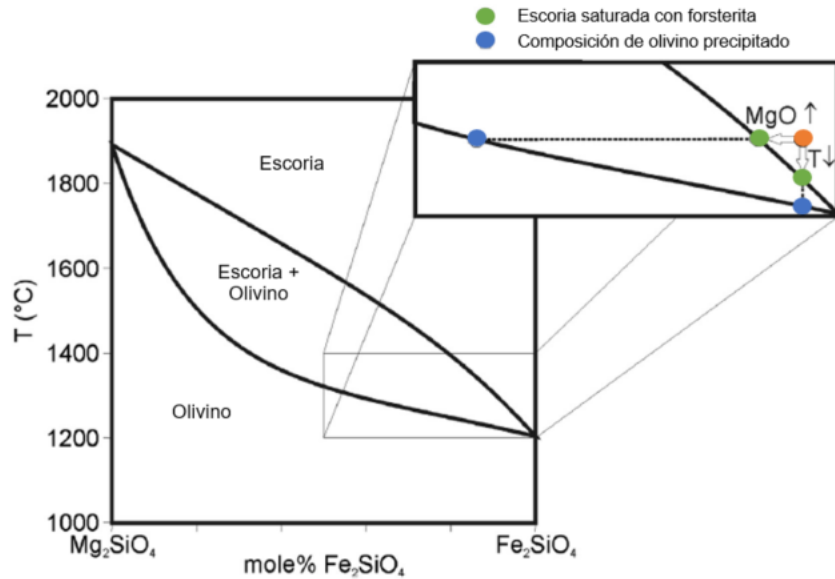
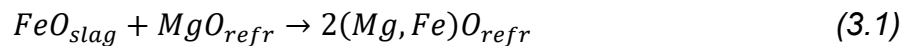


Figura 41. Diagrama binario Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄.

Además de la disolución y precipitación en la escoria, dentro del ladrillo ocurre la reacción para la formación de magnesiowüstita (Bazán *et al.*, 2012), una solución sólida de FeO y MgO, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el diagrama de fases ternario isotérmico a 1300°C presentado en la Figura 42 se puede ver que la región de estabilidad de la fase magnesiowüstita está presente en un amplio rango de concentración de MgO y FeO y, a diferentes presiones parciales de oxígeno, a su vez, esta región se amplía a medida que la presión parcial de oxígeno disminuye.

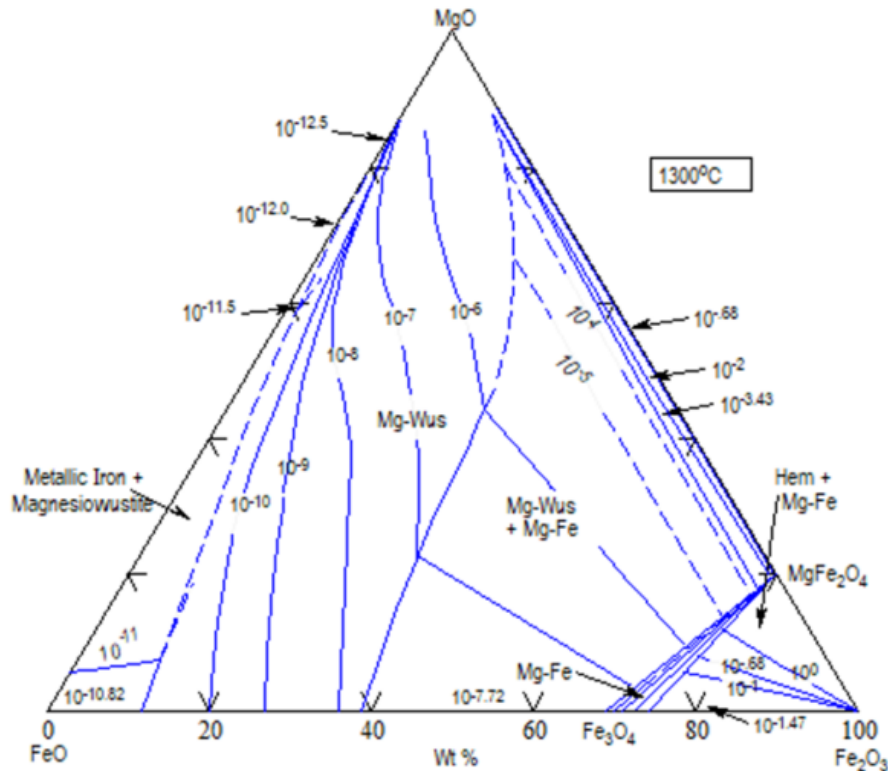


Figura 42 Diagrama de fases ternario isotérmico a 1300°C, sistema FeO-Fe₂O₃-MgO

3.3.1.2 Difusión de gas SO₂

En el proceso de conversión la mata es oxidada, como consecuencia se genera la formación SO₂ gaseoso, la oxidación de este a SO₃ permite a temperaturas por debajo de 1050°C, reaccionar con los óxidos del ladrillo refractario para así formar nuevas fases, principalmente MgSO₄ y CaSO₄, lo que trae consigo un aumento de volumen ayudando a ocupar los poros del ladrillo. Esto genera una densificación y debilitamiento de los enlaces del ladrillo refractario que permiten la formación de grietas (Taschler, 2004b).

El compuesto MgSO₄ puede desintegrarse en finos granos de MgO al aumentar la temperatura a medida que avanza la infiltración, esto conduce a la formación de nuevos compuestos estables que no son afectados por SO₂, algunos de estos son: MgO-Ca₂SiO₄-Ca₃MgSi₂O₈-CaMgSiO₄-Mg₂SiO₄-(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)₂O₄. (Taschler, 2004b)

En el diagrama de estabilidad presentado en Figura 43 se puede ver la región en donde los compuestos MgO y Mg₂SiO₄ son estables, además al considerar el rango de las presiones parciales de S₂ y O₂ en la etapa de fusión (recuadro rojo) se explica la estabilidad de los compuestos mencionados que no son afectados por SO₂.

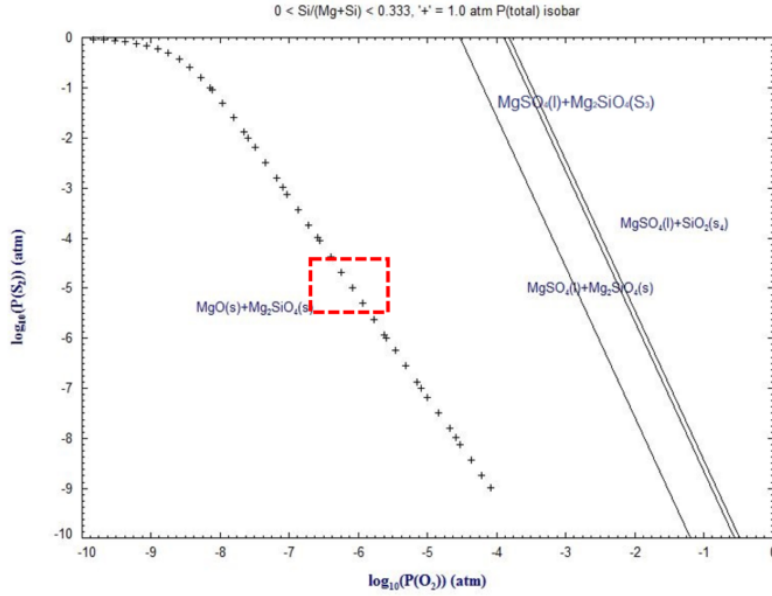
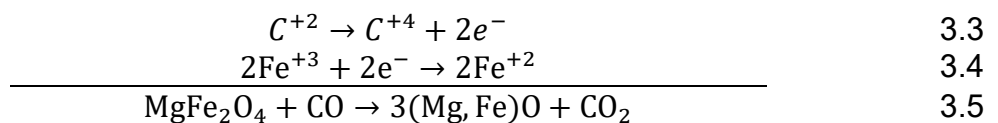


Figura 43. Diagrama de estabilidad Mg-Si-S-O a 1250[°C], FactSage 7.1

3.3.1.3 Efecto de la variación parcial de oxígeno

La variación de la presión parcial de oxígeno, en especial, bajo condiciones reductoras puede generar la reducción del ion férrico a ion ferroso e incluso a hierro metálico, lo que genera cambios en la estructura interna del ladrillo refractario debido a alteraciones de sus compuestos principales, este proceso redox puede también ocurrir por C o CO, así como por metales bases como Sn o Zn. Uno de los compuestos más susceptible a este fenómeno es $MgFe_2O_4$ generando una disminución de su volumen acorde a las siguientes reacciones. (Taschler, 2004b)

Para la reacción 3.5, se tiene la oxidación del carbono (3.3) y la reducción del ion férrico a ion ferroso (3.4), además se reconoce la presencia de Mg como ion espectador, tal como se muestra a continuación:



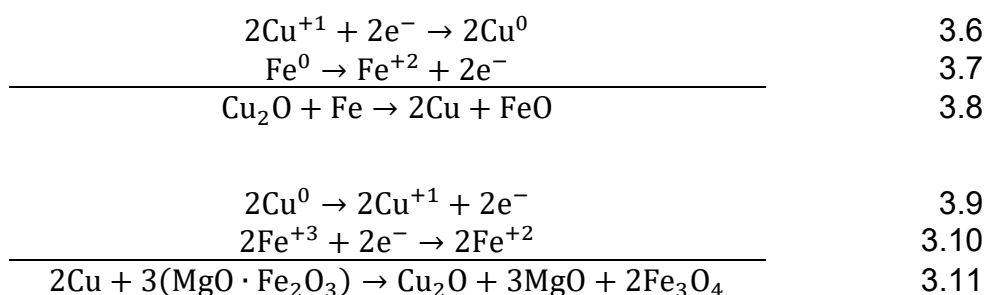
Considerando que la temperatura favorece la difusión, este mecanismo da lugar al movimiento de iones ferrosos en las cercanías de los granos de periclasa, de esta manera se produce el fenómeno antes descrito provocando vacíos entre los granos. Cabe destacar que una posterior oxidación no generará una reestructuración de la microestructura a la original. De esta manera una repetición del proceso redox resulta en un debilitamiento y posterior desintegración de la microestructura del revestimiento refractario. (Conference, 2004)

3.3.1.4 Oxidación de cobre

A pesar de que este fenómeno es descrito como un simple proceso de infiltración, sus consecuencias son más complejas debido a sus reacciones con el ladrillo refractario.

Por un lado, el cobre metálico puede cambiar su valencia si es expuesto a altas presiones parciales de oxígeno, como Cu_2O y posteriormente a CuO . Estas transformaciones están asociadas a un aumento de volumen del 75% aproximadamente, causando grietas al interior del ladrillo disminuyendo la resistencia al desgaste. (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014)

Así mismo la infiltración puede conducir a una interacción entre el cobre oxidado y los constituyentes del ladrillo refractario, en donde el óxido de cobre (I) es reducido por el sistema Fe/FeO a cobre metálico (reacción 3.8) y, a su vez, el cobre metálico es oxidado por el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3//\text{Fe}_3\text{O}_4$, como se presenta a continuación (reacción 3.11) (Rigby and Hamilton, 1961):



3.3.2 Degradación térmica

En los hornos rotatorios, tales como el Convertidor Teniente, Convertidores Peirce Smith, la temperatura juega un rol fundamental en cuanto al desgaste de los ladrillos refractarios, principalmente por la oscilación en la temperatura para cuando estos rotan, pasando desde altas temperatura a baja temperatura en pocos minutos.

3.3.2.1 Temperatura

La temperatura de servicio en el proceso de conversión es de 1250°C aproximadamente, la cual está por debajo de la máxima temperatura de servicio tolerada por un refractario Mg-Cr como se menciona en la sección sobre Refractarios. Considerando los diagramas de fases de la Figura 35, Figura 36, Figura 37 y Figura 38 los que muestran las interacciones de los elementos presentes en los diferentes tipos de refractarios se tiene que la temperatura máxima de servicio que soporta el refractario, sin considerar los efectos de la infiltración de la escoria es de 1548°C dada por el punto eutéctico ternario del sistema $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

La variación de la temperatura en el convertidor PS y en un CT se muestra en la Figura 44, este perfil se obtiene a partir de una modelación matemática, donde se puede observar que en ambos casos el refractario no lograría alcanzar la temperatura del

eutéctico ternario, validando por tanto la utilización de este tipo de refractarios en el proceso de producción de cobre.

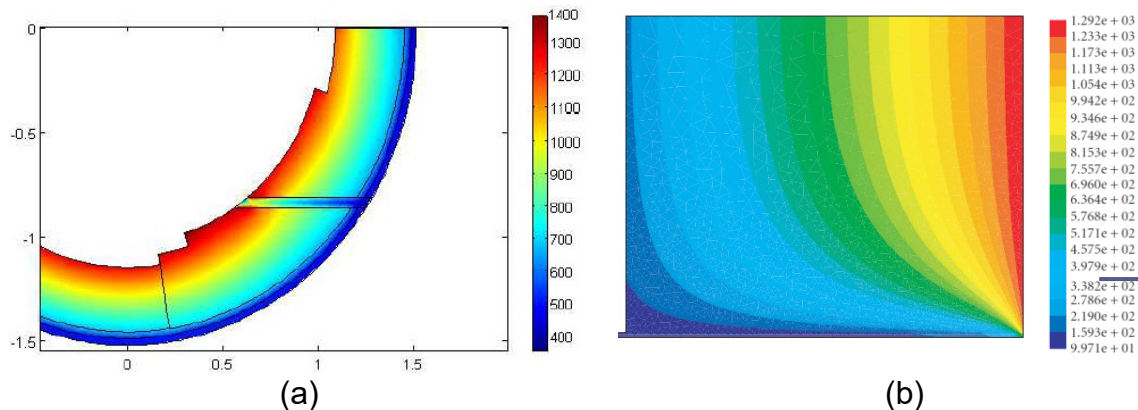


Figura 44. (a) Perfil térmico del revestimiento refractario de un convertidor PS, temperaturas presentadas en [K] (Goñi, 2004). (b) Perfil térmico del refractario alrededor de la tobera de soplado en un CT (San Martín *et al.*, 2006).

Sumado a esto, un sobre calentamiento del proceso genera una disminución de la viscosidad del fundido, con ello una mayor penetración del mismo en el revestimiento, otorgándole una mayor conductividad al refractario que favorece el deterioro del ladrillo (Malfliet, Scheunis, *et al.*, 2014).

La conductividad térmica de un ladrillo refractario depende principalmente su composición química y microestructura, por esto al considerar el efecto de la porosidad sobre la transferencia de calor se deben tomar en cuenta los mecanismos de conducción asociada al sólido y convección relacionada al líquido infiltrado gracias a la porosidad, esta porosidad se traduce en una gran superficie de radiación en el interior del ladrillo por lo que es necesario considerar el flujo radiactivo de calor.

En base a lo anteriormente expuesto, solo se tiene el trabajo realizado por Goñi *et al.* (Goñi, 2004) para un Convertidor Peirce-Smith. En este trabajo el autor estima la constante k del ladrillo infiltrado en función de la porosidad total, ver Figura 45, en esta es posible apreciar la variación de las propiedades del ladrillo al verse afectado por la infiltración, donde la conductividad del refractario aumenta a medida que es mayor la infiltración de cobre debido a que ésta es una de las principales características del metal en cuestión.

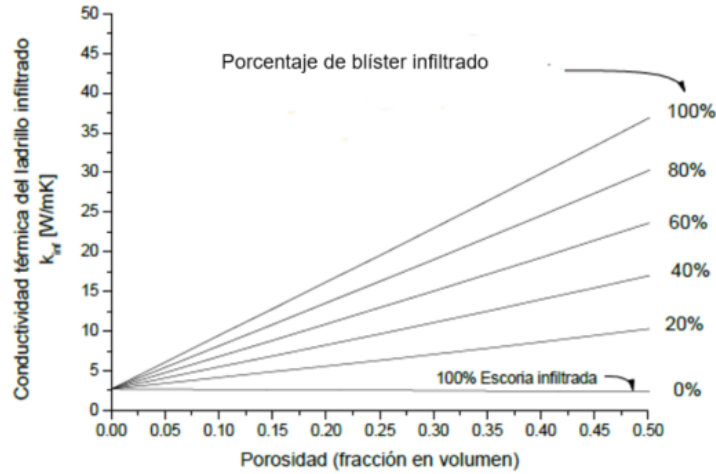


Figura 45. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado en función de la porosidad

3.3.2.2 Choque térmico

Dado el carácter de los procesos de producción de cobre con soplado en baño, se presentan altas fluctuaciones de temperatura dentro del reactor y, por tanto, del revestimiento refractario.

Estas irregularidades en torno a la temperatura de operación generan esfuerzos dentro del ladrillo refractario que desencadenan fracturas internas una vez sobrepasado el límite de esfuerzo tanto de flexión en caliente como de compresión en frío. (Conference, 2004)

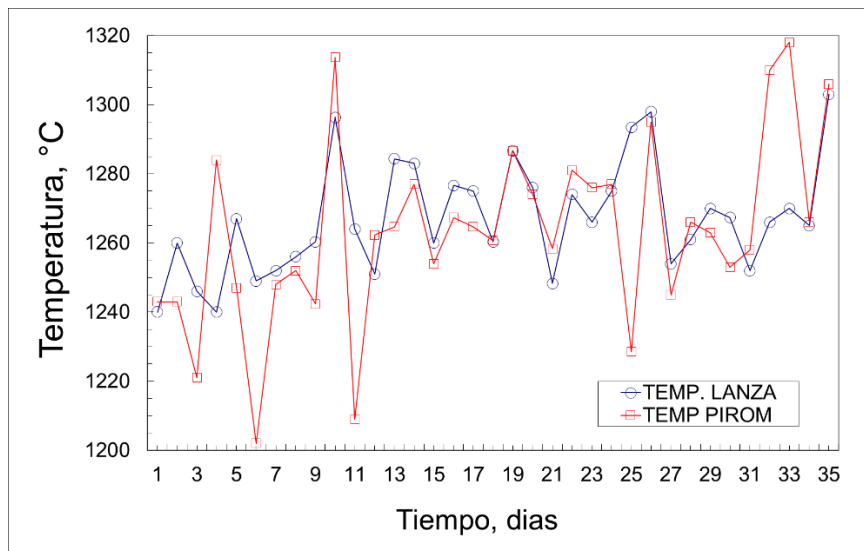


Figura 46. Evolución de la temperatura promedio del metal blanco en el CT

La Figura 46 muestra la variación de temperatura promedio diaria, que sufre el ladrillo refractario durante la operación del CT.

Los ciclos térmicos que genera la adición de carga fría además de los giros requeridos para la alimentación de retornos de líquidos por boca (escorias, ejes, otros) provocan el fenómeno de fatiga térmica que resulta en un debilitamiento de la estructura interna del revestimiento refractario.

3.3.3 Desgaste mecánico

3.3.3.1 Erosión

Este mecanismo de desgaste está asociado al movimiento del reactor que genera el desplazamiento de su contenido en las etapas de carga y descarga de soplado. Sumado a esto se tienen movimientos convectivos del material debido a las diferencias de temperatura presentes en el horno. (Mäkipää, Martti Taskinen, 1980)

Los movimientos antes mencionados, en ocasiones, provocan desprendimiento del material refractario que se hace parte del líquido, este se convierte en fuente de desgaste del revestimiento favoreciendo que los procesos de degradación química, física y mecánica vuelvan a ocurrir (Taschler, 2004b).

3.3.3.2 Impacto

La adición de carga fría se realiza dejando caer material sólido hacia el reactor, de esta manera se genera impacto entre el material y el revestimiento cada vez que comienza una etapa de soplado.

Por otro lado, es necesario mantener las toberas despejadas con la finalidad de tener una correcta y uniforme inyección de aire, para ello una máquina con punzón se introduce en la tobera y despeja el camino del aire, de manera que el revestimiento es constantemente impactado provocando esfuerzos, grietas y desprendimiento del ladrillo refractario en estas zonas. (Taschler, 2004b).

3.4 Tipos de experimentos de laboratorio

Estudiar el desgaste refractario es importante para predecir el comportamiento del ladrillo frente a cambios en la operación, ya sea en composición, temperatura, atmósfera entre otros o para estudiar nuevas composiciones de ladrillos refractarios, por ello, se utilizan diferentes métodos a nivel laboratorio que intentan emular las condiciones de servicio de los ladrillos refractarios.

Cada tipo de ensayo de laboratorio tiene sus beneficios y limitaciones; a su vez, estos pueden clasificarse en estáticos, donde no se toma en cuenta el movimiento del líquido y dinámicos, en donde existe movimiento, para simular la convección y evitar la saturación del líquido.

Cabe destacar que en todos los test se pueden generar cambios en la composición de la escoria debido a la oxidación de los elementos presentes (especialmente Fe), penetración preferencial de ciertas especies y disolución del ladrillo refractario (Lee and Zhang, 1999).

A continuación, se presentan los diferentes tipos de ensayos descritos en literatura que permiten estudiar y predecir el desgaste del refractario:

3.4.1 Ensayo de inmersión o “finger test”

Este tipo de ensayo utiliza una muestra circular o rectangular de ladrillo refractario la que es sumergida en el medio de estudio en un crisol de horno de inducción durante un periodo de tiempo determinado, tiene la particularidad de ser adaptable a un ensayo estático o dinámico, donde el carácter dinámico se debe a la rotación de la muestra refractaria (Sarkar, 2017).

Uno de los beneficios de este tipo de ensayos es que la atmósfera puede ser controlada fácilmente, además es posible minimizar la saturación de la escoria aumentando la relación de volumen asociada a la escoria con el tamaño de la muestra.

La principal desventaja relacionada con este método es el carácter isotérmico, es decir, no presenta gradiente de temperatura a través de la muestra refractaria. Esta desventaja surge a raíz de su contraste con la industria, pues, a nivel industrial el revestimiento refractario si presenta un gradiente de temperatura en todo su volumen.

Un esquema representativo del ensayo de inmersión se presenta en la Figura 47.

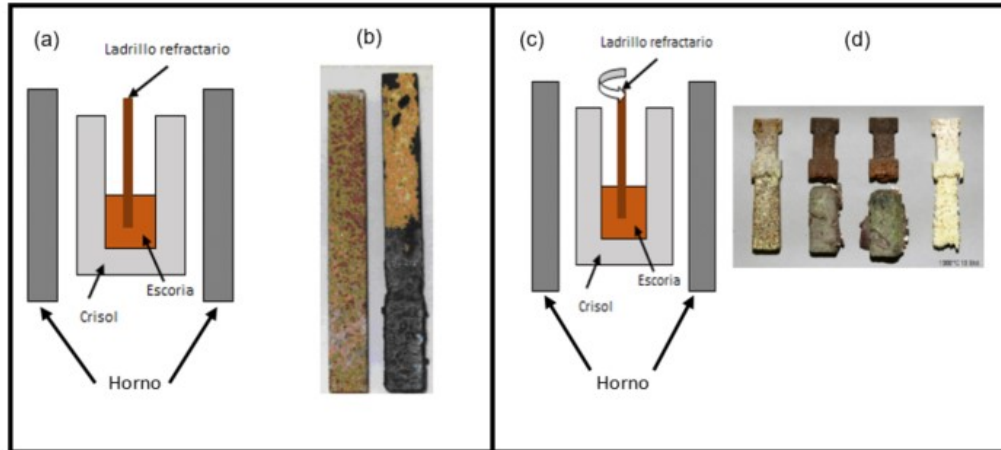


Figura 47. Ensayos de inmersión. (a) Ensayo de inmersión estático, (b) Muestra de ensayo de inmersión estático (Petkov *et al.*, 2007), (c) Ensayo de inmersión dinámico, (d) Muestra de ensayo de inmersión dinámico (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014)

3.4.2 Ensayo de crisol o “cup test”

El ensayo de crisol estático, ver Figura 48(a), requiere de una muestra de ladrillo refractario de gran volumen, en comparación con el ensayo de inmersión, en donde se realiza un orificio en su interior para ser llenado con escoria, favoreciendo así la interacción escoria-refractario.

Se reporta también, dentro de esta clasificación, el ensayo de horno de inducción, ver (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014) (b), donde un crisol de forma poligonal es construido de ladrillos refractarios que pueden o no ser diferentes cada uno de los ocho trozos requeridos, se utiliza escoria y metal para ser fundido por el horno de inducción provocando el equilibrio metal/escoria.

El método dinámico o rotatorio, ver Figura 48(c), utiliza secciones de ladrillos refractarios dispuestos en forma cilíndrica o hexagonal, siendo esta estructura la que gira de manera horizontal, la escoria es fundida por una llama de oxipropano y periódicamente sustituida.

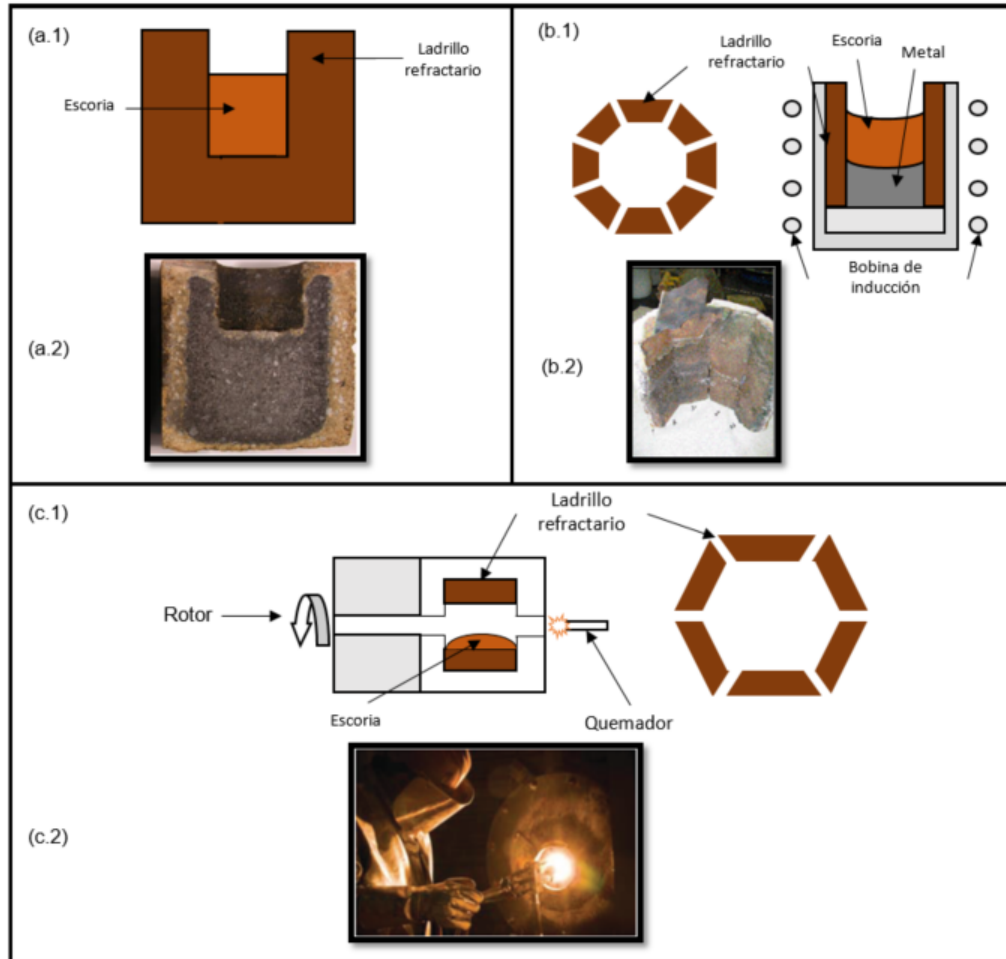


Figura 48. Tipos de ensayo de crisol. (a.1) Ensayo de crisol estático, (a.2) Muestra de ensayo cup test (Vadász and Medved, 2015), (b.1) Ensayo de horno de inducción, (b.2) Muestra de ensayo de inducción, (c.1) Ensayo rotatorio, (c.2) Realización de ensayo rotatorio (Gregurek *et al.*, 2017) .

La principal ventaja del ensayo de crisol es la simplicidad y posibilidad de ensayar varias muestras en un corto periodo de tiempo, además de ser el más adecuado para interacciones desconocidas entre escoria y refractario.

El ensayo de horno de inducción por su parte permite establecer un gradiente de temperatura, sumado a esto se puede controlar fácilmente la temperatura y atmosfera. Gracias al empleo de metal y escoria es posible encontrar una línea de corrosión en el equilibrio metal/escoria asociado a la menor densidad de la escoria que permanece en la parte superior del baño, este fenómeno permite el movimiento entre la escoria y el metal, otorgándole un aspecto dinámico a este tipo de experimentos (Jahanshahi *et al.*, 1996).

Por otro lado, el ensayo dinámico presenta un gradiente de temperatura a través del revestimiento refractario, también es posible controlar, parcialmente, la composición y fluidez de la escoria.

Entre las desventajas del experimento estático se tiene el carácter isotérmico, rápida saturación de la composición de la escoria con los productos de las diferentes reacciones que ocurren, además es muy común que toda la escoria dispuesta en la muestra sea absorbida por el ladrillo refractario; gracias a la forma estática del ensayo no existe un flujo de escoria.

La versión dinámica presenta dificultades para el control de temperatura y atmosfera provocando que la reproducibilidad de los resultados no sea la mejor. Algunos investigadores proponen que el cambio en la composición de la escoria, especialmente la oxidación del Fe es una desventaja, sin embargo, esto ocurre también a nivel industrial por lo que puede no ser visto necesariamente como una desventaja (Petkov, 2007).

3.4.3 Ensayo de gota o “sessile drop test”

Los ensayos de mojabilidad corresponden a pruebas experimentales realizadas para medir la interacción que existe entre una fase líquida y una sólida. La mojabilidad se define como la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias. Se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto. La Figura 49 ilustra el concepto de ángulo de contacto.

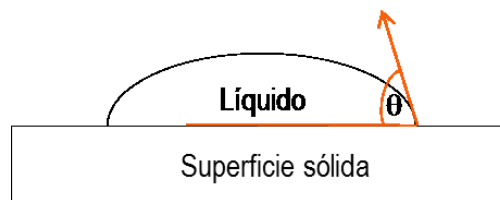


Figura 49. Ensayo de gota

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas líquido/sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, teniendo como resultado que el líquido *moja* la superficie sólida. Análogamente, cuando el ángulo es mayor a 90 grados, existe una baja interacción entre el fundido y el refractario; de esta forma el refractario no se *moja*. Dada la característica del ensayo es posible medir la interfaz y las energías de superficie en sistemas donde la fase líquida no reacciona con la sólida. En caso que si ocurriesen reacciones este estudio sería más complejo de ejecutar (Fukuyama, Donald and Toguri, 1997).

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para presentar una propuesta de ladrillos refractarios factibles de utilizar en el CT y específicamente en la zona de toberas de soplado, se solicitó a proveedores de refractarios que presentaran propuestas de materiales factibles de ser utilizados.

Los materiales presentados fueron clasificados según la composición y recomendación del fabricante.

De estos materiales se seleccionaron los con mayor factibilidad de utilizar en el proceso industrial para ser sometidos a pruebas de laboratorio de desgaste dinámico con metal blanco y posteriormente con escoria (proveniente del proceso industrial), de acuerdo con el diagrama presentado en la Figura 50.

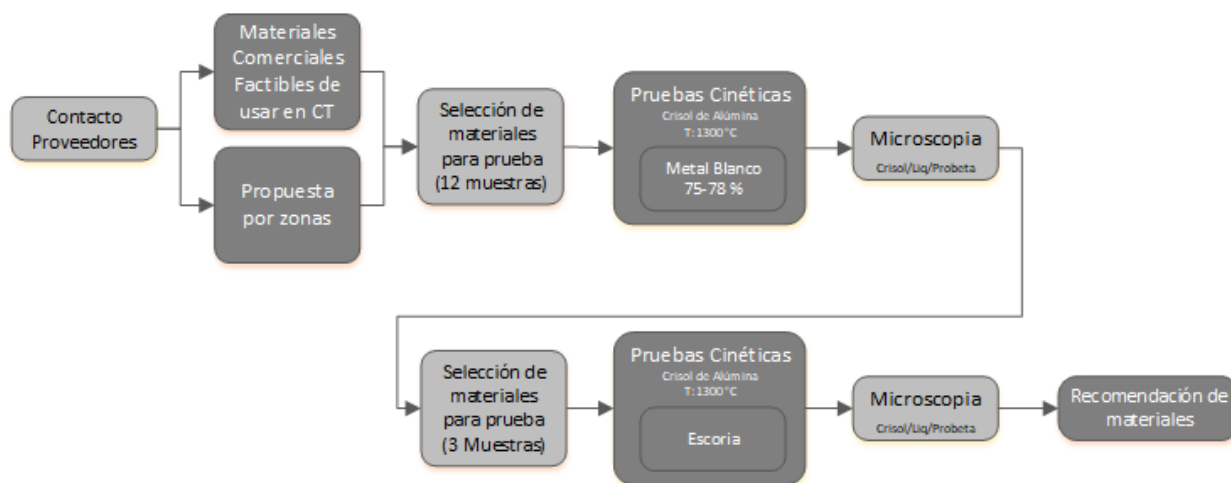


Figura 50. Esquema de pruebas y selección de materiales refractarios

En paralelo se solicitó a una fundición refractario con y sin uso de manera de evaluar el comportamiento del refractario actual.

Para realizar las pruebas de laboratorio se creó una métrica de evaluación que permitiera comparar el desempeño de los refractarios en base a los resultados experimentales y al estudio teórico conceptual del proceso industrial, la cual consta en el Anexo B para las pruebas de desgaste cinéticas y estáticas.

En función de los resultados obtenidos y las especificaciones de los materiales refractarios se propuso una configuración de ladrillos refractarios utilizar para el CT, con énfasis en la zona de toberas, que es la zona que esta mayormente expuesta a solicitaciones térmicas, mecánicas y químicas.

4.1 Selección de materiales nuevos

Las principales empresas y su presencia en el mercado de los refractarios se presentan en la Figura 51, (RHI, 2017).

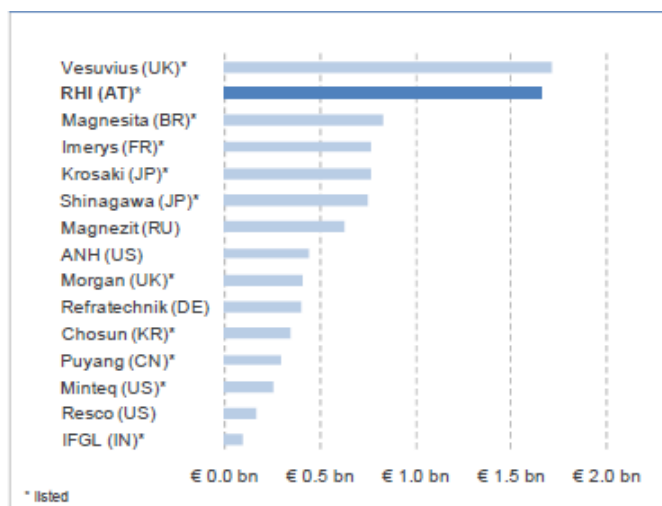


Figura 51. Ingreso en ventas de principales empresas productoras de refractarios (RHI, 2017)¹¹.

Del acuerdo a la gráfica anterior, se invitó a los principales proveedores a participar del estudio mediante:

- I. Propuesta por zona de uso de ladrillos refractarios en el CT (ver Figura 17)
- II. Facilitación de materiales refractarios para realización de pruebas de laboratorio

Las empresas que respondieron según cada solicitud se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10 Respuesta de empresas a solicitud de propuesta y materiales para prueba

Proveedor	Materiales	Propuesta
Refratechnik	X	X
Verne-Krosaky	X	X
Morgan	X	
Refraline	X	X
RHI-Magnesita	X	

¹¹ En la actualidad la figura anterior ha sufrido algunas modificaciones debido a la fusión entre RHI y Magnesita, siendo esta fusión actualmente la que lidera el mercado.

Las especificaciones de los materiales que fueron enviados por cada empresa, así como las propuestas de uso de estos por zona son presentadas a continuación y la información de los materiales en detalle consta en el Anexo C.

4.1.1 Propuestas de ladrillos refractarios

Los materiales propuestos se muestran en la Tabla 11, en la tabla también se indican sus características y propiedades más relevantes.

Tabla 11 Materiales propuestos por proveedores y sus propiedades

PROVEEDOR	MATERIAL	PROPIEDADES FÍSICAS				ANÁLISIS QUÍMICO, %				
		BD(Kg/m3)	PA %	CCS (N/mm2)	ET(%) (to 1200°C)	SiO2	MgO	Al2O3	Fe2O3	Cr2O3
Refratechnik	REFRACAST FMS	2650	19	50	0.8	< 25	>60	-	<6	
	MACHROMEX®60F	>3270	<16	>50		<1.5	>58	<6	<11	>19
	MACHROMEX®60E	>3200	<17	>50		< 2.5	>58	<6	<9	>19
	MACHROMEX®60D	>3250	<16.5	>45		< 2	>58	<6	<12	>19
	MACHROMEX®55Z	>3220	<15	>45		< 1	>55	<6	<8	>27
	KRONAL®83CR	2950 - 3100	14-16	130	0.9	9-12	-	80-84	0.5	4-6
	CUPRUMAX®FMS-R-V354	>2950	<5	>50	1.5		80-90	<6	<2	
	CUPRUMAX®FMS-O-V358	>2800	<12	>50	1.6	< 10	>80	-	<1	
	CUPRUMAX®85-V353	>3060	<5	>50	1.4		80-90	<6	<2	
	CUPRUMAX®85	>3060	<5	>50	1.6		80-90	<6	<2	
ALMAG®AF	2950-3100	13-15	70	1.6	0.4	85-89	9-12	0.5		
Morgan	MORSIL 42/1	2620	17	>137		< 1	-	<0.5	<0.5	
	CARBOXITE 34/A SC CR	2970		> 50		< 4	-	>85	<0.2	<9
	CARBOXITE 33	2820		>70	1.5	< 0.3	<0.1	>95	<0.1	-
	CARBOSIC 32	2750-2900		50-80	0.3	< 8	-	>62	<0.5	<0.6
	CARBOSIC 33 SC P	2800		>70	0.6	< 10	-	>60	<1.5	
	CARBOCAST 34 XG 2 CR	>2900		>90	0.2	< 5	-	>91	<0.2	<1.9
Refraline	REDIBOND SG MCR 20	3100	16	40	1	2	62	8	8.5	18
	REDIBOND MCR 20 LS	3250	15	60	1.5	1.1	62	5.5	7	20
	REDIBOND FG MCR 24 LS	3310	15	60	0.9	1	56	6.5	9	24.8
Verne- Krosaki	TRL SW HSR2	3340	12.2	47.88	1.28	0.8	53.6	6.9	8.9	23.9
	TRL SW HSR1	3300	12.4	67.18	1.18	0.8	54.8	6.7	8.7	23.7
	TRL DBMCTF-C	3260	14.6	64.72	0.96	0.9	59.3	6	9.7	22.6
	TRL DBMCTF1-C	3290	13.8	71.59	0.94	1.3	69.3	4.7	6.7	17.6
	TRL CRXV1-C	3300	14.3	66.69	0.97	0.9	57.3	6.2	9.1	25.3
	TRL CRXS-D	3200	15.9	52.96	0.94	1.2	60.9	5.2	7.7	21.8

4.1.2 Propuestas de configuración para el CT

Las propuestas de configuración en función de la zona del reactor fueron enviadas por tres proveedores de refractarios, los cuales se indican en la Tabla 10. Estas propuestas son presentadas en los siguientes puntos.

4.1.2.1 Propuesta Refratechnik

Este proveedor propone seis tipos de materiales correspondientes a refractarios magnesia carbono, magnesia y carburo de silicio, magnesia carbono con alúmina, magnesia alúmina electro fundida, alúmina cromita y del tipo monolítico de base forsterita y carburo de silicio.

Para la zona de bóveda y línea de líquido proponen refractarios de magnesia-carbono con dos tipos de anti-oxidantes y una tercera alternativa correspondiente a refractario de alúmina cromita sinterizado a alta temperatura.

Para la zona de culata y de boca, la propuesta sugiere refractarios del tipo monolítico en base a forsterita¹² y carburo de silicio con sílica coloidal como ligante.

Para la zona de piso el proveedor recomienda emplear un refractario de magnesia carbono con alúmina que forma espinela de MgO-Al₂O₃.

En la zona de toberas se indica emplear refractarios del tipo magnesia y carburo de silicio o del tipo magnesia alúmina electro fundida con formación de espinelas de MgO-Al₂O₃.

Una breve descripción de los materiales propuestos se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12 Materiales propuestos por Refratechnik

Material	Descripción breve	Propuesta
Cuprumax 85	Refractario MgO SiC para ind. de Cu con antioxidantes.	Áreas de baño y nivel de escoria
Cuprumax 85-V353	Refractario MgO SiC para ind. de Cu con antioxidantes.	Áreas de baño y nivel de escoria
Cuprumax FMS-O-V358	Refractario magnesia y carburo de silicio	Línea de toberas
Cuprumax FMS-R-V354	Magnesia Carbono con Alúmina que forma espinela de MgO-Al ₂ O ₃	Región con baño metálico de metal blanco
Almag AF	Refractario de Magnesia-Alúmina electro fundida (espinela de MgO-Al ₂ O ₃) sinterizado a altas temperaturas	Regiones donde exista desgaste fuerte por corrosión química
Kronal 83CR	Refractario de Alumina-Cromia (Ruby), sinterizado a alta temperatura	Regiones donde se requiera alta resistencia a la corrosión química pero baja resistencia a cambios bruscos de temperatura (choque térmico)
Refracast FMS	Refractario monolítico en base Forsterita y Carburo de Silicio sin cemento que utiliza sílica coloidal como ligante.	Boca del CT o sectores de los hornos donde se requiera preformar in situ un refractario de forma compleja

¹² Silicato de magnesio Mg₂SiO₄

4.1.2.2 Propuesta Refraline

Este proveedor propone tres tipos de materiales correspondientes a refractarios magnesia-cromita de liga directa. Ellos se diferencian entre sí principalmente por el contenido de cromo, desde 18 a 24% Cr₂O₃.

Para el volumen del CT, proponen un refractario con contenido de cromo intermedio (20% Cr₂O₃) con una combinación de granos de MgO-Cr₂O₃ electro fundidos y materias primas sinterizadas. Para la zona de culatas y boca del CT, la propuesta indica refractarios de menor contenido de cromo (18% Cr₂O₃) en base a materias primas sinterizadas. Por último, para la zona de toberas y bóveda, sugieren emplear refractarios con un contenido de cromo mayor (24% Cr₂O₃) con granos electro fundidos MgO-Cr₂O₃.

Una breve descripción de los materiales propuestos se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13. Materiales propuestos por Refraline

Material	Descripción breve	Propuesta
REDIBOND MCR20 SM	Calidad MgO-Cr ₂ O ₃ 18% Cr ₂ O ₃ de liga directa a hecha a base de granos sinterizados con bajo tenor de Sílice.	Zona de culatas y boca del CT
REDIBOND MCR 20	Calidad MgO-Cr ₂ O ₃ 20% Cr ₂ O ₃ de liga directa mezcla de granos electro fundidos de MgO-Cr ₂ O ₃ y materias primas sinterizadas con menor tenor de Sílice.	En todo el horno
REDIBOND FG MCR 24	Calidad MgO-Cr ₂ O ₃ 24% Cr ₂ O ₃ de liga directa elaborado con granos electro fundidos de MgO-Cr ₂ O ₃ . Material muy noble pero fácil cristalina limitada a choques térmicos continuos.	Zona de Toberas y Bóveda

4.1.2.3 Propuesta Verne-Krosaki

Este proveedor propone seis tipos de materiales basados en magnesia-cromo, diferenciándose entre ellos principalmente por el contenido de cromo.

Para la zona de bóveda proponen refractarios de magnesia cromo (17.6% Cr₂O₃) constituidos por magnesia de alta pureza, granos fundidos de magnesia-cromo y cromo. Para la línea de líquido recomiendan refractarios similares al propuesto para la bóveda, pero con mayor contenido de cromo (22.6 y 25.3% Cr₂O₃). Para la zona de culata y de boca, el proveedor recomienda un refractario de magnesia cromo recientemente desarrollado y que presenta, según la especificación del fabricante, una mejor hidratación y mayor resistencia al ataque de la escoria.

Para la zona de piso sugiere un refractario con un contenido de cromo intermedio (21.8% Cr₂O₃). En la zona de toberas recomiendan un refractario con un contenido de cromo de 22.6 % Cr₂O₃.

Una breve descripción de los materiales propuestos se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Materiales propuestos por Verne-Krosaki

Material	Descripción breve	Propuesta
TRL DBMCTF1-C	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, granos fusionados de Mag-Chrome y mineral de cromita. (69,3% MgO, 17,6% Cr ₂ O ₃)	Zona superior, techo o bóveda
TRL CR XV1-C	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, granos fusionados de Mag-Chrome y mineral de cromita. (57,3% MgO, 25,3% Cr ₂ O ₃)	Línea de líquido
TRL DBMCTF-C	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, granos fusionados de Mag-Chrome y mineral de cromita. (59,3% MgO, 22,6% Cr ₂ O ₃)	Línea de toberas
TRL CRXS-D	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, granos fusionados de Mag-Chrome y mineral de cromita. (60,9% MgO, 21,8% Cr ₂ O ₃)	Piso
TRL SW HSR1	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, Co-clinker de mineral Cr ₂ O ₃ & MgO-Cr ₂ O ₃ co-clinker. Este es un nuevo Desarrollo de un refractario con mayor Resistencia a la corrosión por escoria. (54,8% MgO, 23,7% Cr ₂ O ₃)	Paredes
TRL SW HSR2	Ladrillos Bonded Mag-Chrome a base de MgO de alta pureza, Co-clinker de mineral Cr ₂ O ₃ & MgO-Cr ₂ O ₃ co-clinker. Este es un nuevo Desarrollo de un refractario con mayor Resistencia a la corrosión por escoria. (53,6% MgO, 23,9% Cr ₂ O ₃)	Boca del CT

4.1.3 Selección de materiales para pruebas

De los materiales propuestos por los proveedores, se seleccionaron 12 de ellos para la ejecución de pruebas de laboratorio de desgaste (dinámico). Específicamente, se privilegiaron los materiales recomendados por los proveedores para ser utilizados en la zona de toberas del CT. En segundo lugar, se privilegiaron los materiales en función de sus composiciones preponderantes, de manera de cubrir el mayor espectro de refractarios factibles de utilizar en el CT, ver Figura 52.

Los materiales refractarios se agruparon según su composición base, como se especifica en la Tabla 15 y Figura 52.

Tabla 15. Identificación y agrupación de refractarios ensayados según su composición base.

ID interna	Tipo refractario
M1	Alta Magnesia
M2	
M3	
M4	Alúmina/Alúmina Cromita
M5	
M6	
M7	Base carburo de silicio
M8	
M9	Magnesia-Cromita
M10	
M11	
M12	

El refractario M8 corresponde al material actualmente utilizado en la línea de toberas del CT.

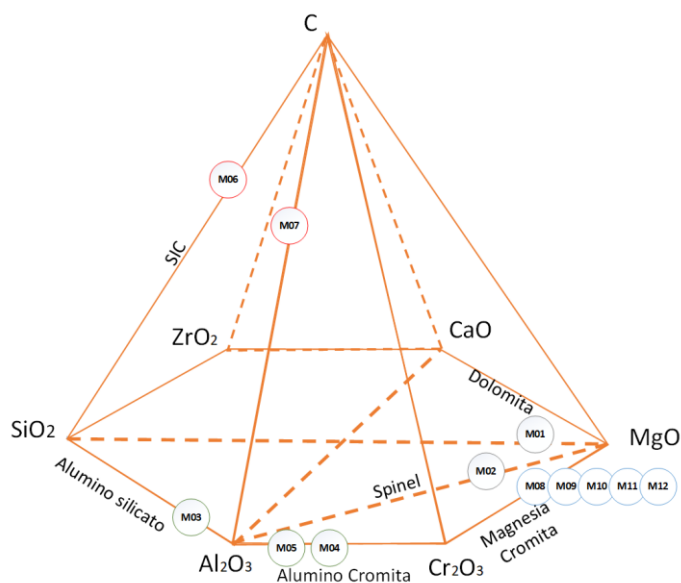


Figura 52 Identificación de refractarios según su composición base

4.2 Descripción de materiales y equipos

4.2.1 Equipos

- Horno con calefactores eléctricos de carburo silicio, con controlador de temperatura.
- Termocupla Pt-Pt (13%)-Rd (lectura hasta 1600°C).
- Flujómetro másico.
- Sistema de rotación (rpm variable).
- Pulidora alta precisión.

4.2.2 Materiales

- Tubo de reacción de alúmina.
- Crisoles de alta alúmina 99% pureza.
- Crisoles de alta magnesia 99% pureza.
- Probetas refractarias indicadas en la Tabla 15 agrupadas según su composición base.
- Nitrógeno puro, Indura 99.99%.
- Material para fundir – Metal blanco.

4.2.3 Composición metal blanco y escoria

En la Tabla 16 se muestra la composición promedio del metal blanco utilizado en los ensayos.

Tabla 16 Análisis EDS-SEM promedio para una muestra de Metal blanco y Escoria.

[%]	O	S	Fe	Cu	Si	Mg	Al
Metal Blanco	2.3	17.4	6.7	73.6	-	-	-
Escoria	40.5	0	32.52	3.46	13.6	6.0	2.4

4.3 Arreglo experimental

El arreglo experimental se muestra en las Figura 53 y Figura 54. Este consiste en un horno eléctrico de desplazamiento libre en el eje vertical, alineado con un reómetro ajustado, que permite la rotación de las probetas refractarias. Al interior del horno se encuentra un tubo de reacción de alta alúmina que contiene un crisol de alúmina o magnesia donde se carga el metal blanco o escoria, bajo atmosfera neutra. En algunas probetas de mayor diámetro se utilizó un crisol fabricado del mismo material refractario testeado. La probeta se sumerge 2 [cm] al interior del material fundido, unida a una barra

que gira a 20 rpm durante 9 horas. El horno eléctrico posee calefactores y controladores de temperatura. La temperatura dentro del baño es medida gracias a una termocupla de Pt-Pt (13%)-Rh.



Figura 53 Arreglo experimental. Se observa a la izquierda el sistema de rotación de la probeta al interior del crisol por medio de la barra.

En la Figura 54, se distinguen la vaina de alúmina que soporta la termocupla, además del crisol cargado con metal blanco en su interior y la probeta introducida en él fijada al sistema de rotación.

Cada prueba permitirá evaluar una probeta en contacto con Metal blanco o Escoria a una temperatura de 1300°C, rotando a 20 rpm durante 9hrs.

Para la ejecución de las pruebas, se efectuará un calentamiento continuo del horno de 7 horas previo a la inmersión de las probetas en el metal blanco. Se contemplarán 5 horas para alcanzar los 1000°C desde temperatura ambiente y 2 horas adicionales para alcanzar los 1350°C en metal blanco.

Durante el período de calentamiento las probetas se mantendrán al interior de la cámara del horno, pero suspendidas sobre el fundido.

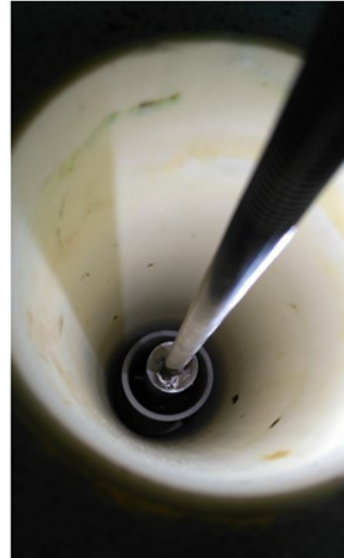
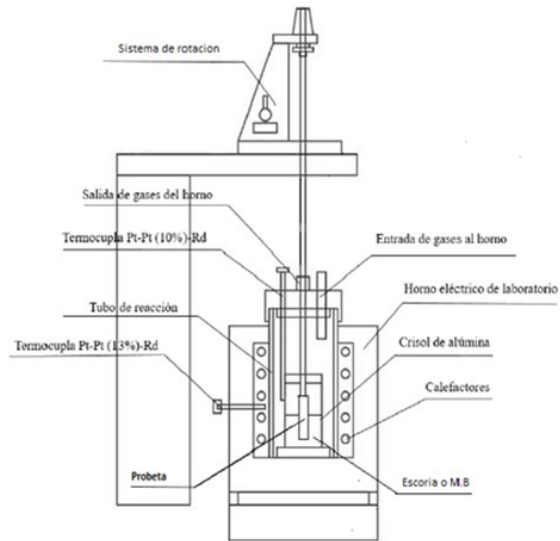


Figura 54. Esquema del arreglo experimental (izquierda). Porta probeta soportada por barra concéntrica con crisol (derecha).

4.3.1 Control de atmosfera

Para mantener una atmosfera inerte al interior del horno se utilizó Nitrógeno 99.9% de pureza inyectado a la cámara de reacción a través de una vaina refractaria previo paso por un tren de gases que incorpora filtros de lana de vidrio para remoción de impurezas menores y filtro de sílica gel para remoción de humedad. El control del flujo de N_2 se realizó utilizando flujómetro másico, calibrado previamente a tasas de 300 y 400 cc/min durante las etapas de calentamiento e inmersión, respectivamente. La Figura 55 corresponde a una fotografía del tren de gases.



Figura 55. Tren de gases del arreglo experimental

4.3.2 Duración de la prueba

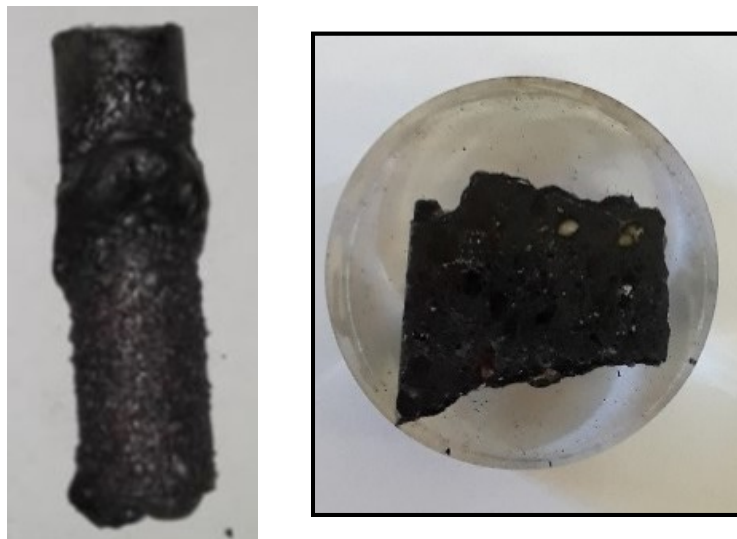
La duración total de la prueba consideró 7 horas de calentamiento o ramp up del horno eléctrico junto con el crisol, material a fundir y el refractario, más el tiempo de ejecución. Por lo tanto, si el tiempo de ejecución fue de 9 horas, las pruebas tuvieron una duración total de 16 horas.

El horno disponible permite evaluar solo una probeta a la vez, restringido por el reómetro, con un día de revisión-mantenimiento del horno entre cada día de prueba. Por ejemplo, la evaluación de 2 probetas para un tiempo de 9 horas de desgaste tomaría como mínimo 5 días hábiles.

4.3.3 Montaje en briquetas

Los análisis requieren que sólo una parte de la muestra ensayada se monte en una biqueta de resina, para esto es necesario realizar un corte transversal a la muestra y seleccionar la sección de interés para el análisis, (sección transversal de la muestra).

De esta manera la secuencia de la muestra ensayada corresponde a la mostrada en la Figura 56 . Donde primero se tiene la muestra ensayada (a), posteriormente se le realiza una corte transversal, luego se obtiene un trozo de muestra asociada a la sección de equilibrio y finalmente se tiene la muestra montada (b).



(a) (b)
Figura 56 (a) Probeta obtenida después de la prueba
y (b) muestra montada en una biqueta de resina

4.3.4 Desbaste y pulido

La preparación metalográfica de las muestras montadas consta de desbaste con lijas de diferentes porosidades, P240, P320, P400, P600, P800, P1000, P1200, P2400 y P4000.

Posterior a esto se realiza un pulido de la muestra con distintas soluciones de polvos de Al_2O_3 de granulometrías 5 y 1 [μm]. Cabe destacar que el desbaste se realiza en seco de manera paulatina, evitando el calentamiento de la muestra. Sumado a esto el pulido sólo se lleva a cabo con dos soluciones puesto que la humedad propia del pulido genera una desintegración mayor de la muestra refractaria que el pulido.

4.3.5 Análisis SEM/EDS

Posterior al desbaste y pulido las muestras se llevan a análisis SEM/EDS, para poder efectuar las lecturas de las muestras es necesario realizar metalizado a las superficies de las briquetas dado que el material refractario no es conductor. El metalizado se realiza con filamentos de oro.

4.4 Procedimiento refractario actual

El refractario actual con y sin uso se solicitó a la fundición de Caletones. El ladrillo refractario usado por el CT a la fecha del análisis (2018) era del tipo RADEX 60S D de RHI. Junto con solicitar la muestra de refractario, se solicitó información histórica del desgaste del refractario de la zona de toberas durante la vida del refractario.

El refractario se obtuvo de la zona de toberas del CT1, específicamente se extrajo un refractario anexo a una tobera de soplado. La Figura 57 muestra el ladrillo utilizado.



Figura 57 Muestra de ladrillo con uso zona de toberas

También se solicitó a la fundición un refractario sin uso de similares características.

El refractario con y sin uso fueron montados en briquetas de 3 cm de diámetro y 1 cm de alto, Figura 58.



Figura 58 Briquetas de refractario con uso

Las briquetas fueron observadas y analizadas posteriormente mediante microscopía SEM/EDS, Figura 59.



Figura 59 Microscopio SEM/EDS

5 RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, tanto de los ladrillos refractarios industriales como de las pruebas de corrosión de los nuevos materiales propuestos.

5.1 Refractario actual

El análisis al refractario actual se realizó a una sección de un ladrillo refractario de la zona de soplado del CT, el cual es presentado en la Figura 60. A nivel macroscópico se puede observar que la capa de material adherido a la cara caliente del refractario es < 10 mm de espesor. Por otro lado, se observa material infiltrado entre las uniones de los refractarios que alcanza una profundidad de 10-35 mm desde la cara caliente.

En la fotografía también se observan grietas en el refractario, las cuales se encuentran a una distancia de 20 mm y a 50 mm desde la cara caliente.

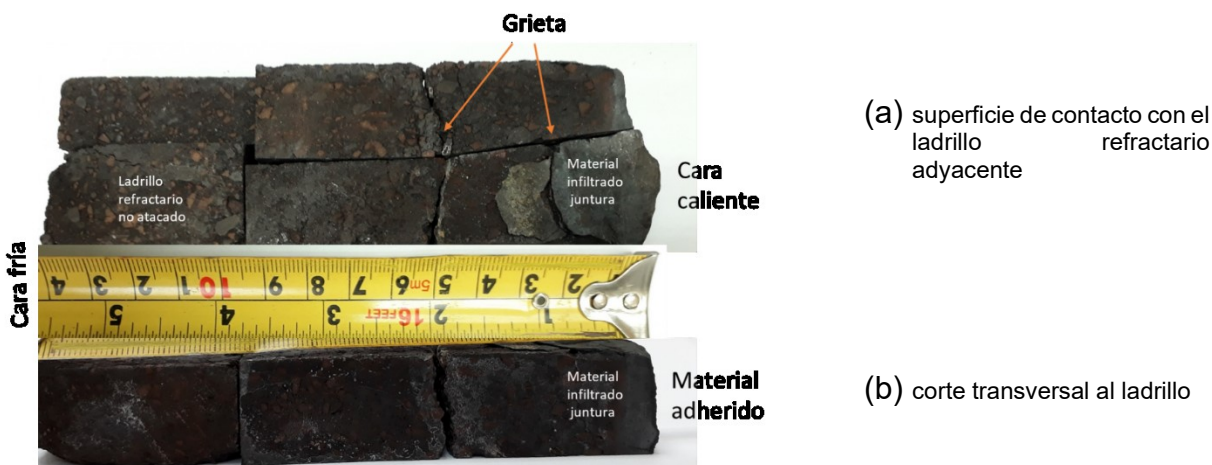


Figura 60 Sección de ladrillo refractario de la zona de toberas del CT. (a) superficie de contacto con el siguiente ladrillo. (b) corte transversal del ladrillo.

Desde la Figura 61 a la Figura 65 se muestra un barrido de las fases presentes en el refractario desde la superficie de contacto con las fases líquidas del reactor hasta la superficie inalterada del refractario.

La Figura 61 corresponde a la microscopía de la zona de contacto del refractario con el líquido. En la Tabla 17 se presentan las composiciones de las fases visualizadas, observándose que el material adherido al material refractario se compone principalmente de fase con altos contenidos de Cu_2O y Fe_2O_3 .

Los resultados de la microscopía SEM/EDS se presentan en detalle en el Anexo A.

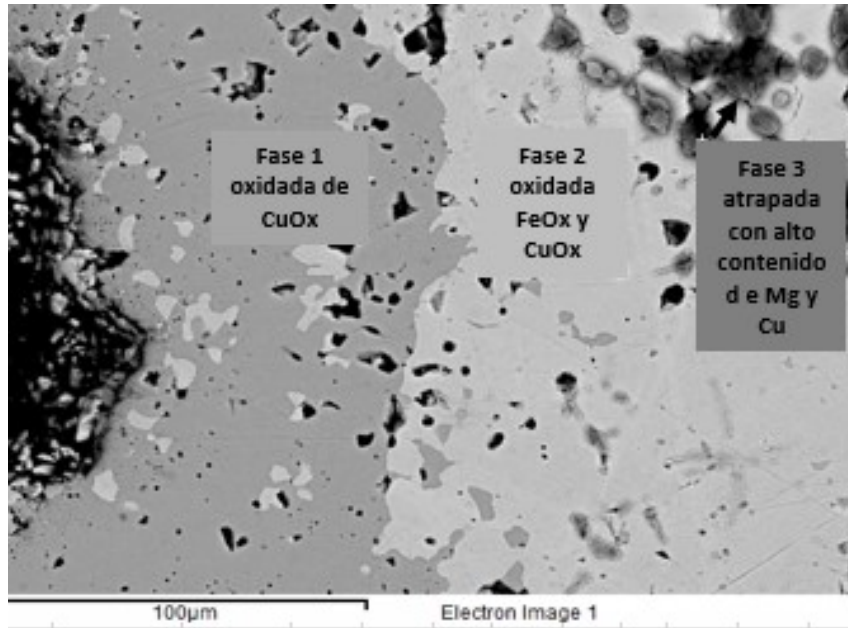


Figura 61 Microscopia 1, material adherido a la cara caliente del refractario

Tabla 17 Resultados microscopia 1, ladrillo refractario utilizado

Microscopia	Fase	MgO	Al ₂ O ₃	S	Ti	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Total
1	Fase 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	98.8	100
1	Fase 2	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	70.2	28.4	100
1	Fase 3	47.6	3.8	32.1	0.0	0.0	0.0	16.5	100

La fase externa y por tanto la más expuesta a las fases líquidas del horno (Fase 1) se encuentra compuesta mayoritariamente por Cu₂O (98.8%) y por un menor contenido de Fe₂O₃ (1.2 %). En esta fase no se encontró la presencia de S, por lo que se debe inferir que este se oxidó debido al alto PO₂ presente en las zonas cercanas a la pared refractario del CT. Tampoco se observa SiO₂, por lo que no hay evidencia de contacto de la fase escoria con el refractario en esta zona.

Posterior a esta zona, existe una fase oxidada (Fase 2) con altos contenidos de Fe₂O₃ (70.2%) y Cu₂O (28.4%). Finalmente, en la microscopia se observa una fase con contenidos de MgO, Cu₂O, Al₂O₃ y S (Fase 3) en forma de gotas atrapadas o material desprendido del refractario. En esta última fase se observa la aparición de S, el cual podría ser producto de infiltraciones tempranas de metal blanco en el refractario o de reacciones de sulfatación (ejemplo MgSO₄) por penetración y posterior reacción del SO₂ con los constituyentes del refractario.

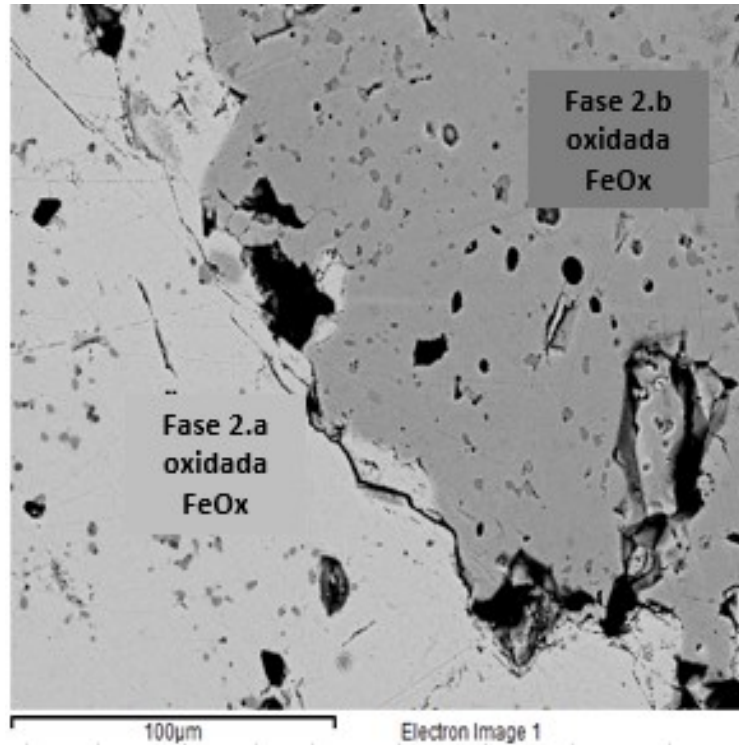


Figura 62 Microscopia 2, material adherido a la cara caliente del refractario

Tabla 18 Resultados microscopia 2, ladrillo refractario utilizado

Microscopia	Spectrum	MgO	Al ₂ O ₃	S	Ti	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Total
1	Fase 2.a	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	90.7	8.7	100
1	Fase 2.b	4.2	2.9	0.0	0.0	0.4	88.2	4.3	100

Las fases 2.a y 2.b de la Figura 62 corresponde a la misma fase oxidada con alto contenido de Fe₂O₃ mencionada en la Fase 2 de la Figura 61, diferenciándose solo en el menor contenido de Cu y MgO.

La presencia de estas fases oxidadas con contenidos de Cu y Fe se debe a la formación de Cu₂O y Cu₂Fe₂O₄, una vez que se alcanza la temperatura del eutéctico (1130°C, binario Cu₂O y Fe₂O₃), el cual puede ser observado en la Figura 128.

Uno de los posibles mecanismos para la aparición de estas fases es la oxidación del metal blanco y posterior enfriamiento del líquido una vez que alcanza la pared del refractario cercana a la tobera, alcanzando de esta manera la temperatura eutéctica del binario Cu₂O-Fe₂O₃, formándose las fases Cu₂O y CuFe₂O₄. La temperatura de la zona cercana a la pared se encuentra a una menor temperatura que el seno del baño y expuesta a una mayor atmosfera oxidante (Rosales, 2013) debido a la presencia del gas proveniente de la tobera.

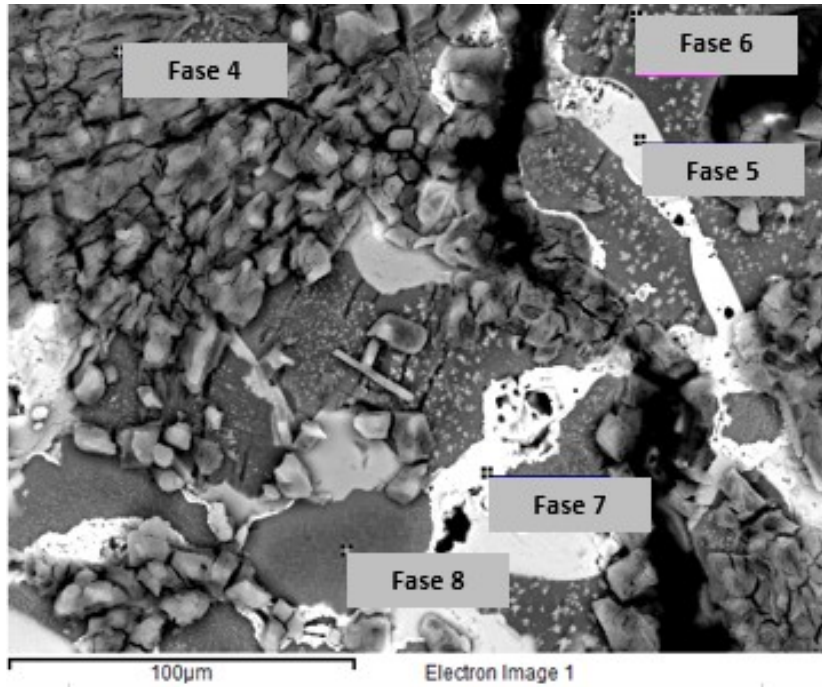


Figura 63 Microscopia 3, interacción material adherido a la cara caliente con el refractario

Tabla 19 Resultados microscopia 3, ladrillo refractario utilizado

Microscopia	Spectrum	MgO	Al ₂ O ₃	S	Ti	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Total
3	Fase 6	83.4	2.4	0.0	0.0	6.3	7.5	0.4	100
3	Fase 8	84.8	1.1	0.0	0.0	5.5	7.6	1.0	100
3	Fase 4	30.4	0.0	9.2	0.0	1.0	56.0	3.4	100
3	Fase 5	19.9	0.0	0.0	0.0	0.7	74.7	4.7	100
3	Fase 7	6.3	3.0	0.0	0.0	2.9	7.6	80.3	100

En la Figura 63 se observa la transición entre la fase más próxima al ladrillo y fases alteradas del refractario. Las fases 4 y 5 son fases de oxido (principalmente Fe₂O₃) que han reaccionado con la matriz del refractario, por lo que presentan además de altos contenidos de Fe₂O₃, contenidos de MgO y Cr₂O₃. También se observa granos de periclusa electro fundida y primaria (fase 8 y 6) casi intactos a no ser por la aparición de trazas de Cu en su estructura.

La Fase 7 presenta una alta concentración de Cu, el cual puede corresponder a la infiltración temprana de la fase con alto contenido de Cu presente en la Figura 61 y que ha comenzado a reaccionar con los constituyentes del refractario original, MgO y Cr₂O₃. La aparición de estas fases concuerda con las fases espinel y periclusa presentadas en el ternario MgO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ de la Figura 35.

La fase 4 presenta además un alto contenido de S, lo cual también fue observado en la microscopia de la Figura 61 y su presencia pudiera ser causada por una reacción de sulfatación.

La Figura 64, presenta un zoom de la Figura 63, en ella se observa la fase cromita 1 y periclasa 1 (Fase 9 y Fase 10), similares a las fases indicadas en el ladrillo sin uso. Esta última fase presenta un bajo contenido de Cu. Se observa la aparición de fases oxidadas (fase 11 y 12) en los bordes del grano de cromita. Debido a que no se observa un frente de avance de reacción, la presencia de esta fase debiera corresponder a la infiltración de $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ y que han comenzado a reaccionar con el Mg y Cr del refractario original.

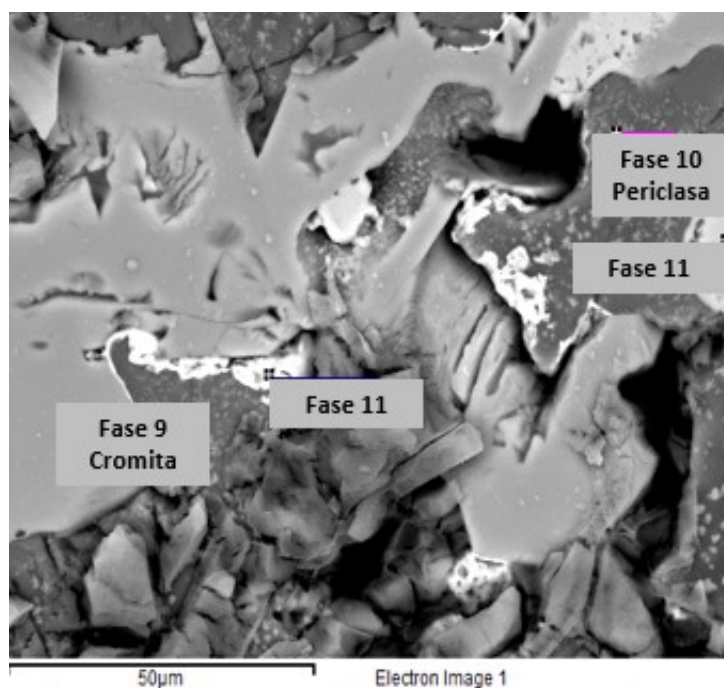


Figura 64 Microscopía 4, Fases alteradas e infiltración en el ladrillo refractario

Tabla 20 Resultados microscopía 4 a ladrillo refractario utilizado

Microscopía	Spectrum	MgO	Al ₂ O ₃	S	Ti	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Total
4	Fase 12	20.3	0.0	0.0	0.0	1.2	74.5	4.0	100.0
4	Fase 10	79.0	2.0	0.0	0.0	5.2	8.0	5.8	100.0
4	Fase 11	9.8	0.0	1.3	0.0	4.5	5.6	78.8	100.0
4	Fase 9	24.7	15.9	0.0	0.4	42.5	16.5	0.0	100.0

Finalmente, la Figura 65 presenta fases con similar composición a las fases Periclasa 2 y Cromita 1 mencionadas en el ladrillo sin uso (Tabla 8). En esta figura ya no se observa alteración de las fases originales, por lo que el ladrillo presenta su composición original.

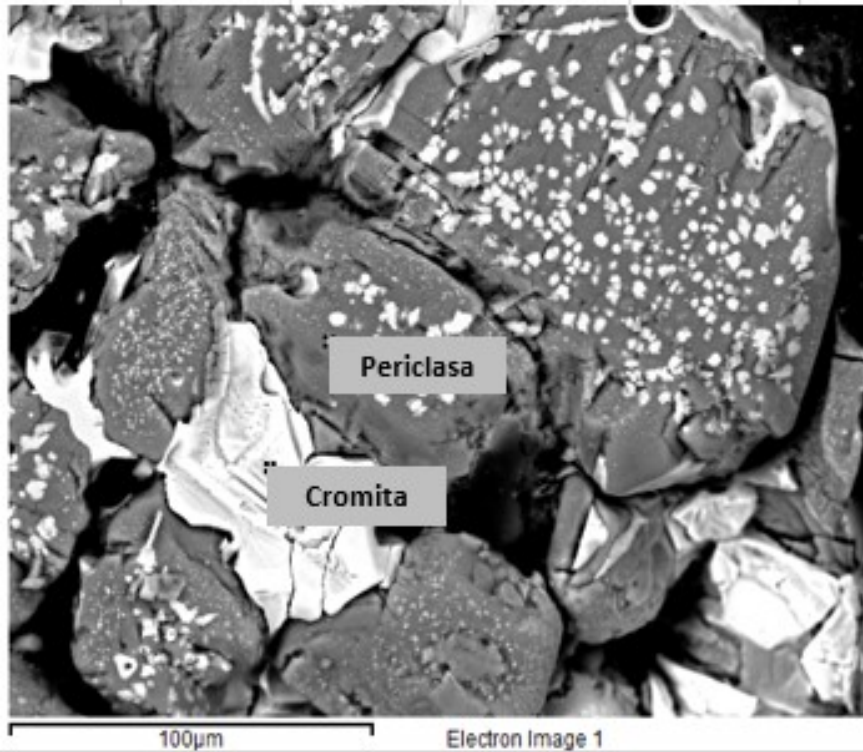


Figura 65 Microscopia 4, Fases no alteradas del ladrillo refractario utilizado

Tabla 21 Resultados microscopia 5 a ladrillo refractario utilizado

Microscopia	Spectrum	O	MgO	Al ₂ O ₃	S	Ti	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Total
5	Periclase	14.9	79.9	0.6	0.0	0.0	1.8	2.6	0.3	100.0
5	Cromita	26.4	21.3	11.9	0.0	0.2	24.4	15.9	0.0	100.0

5.2 Pruebas de desgaste dinámico con metal blanco

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de degradación dinámica de los ladrillos refractarios en contacto con metal blanco según la Tabla 15.

5.2.1 Refractarios MgO

5.2.1.1 Muestra 1

La muestra M1 corresponde a un refractario de alta magnesia (>80% MgO). El material está compuesto por un disperso de granos de MgO de gran tamaño y una matriz con granos de menor tamaño de Mg, Al, Si y C, (ver Figura 66).



Figura 66. Muestra M1

En Figura 67 , Figura 68 y Figura 69 se presenta una imagen de la sección transversal de la probeta a 1 cm desde la parte inferior, una vez realizada la prueba, mientras que la tabla 21 muestra la composición de las fases de la Figura 68.

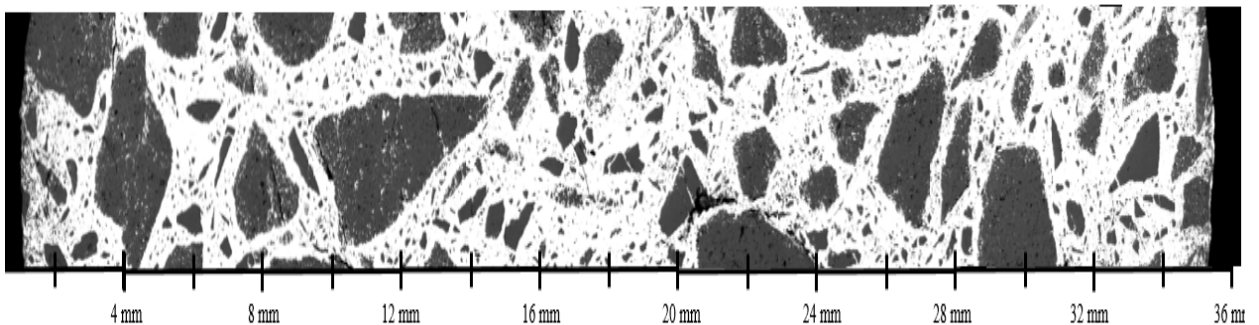


Figura 67. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior de la probeta de prueba M1 posterior ensayo de desgaste.

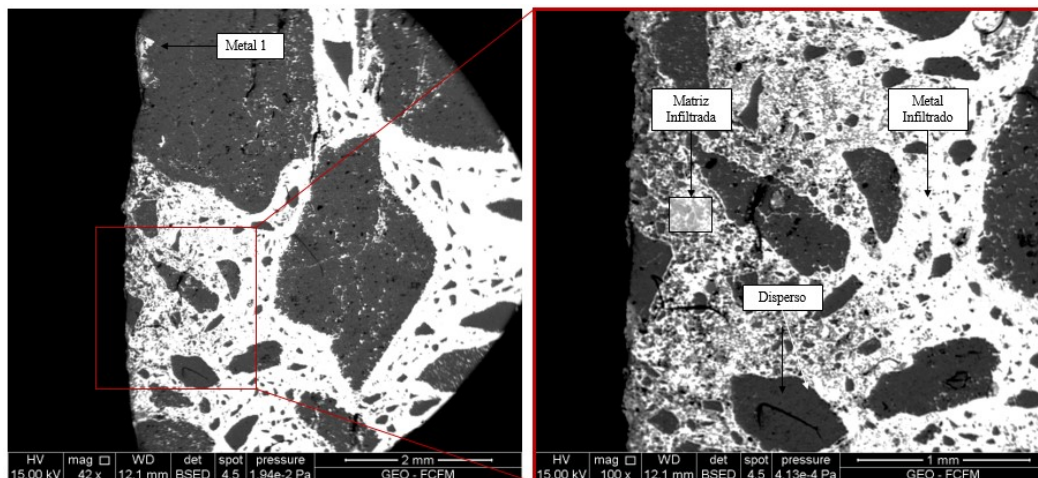


Figura 68. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M1 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 22. Composición elemental refractario M1

Fase	Elemento %							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃
Disperso 1	86	0	2	0	3	5	4	0
Metal infiltrado 1	3	0	0	16	0	1	80	0
Metal infiltrado 2	4	0	0	0	0	7	89	0
Matriz infiltrada	30	2	16	8	0	4	41	0

Se observa en la Figura 67 un frente de reacción el cual avanza principalmente a través de la matriz del refractario.

No se observa formación de una fase superficial sobre la cara caliente del refractario y el disperso de MgO presenta poca alteración (Disperso 1, Tabla 22), conservando su composición inicial como se presenta en la Figura 68 y Figura 69.

Se observa una baja presencia de Fe y gran cantidad de Cu y S en toda la muestra, ver mapeo SEM de la Figura 69.

En general la muestra presenta una alta infiltración a través de la matriz refractaria y baja reacción del disperso. También se observa C disperso homogéneamente en toda la muestra, incluso en los granos de MgO de alta pureza. No todo el carbono se encuentra asociado al Si, el cual solo se observa en la matriz del refractario.

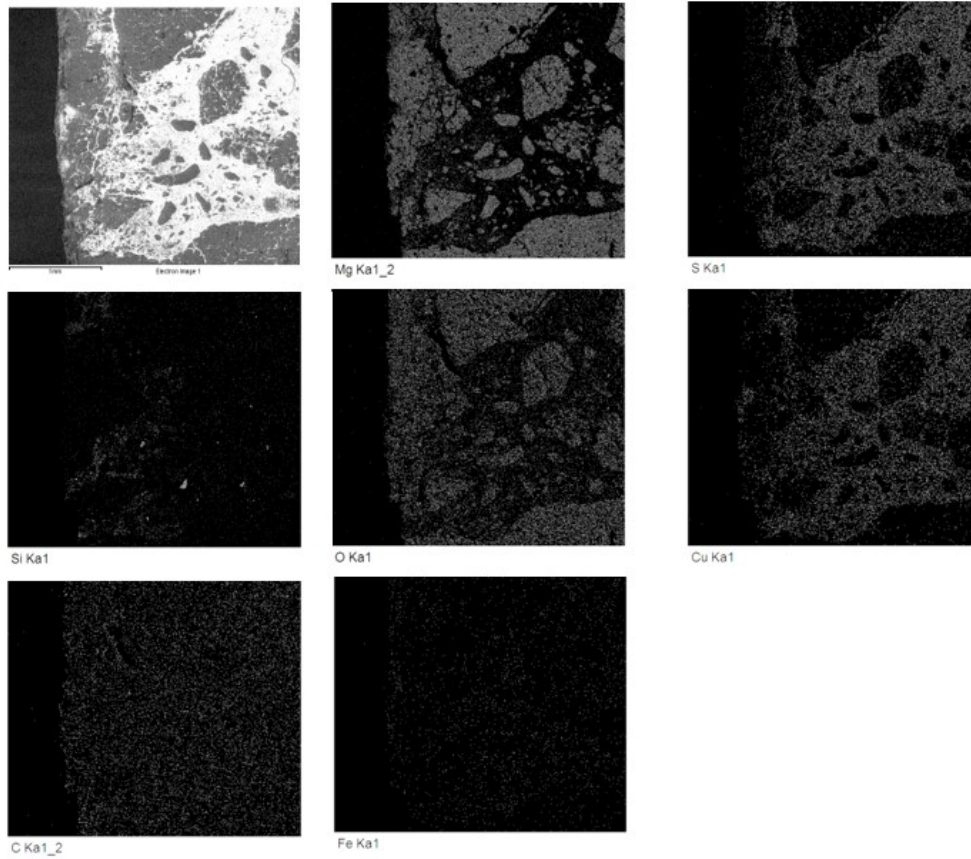


Figura 69. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.1.2 Muestra 2

La muestra M2 corresponde a un refractario de alta magnesia, Figura 70. El disperso del refractario está constituido por cristales de MgO, mientras que la matriz contiene Al₂O₃ y MgO.

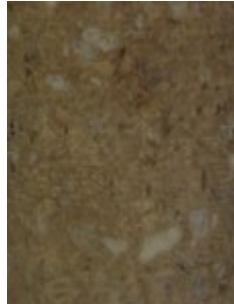


Figura 70. Muestra M2

En la Figura 71, Figura 72 y Figura 73 se presentan imágenes de la sección transversal de la probeta de prueba en contacto con el metal blanco, mientras que en la tabla 22, se muestran las composiciones de las fases presentes en la imagen de la Figura 72.

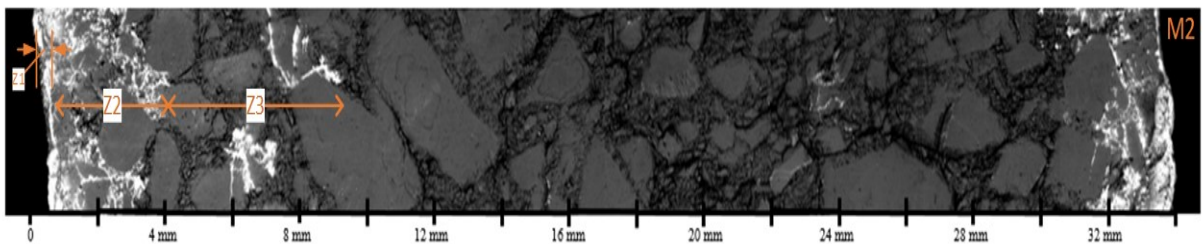


Figura 71. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M2 posterior ensayo de desgaste.

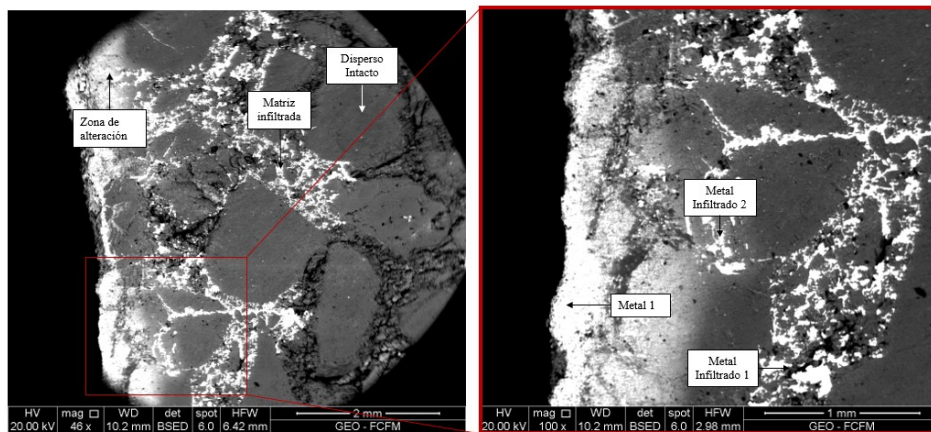


Figura 72. Imagen BEI de la muestra M2 en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.

Tabla 23. Composición elemental EDS refractario M2.

Fase	Elemento %							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃
Disperso	94	2	1	1	0	2	0	0
Metal 1	12	2	1	1	0	27	56	0
Zona de alteración	35	0	2	2	1	56	5	0
Metal infiltrado1	10	2	6	1	0	8	73	0
Metal infiltrado2	9	0	0	1	0	1	89	0
Matriz infiltrada	68	2	1	3	3	3	20	0

En la zona de contacto del líquido (2 mm) con el refractario se observa una fase con altos contenidos de Fe y Cu, y en menor cantidad de S (Zona de interacción y metal 1 en Figura 72). Posterior a esta zona, se observan los componentes constituyentes del refractario (MgO, Al₂O₃ y CaO) alterados por el contacto con las fases oxidadas (metal alterado 1 y disperso intacto en Figura 72).

El frente de reacción observado en la Figura 72 avanza con mayor velocidad por la matriz del refractario (principalmente compuesta por MgO), rodeando el disperso y reaccionando con él. En esta zona se observan fracturas del disperso, donde se infiltra el líquido intragranularmente reaccionando con los constituyentes originales del refractario.

En la Figura 71 a una profundidad de 10 mm de la zona de contacto líquido-refractario se observa una fase infiltrada a través de la porosidad abierta del refractario con alto contenido de Cu₂O (73-89%).

La zona de contacto de la fase líquida con el refractario tiene un alto contenido de Fe₂O₃ y Cu₂O, (metal 1 en la figura). Se observa en esta fase un contenido de 12% de MgO, lo cual se debe a la disolución del MgO en el Cu₂O, el cual puede alcanzar concentraciones de equilibrio de 10% según Paranthaman (Paranthaman, David and Lindemer, 1997).

Por otro lado en soluciones de Fe₂O₃, el MgO puede alcanzar concentraciones de 20% (MgO Fe₂O₃), (Phillips, Szmiya and Muan, 1961). Crivist (Crivits, Hayes and Jak, 2015) también reporta la disolución del MgO en Fe₂O₃-Cu₂O-SiO₂ la cual alcanza en función de la temperatura valores de 7.6 % (1250°C).

Posterior a la zona de contacto se observa las fases metal infiltrado 1 y 2 con un alto contenido de Cu₂O (>79%) y MgO (10%), coincidiendo con los estudios de (Paranthaman, David and Lindemer, 1997). Más allá de esta zona se observa la matriz del refractario no alterada.

Finalmente, en el mapeo SEM de la Figura 73 se observa que los granos de Al₂O₃ no se ven fuertemente afectados por la penetración de las fases oxidadas de Cu en el refractario.

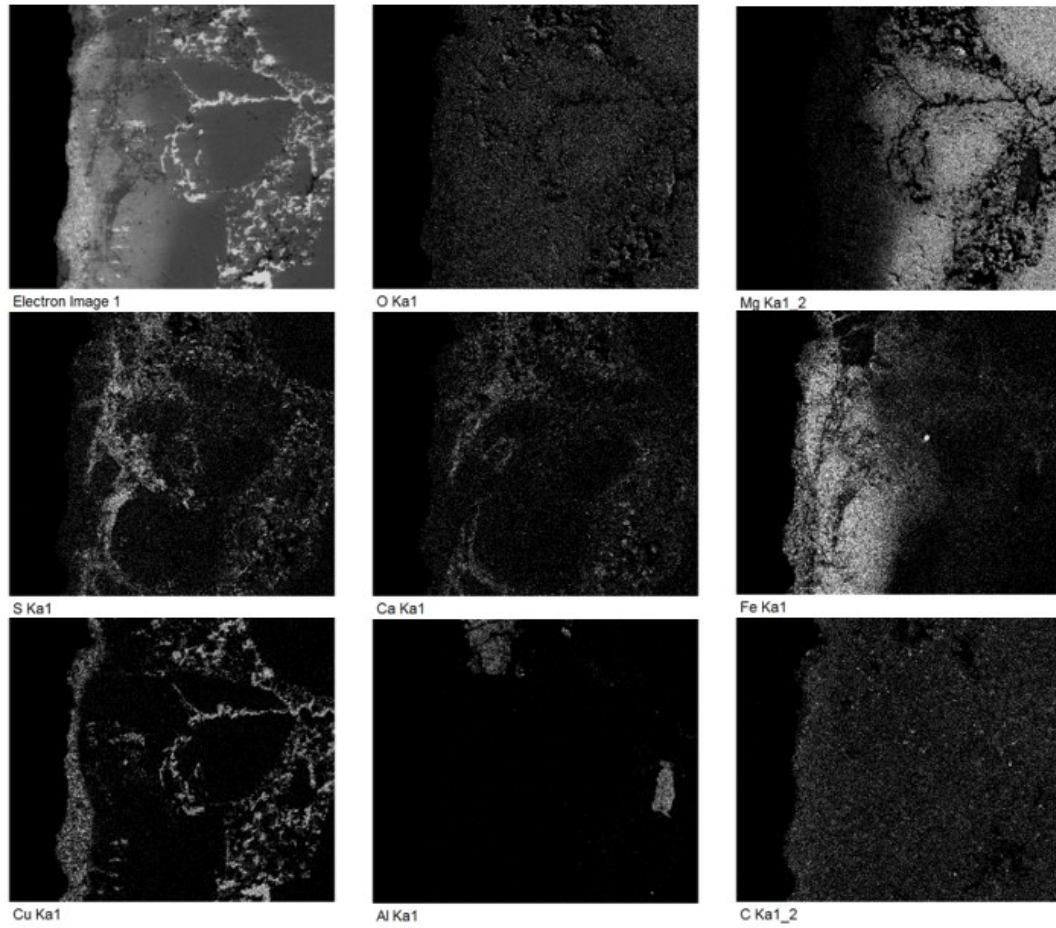


Figura 73. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.2 Refractarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

5.2.2.1 Muestra 3

La muestra M3 corresponde a un refractario alúmina-cromita, Figura 74. El disperso está constituido por cristales de Al_2O_3 con presencia de impurezas menores, mientras que la matriz está compuesta principalmente por Cr_2O_3 con presencia de cristales de Al_2O_3 de menor tamaño y SiO_2 .

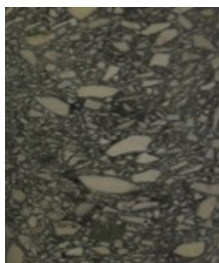


Figura 74. Muestra M3

Desde la Figura 75 a la Figura 77 y en la Tabla 24, se presenta los resultados de la pruebas a este tipo de refractario.

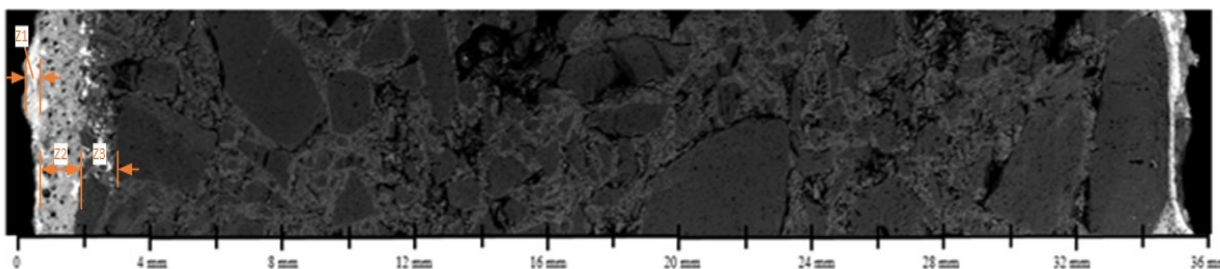


Figura 75. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M3 posterior ensayo de desgaste.

En general se observa una zona metálica (color claro intenso), una zona remanente (color claro) de ancho promedio 1.5 mm y una zona de contacto con la matriz original de refractario.

La Figura 76 y Tabla 24 presentan los resultados obtenidos de la microscopia SEM y EDS. En ella se observa que la fase más lejana del refractario (Metal1) corresponde a una fase adherida con alto contenido de Cu_2O y Fe_2O_3 . Esta fase contiene además un 14% de Al_2O_3 , valores coincidentes con los binarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$ (S. K. Misra and A. C. D. Chaklader, 1963) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Lindwall *et al.*, 2015), que reportan concentraciones de equilibrio cercanas a las obtenidas.

La siguiente fase observada (Fase 1 y 2) corresponde a una solución sólida que contiene $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Esta fase fue generada por la reacción de la SiO_2 del refractario con el Fe_2O_3 , que en presencia de Al_2O_3 forman una escoria con bajo punto de fusión (Zhao, Jak and Hayes, 1999) (Evgueni Jak & Peter Hayes, 2013).

En la zona cercana al refractario no alterado se observa la infiltración de una fase de Cu_2O , donde se verifica la disolución del Al_2O_3 por el Cu_2O reportadas por (S. K. Misra and A. C. D. Chaklader, 1963).

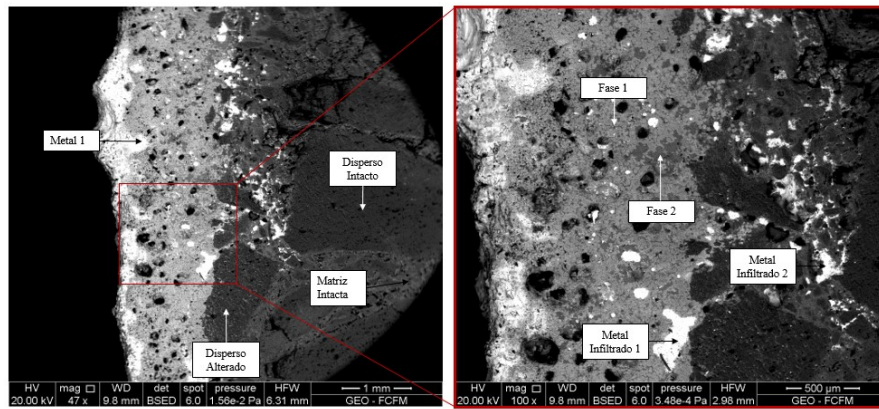


Figura 76. Backscattering sobre la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal Blanco a 1300°C

Tabla 24. Composición elemental EDS refractario M3

Fase	Elemento (%)										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	Na	P
Metal 1	0	14	5	1	1	25	52	1	0	0.0	0.0
Metal infiltrado1	0	4	7	6	1	2	80	0	0	0.0	0.0
Metal infiltrado2	0	32	15	6	0	1	42	5	0	0.0	0.5
Fase 1	0	30	13	1	0	47	4	4	0	0.0	0.5
Fase 2	0	17	37	0	1	41	1	1	0	0.0	2.0
Disperso alterado	0	87	6	0	0	3	1	1	0	0.3	0.3
Disperso intacto	0	99	1	0	0	0	0	0	0	0.0	0.0
Matriz Intacta	0	42	32	2	2	1	0	17	0.3	1.0	2.6

Por medio de un mapeo realizado en SEM (Figura 77), se puede observar de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes de este tipo de refractario post interacción con metal blanco. Se observa el disperso y matriz no alterado con un alto contenido de alúmina. Existe un frente de reacción constituido por Cu₂O y Fe₂O₃. Por su parte el cobre se distribuye en la zona metálica adherida y en la fase fundida que infiltró al igual que el azufre.

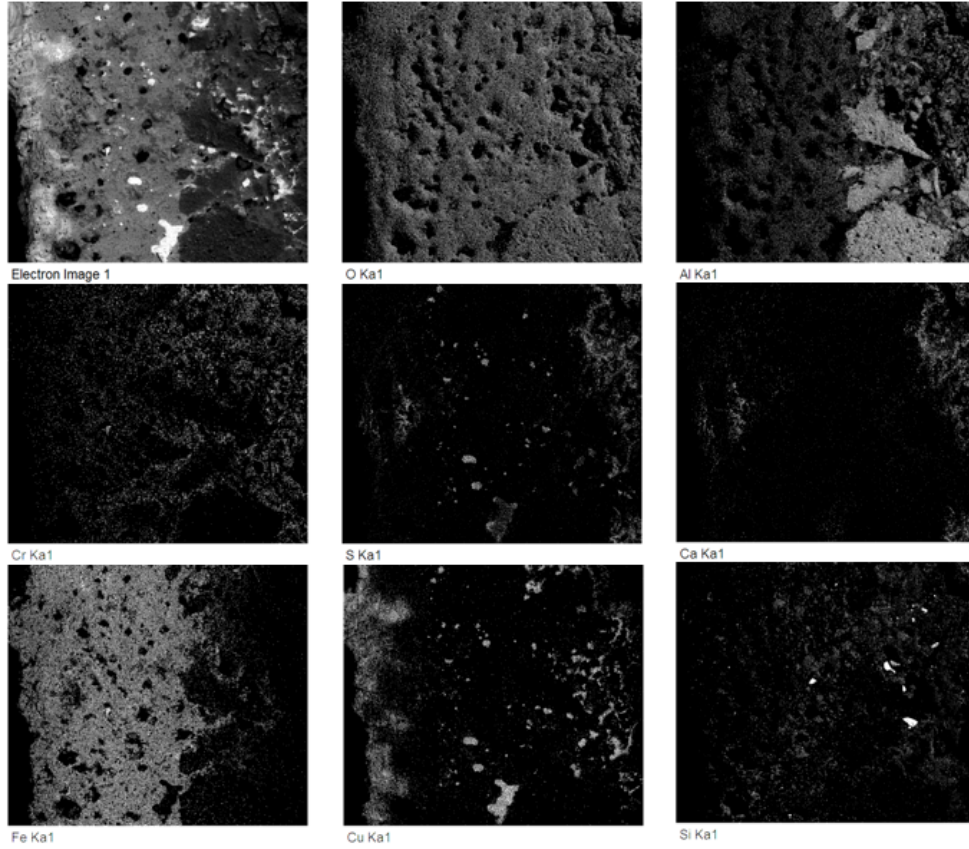


Figura 77. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.2.2 Muestra 4

La muestra M4 corresponde a un refractario alúmina-cromita, Figura 78. El disperso está compuesto por una serie de dispersos en base a alúmina, alúmina-cromia fusionados y sílice-alúmina, mientras que la matriz está compuesta por cristales de fusionados de alúmina-cromita de menor tamaño que el disperso y con un alto contenido de cromo y sílice. Se destaca la presencia considerable de Zr en forma irregular en el disperso.



Figura 78. Muestra M4.

En Figura 79 se observan tres zonas: zona metálica de color claro intenso, zona remanente de color claro (ancho promedio 0.2 mm) y una zona intacta del refractario. La transición entre estas dos últimas zonas es abrupta y no presenta una disminución a medida que se profundiza en el refractario.

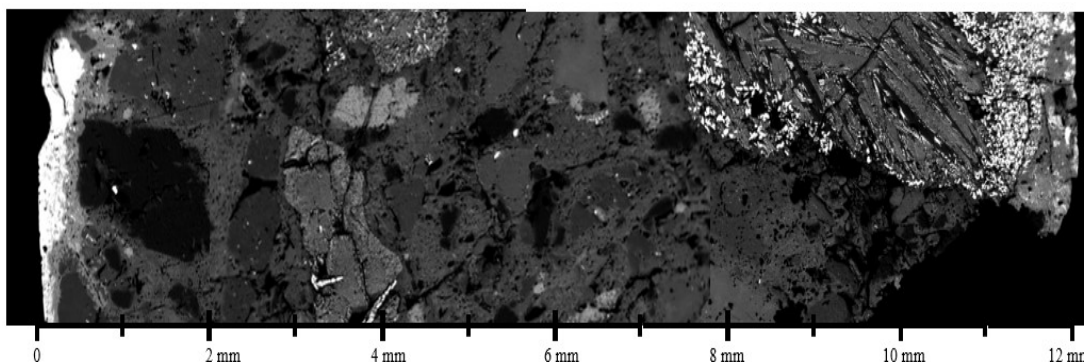


Figura 79. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M4 posterior ensayo de desgaste.

La Figura 80 y Tabla 25 presentan un detalle de las fases presentes en la zona de reacción del refractario. Se observa en la zona más externa de la Figura 80 una fase de Cu_2O (Metal 1). Posterior a esta zona se observa una zona de $\text{Cu}_2\text{O-Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, producto de la reacción eutéctica del metal blanco oxidado (Zona de reacción). Esta fase tiene un alto contenido de Al_2O_3 y Cr_2O_3 , constituyentes del refractario debido a la formación del complejo estable en todo el rango de composición de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Maun and Somiya, 1988) (Kulkarni, 2019) y del FeAlO_3 . En esta zona también se observan gotas atrapadas de la fase más externa (M. Infiltrado).

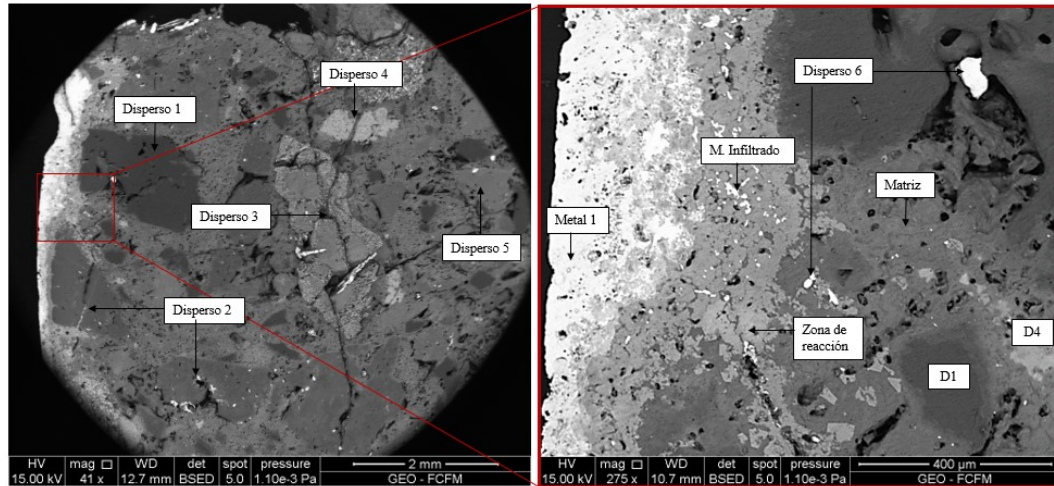


Figura 80. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M3 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 25. Composición elemental EDS refractario M4

Fase	Elemento (%)											
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	Na	K	Zr
Disperso 1	0	98	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Disperso 2	1	70	4	0	1	0	0	22	1	0	0	0
Disperso 3	0	55	18	1	1	0	0	1	0	0	0	24
Disperso 4	0	4	3	0	1	0	0	91	1	0	0	0
Disperso 5	0	50	1	0	0	0	0	48	0	0	0	0
Disperso 6	0	1	0	0	0	0	0	2	1	0	0	96
Matriz	2	50	7	0	1	1	0	38	1	1	0	0
Zona de reacción	1	33	2	1	0	37	6	20	0	0	0	0
Metal 1	0	1	1	0	0	0	98	0	0	0	0	0
M. Infiltrado	0	0	0	0	0	1	99	0	0	0	0	0

La Figura 81 muestra un mapeo SEM en el cual se observa el alto contenido de Cr₂O₃ y Al₂O₃ de la matriz del refractario, junto con granos de Al₂O₃ con alto contenido de SiO₂. Se observa homogéneamente en toda la muestra (matriz y disperso) la presencia de Cr₂O₃. Al igual que en refractarios anteriores el Cu₂O y el Fe₂O₃ se observan en las capas superficiales del refractario.

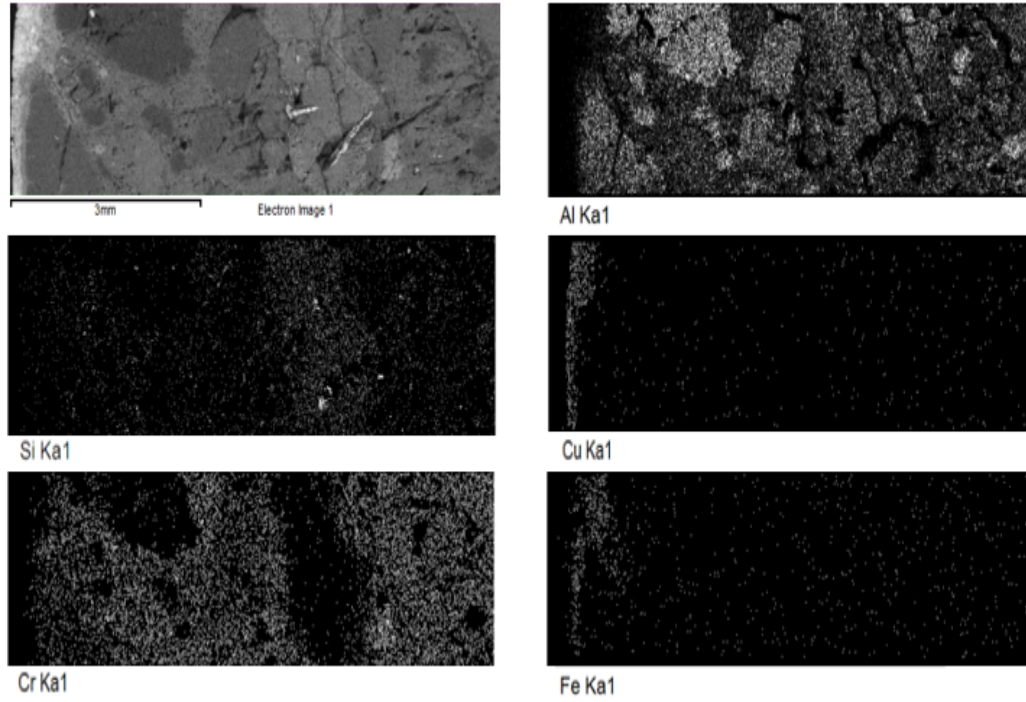


Figura 81. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.2.3 Muestra 5

La muestra M5 corresponde a un concreto refractario alúmina-cromita, Figura 82. El disperso está constituido por cristales de alúmina sinterizada con presencia de impurezas menores, mientras que la matriz contiene Cr_2O_3 con presencia de cristales de alúmina de menor tamaño.



Figura 82. Muestra M5.

En Figura 83 se presenta la sección transversal de la probeta a 1 cm desde la parte inferior. En la figura se observa una zona remanente de color claro (ancho promedio 1.4 mm) y una zona intacta del refractario. La transición entre ambas zonas es abrupta y no presenta una disminución a medida que se profundiza en el refractario.

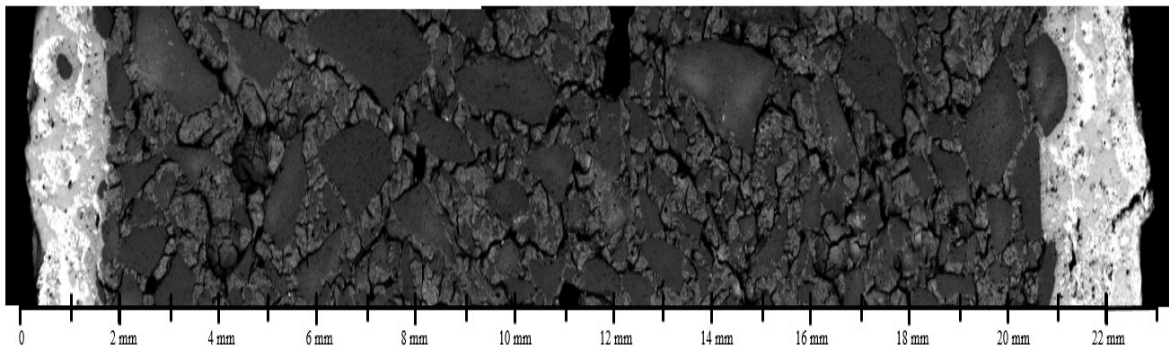


Figura 83. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior

En la Figura 84 y Tabla 26 se observa el detalle del frente de reacción del refractario con la fase líquida. En ella, al igual que en los refractarios anteriores se verifica la existencia de una fase (Zona de reacción) que contiene principalmente $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, la cual en su interior posee gotas atrapadas de Cu_2O (Metal 1) y en menor cantidad Cu_2S (Metal 2). El disperso del refractario es casi 100 % Al_2O_3 , mientras que la matriz tiene un alto contenido de Cr_2O_3 (Figura 85).

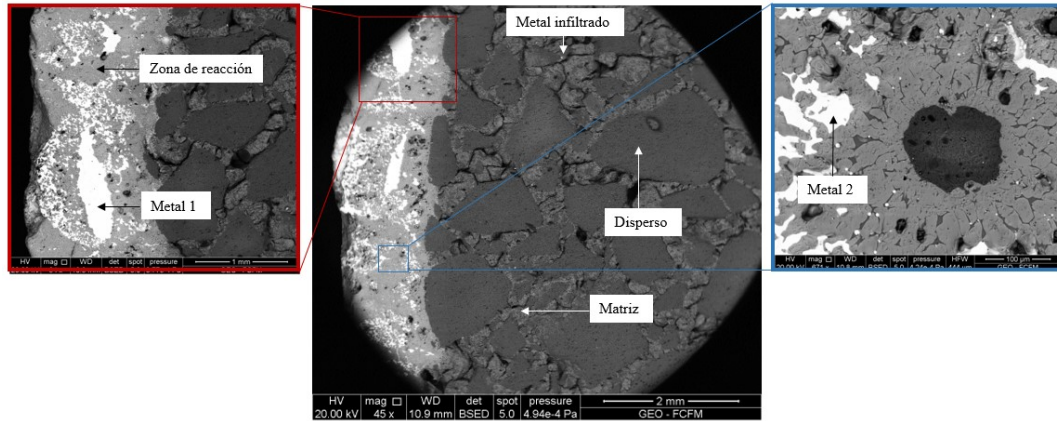


Figura 84. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.

Tabla 26. Composición elemental EDS refractario M5

Fase	Elemento (%)								
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Zr
Disperso	0	97	2	1	1	0	0	0	0
Matriz	0	51	12	2	2	0	2	30	0
Metal 1	0	0	0	1	0	0	99	0	0
Metal 2	0	0	0	20	0	3	77	0	0
Metal infiltrado	0	0	1	1	0	1	94	2	0
Zona de reacción	0	40	4	1	0	48	1	6	0

En La Figura 85 se detalla de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes de este tipo de refractario post interacción con metal blanco.

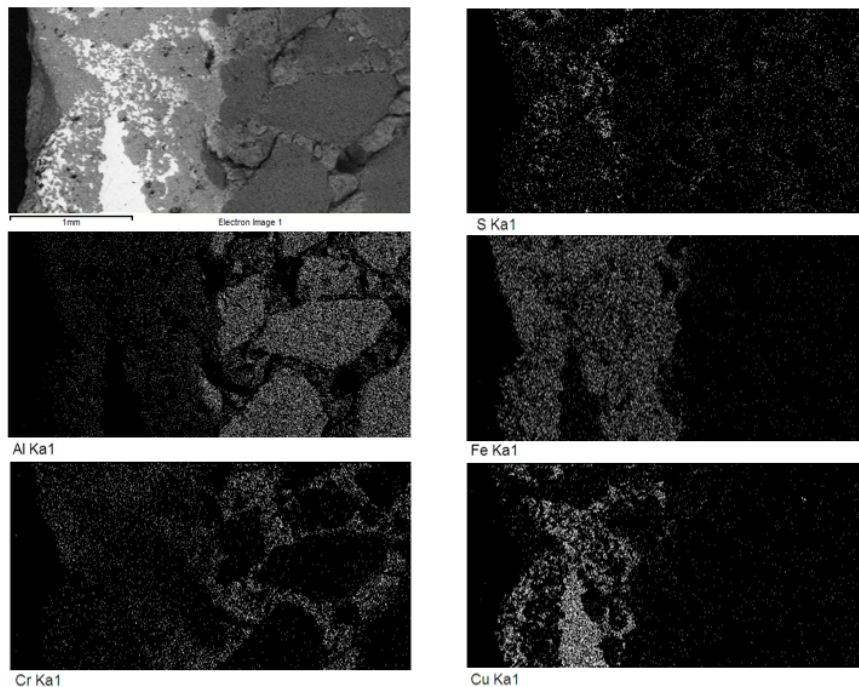


Figura 85. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.3 Refractarios SiC

5.2.3.1 Muestra 6

La muestra M6 corresponde a un refractario alúmina-cromita, la imagen de la probeta se presenta en la Figura 86. El disperso está constituido por cristales de SiC de gran tamaño con aleación de Si-C-Fe en algunos de ellos, mientras que la matriz contiene una Fase de sílice con presencia de alúmina, óxido de potasio y sodio.

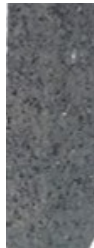


Figura 86. Muestra M6

En la Figura 87 se distingue solo una zona remanente de color claro (ancho promedio 0.4 mm) sobre el refractario, más allá de esta zona, se observa la estructura intacta del refractario. La transición entre ambas zonas es abrupta y solo se observan pequeñas infiltraciones de una fase oxidada de Cu y Fe.

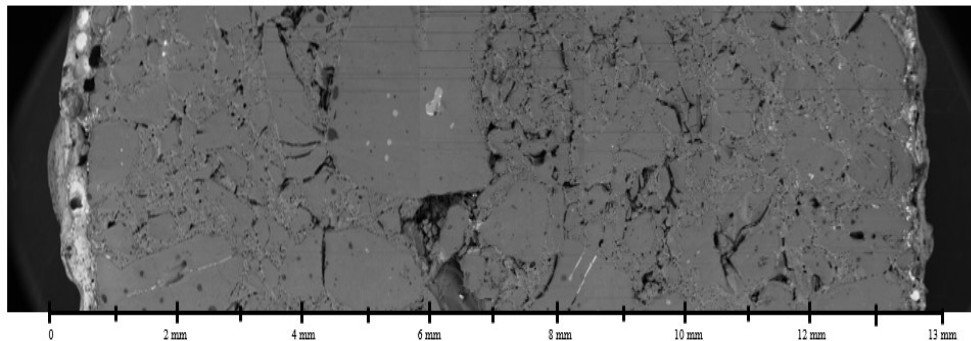


Figura 87. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.

En la Figura 88 y Tabla 27 se observa en detalle las fases que coexisten en la muestra. Inicialmente se observa una fase de SiC con Cu_2O denominada Metal1. Esta fase se encuentra en la capa más externa del refractario. También en esta zona existe una fase denominada zona de alteración. Se observan también pequeñas fases infiltradas con altos contenidos de Fe y Cu que han reaccionado con el C y Si del refractario original.

En la Figura 89 se muestra de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes del refractario post interacción con metal blanco. La distribución de cobre se encuentra concentrada en la capa remanente y en la sección infiltrada y en menor medida en la zona intacta.

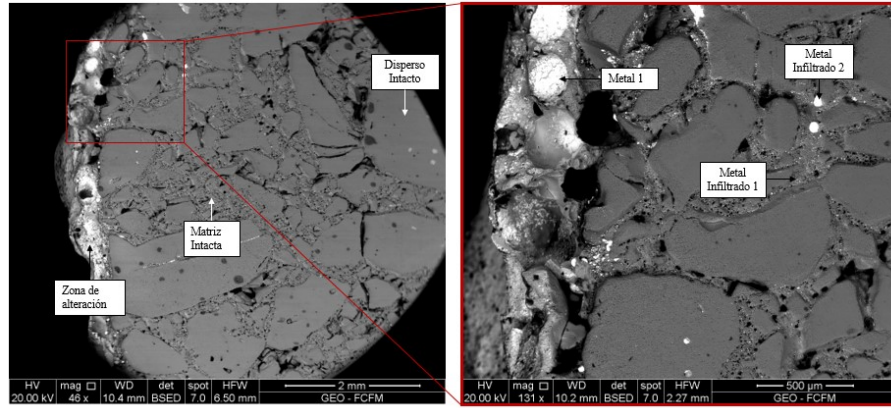


Figura 88. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M6 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 27. Composición elemental EDS refractario M6

Fase	Elemento %								
	Cu	Al ₂ O ₃	Si	Fe	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	C	SiO ₂
Disperso intacto	0.1	0.1	52	0	0	0	0	45	3
Matriz intacta	0	5	32	0	0	4	0	39	20
Metal 1	60.7	0	0	1.1	0	0	0	27.5	10.8
M. infiltrado 1	37	3	18.2	20.8	0	0	0	13	8.0
M. infiltrado 2	8.7	0	17.7	50.3	0	0	0	16	7.6
Zona alteración	34	4	0	3	0	0	0	35	23

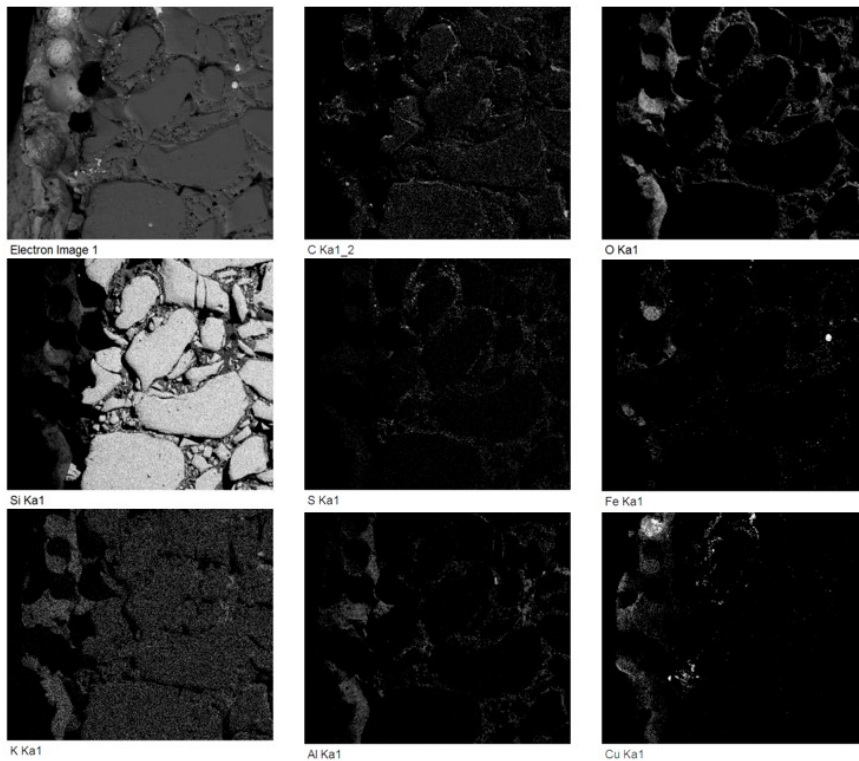


Figura 89. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.3.2 Muestra 7

La muestra M7 corresponde a un refractario de alta alúmina y SiC, Figura 90. El disperso contiene cristales de gran tamaño (5 mm) de alúmina con presencia de impurezas tales como, Si, Al y Ti. Cristales de sílice con contenido de Ca, y Ti. Además de cristales SiC de bajo tamaño, mientras que la matriz contiene Cristales de Al_2O_3 y SiC co-fusionados de bajo tamaño. Alta presencia de porosidad abierta.



Figura 90. Muestra M7

En Figura 91 se muestra un corte transversal de la probeta de prueba. En ella destacan 3 zonas: zona remanente de color claro (ancho promedio 0.3mm), zona de reacción con presencia de metal y finalmente una zona intacta del refractario. De igual forma a la probeta M7, la transición entre la zona remanente a la zona de infiltración es abrupta y no presenta una disminución a medida que se profundiza en el refractario.

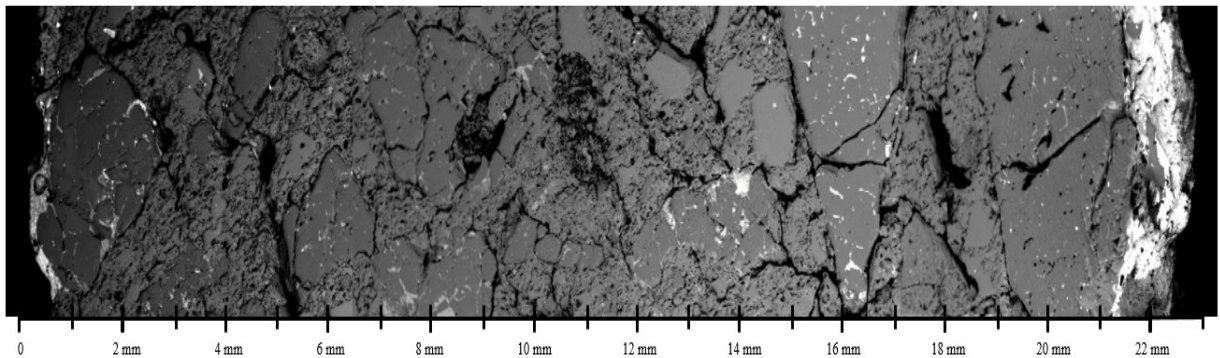


Figura 91. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.

En Figura 92 se muestra imágenes BEI de un corte transversal de la interfase refractario/metal blanco. Se distinguen fases al interior del disperso, principalmente ocluidas en la matriz. Estas fases están presentes en toda la sección transversal del material (ver Figura 92, zonas claras de bajo tamaño).

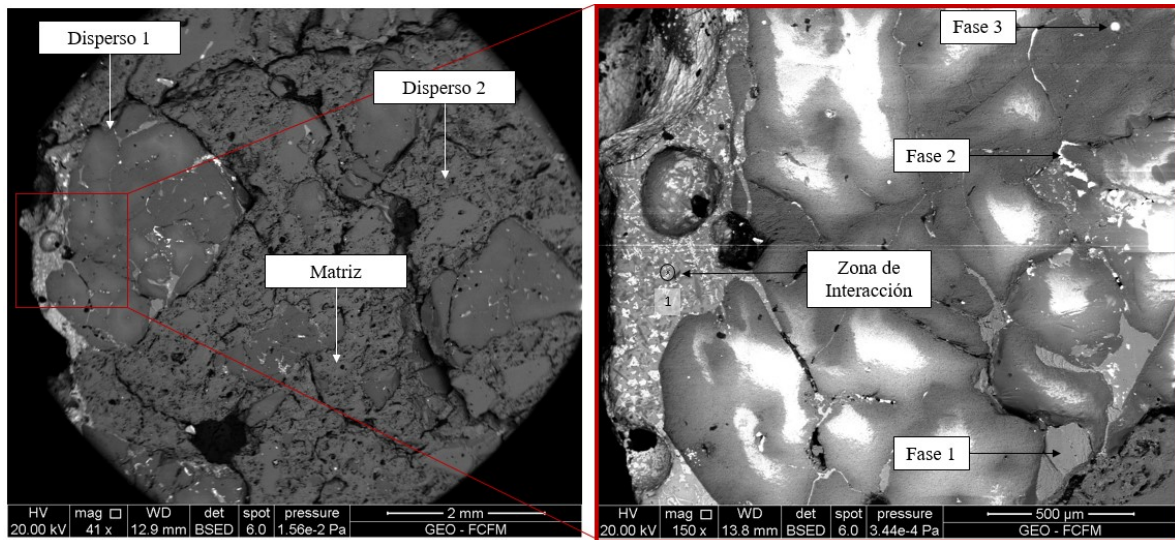


Figura 92. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C.

La infiltración ocurre de forma intergranular a través de la matriz del material. La composición de la fase metálica que penetra (Fase 3) corresponde a una aleación Fe-Cu empobrecida en hierro (62%Cu y 5%Fe) con alta presencia de silicio y oxígeno (21%Si y 6.2%O).

La zona remanente es básicamente una fase oxidada, conformada principalmente de Al, Si, Fe y C con contenidos menores de Cu, producto de la reacción química entre el metal con la matriz y el disperso del refractario (ver Tabla 28).

Tabla 28. Composición elemental EDS refractario M7

Fase	Elemento (%)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	C	Ti	Ce	Zr
Zona de interacción	25	46	2	17	9	2	0	0	0
Disperso 1	95	3	0	0	0	1	1	0	0
Disperso 2	10	83	3	0	0	3	0	0	0
Matriz	24	68	5	0	0	2	0	0	0
Fase 1	87	0	5	0	0	1	1	5	0
Fase 2	4	0	1	0	0	0	6	42	47
Fase 3	1	34	0	6	54	1	4	0	0

La Figura 93 muestra de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes de este tipo de refractario post interacción con metal blanco. Se distinguen los dispersos presentes, uno formado exclusivamente de óxido de aluminio (mayor tamaño) y el otro compuesto de silicio. La distribución de Cu y Fe se encuentra sólo concentrada en la capa remanente destacando la resistencia de este tipo de material a las infiltraciones con el material fundido.

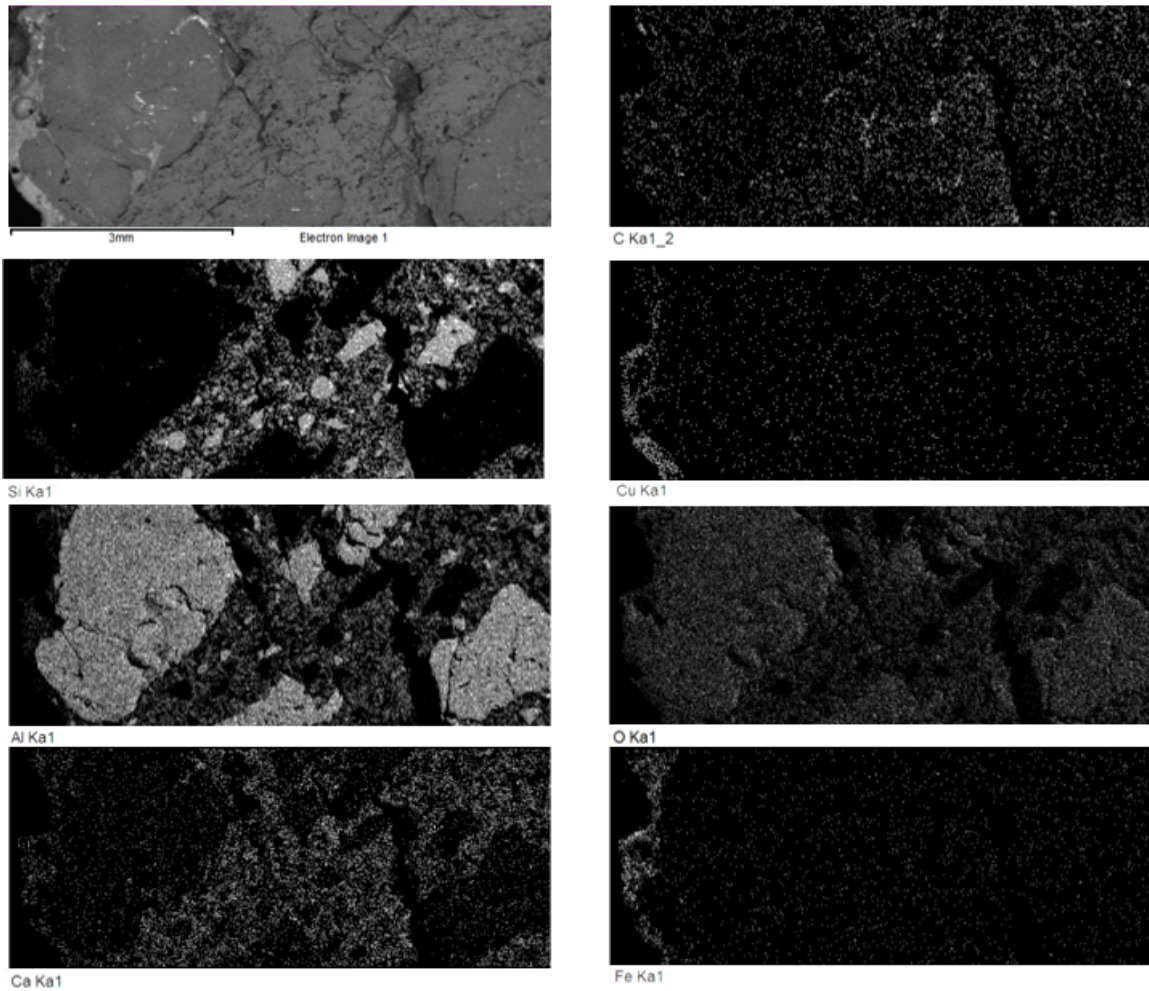


Figura 93. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.4 Refractarios MgO-Cr₂O₃

5.2.4.1 Muestra 8

La muestra M8 corresponde a un refractario magnesio-cromita, Figura 94. El disperso está formado por fused Mg-Cr y granos de espinelas de cromo primarias de gran tamaño (0.3-0.6 mm). Se observa cromita secundaria presente de forma intergranular y formando estructuras irregulares de gran tamaño en la matriz. La matriz está compuesta de cristales de magnesia-cromita fusionados con un mayor número de precipitados de cromitas secundarias de forma intragranular e intergranular. Se observa una alta porosidad abierta y cerrada de forma irregular en todo el material.



Figura 94. Muestra M8

En Figura 95 se observan una zona metálica de color claro intenso, una zona de interacción de color gris claro homogénea (ancho promedio 0.4 mm) y finalmente una zona intacta del ladrillo refractario.

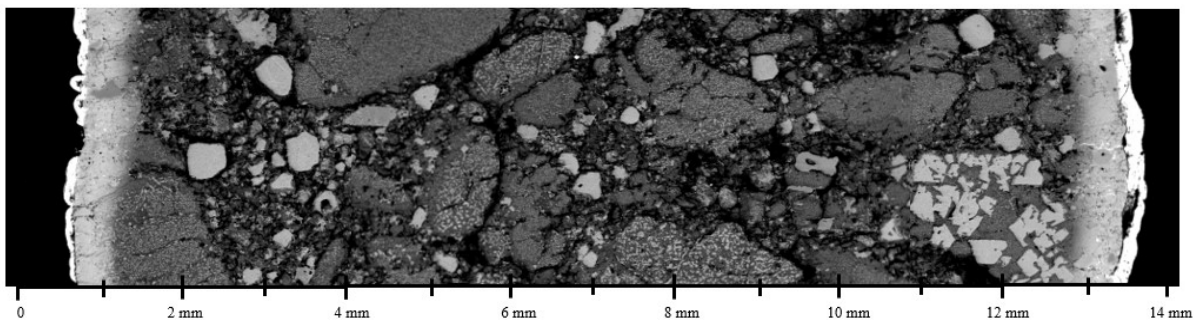


Figura 95. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M8 posterior ensayo de desgaste.

En la capa más alejada del refractario se observa las fases Metal 1 y Metal 2, las cuales tienen un alto contenido de Cu₂O (93-95 %), con elementos constituyentes del refractario (Mg/Si). Posterior a esta fase se observa una zona de interacción entre una fase oxidada con alto contenido de Fe₃O₂ y el MgO-Cr₂O₃ del refractario (Zona de interacción 1, 2, y 3, en Tabla 29).

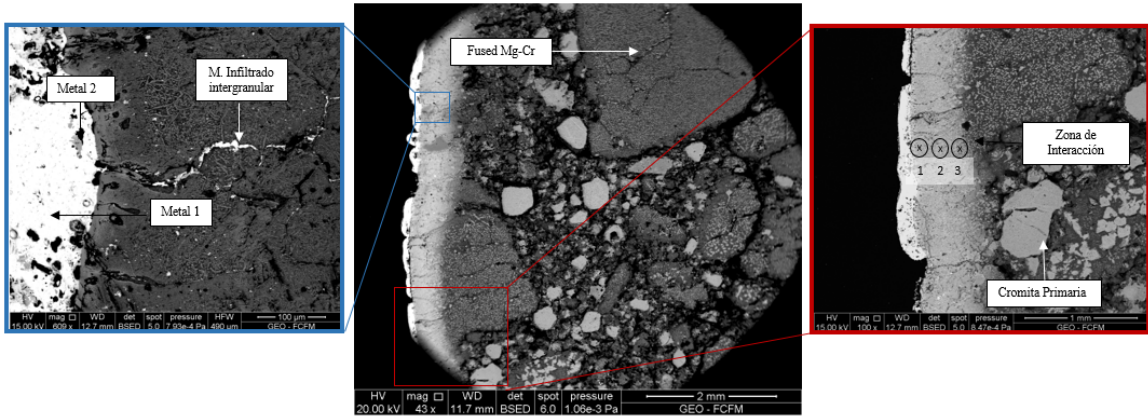


Figura 96. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M8 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 29. Composición elemental EDS refractario M8

Fase	Elemento (%)									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	
Metal 1	1	0	2	1	0	1	95	0	0	
Metal 2	1	0	1	0	0	5	93	0	0	
Zona de Interacción										
1	35	2	0	0	0	54	0	8	0	
2	31	4	0	1	0	49	2	14	0	
3	35	4	1	0	1	41	0	18	0	
M. Infiltrado	0	0	0	0	0	5	95	0	0	
Cromita primaria	21	14	0	0	0	11	0	54	0	
Fused Mg-Cr	66	4	2	1	2	11	0	14	0	

Mediante un mapeo SEM (Figura 97), se observa que el cobre se concentra en la interfase de reacción o cara caliente (capa adherida). El hierro se encuentra presente en todo el espesor, pero se concentra en la interfase en contacto con el fundido.

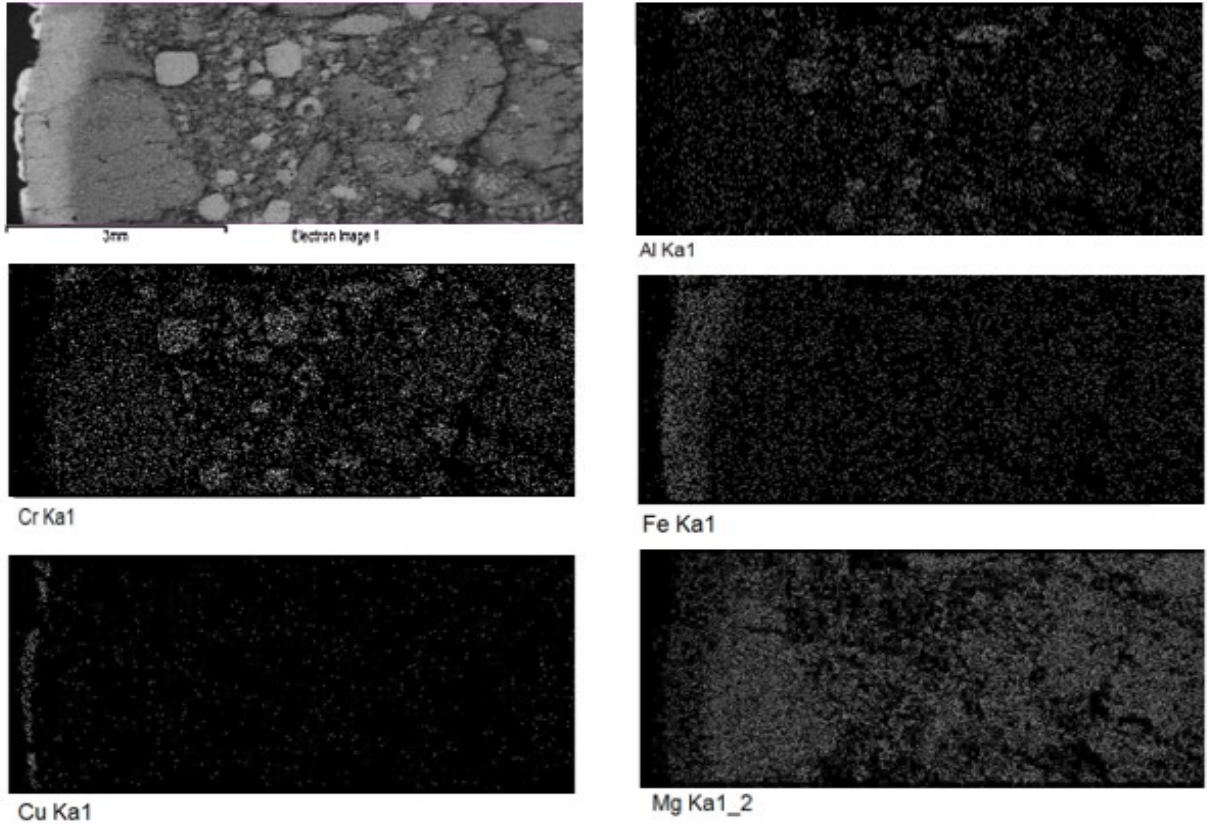


Figura 97. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.4.2 Muestra 9

La muestra M9 corresponde a un refractario MgO-Cr₂O₃, la imagen de la probeta y sus principales características se presentan en la Figura 98. En el disperso se distingue cristales de espinelas de cromo, de origen primario y secundario de gran tamaño, además de magnesia fundida con cromitas que precipitan de forma homogénea en su interior. La matriz se caracteriza por cristales de magnesia-cromita fusionados con precipitados de cromitas secundarias de forma intragranular e intergranular.



Figura 98. Muestra M9

En la Figura 99, se presenta la sección transversal de la probeta tomada a 1 cm desde la parte inferior. Esta vez se identifican 4 zonas: una zona metálica de color claro intenso, una zona de Interacción de color gris claro homogénea (ancho promedio 0.7 mm), una zona de infiltración y finalmente una zona intacta del ladrillo. La infiltración de la fase fundida en el refractario supera los límites de la zona de interacción alcanzando incluso 5 mm en profundidad, ocurre a través de la porosidad abierta y en menor medida de forma intergranular.

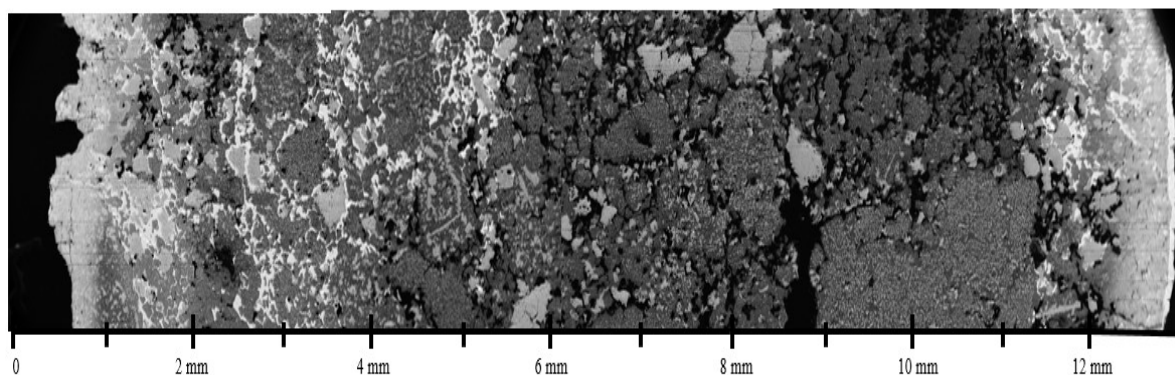


Figura 99. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior.

La composición del metal infiltrado a través de la porosidad es variada, se identifican dos fases (ver Tabla 30 y Figura 100), una de ellas pertenece a Cobre blíster (M. infiltrado 1), con bajo contenido de O, Si y Mg disueltos, mientras que la otra fase metálica (M. infiltrado 2), se identifica como Metal blanco. Nuevamente la zona de interacción está formada por una difusión en estado sólido entre el Hierro y el Magnesio, en la zona más cercana a la cara caliente el contenido de MgO alcanza el 36% y el de Fe₂O₃ un 49%.

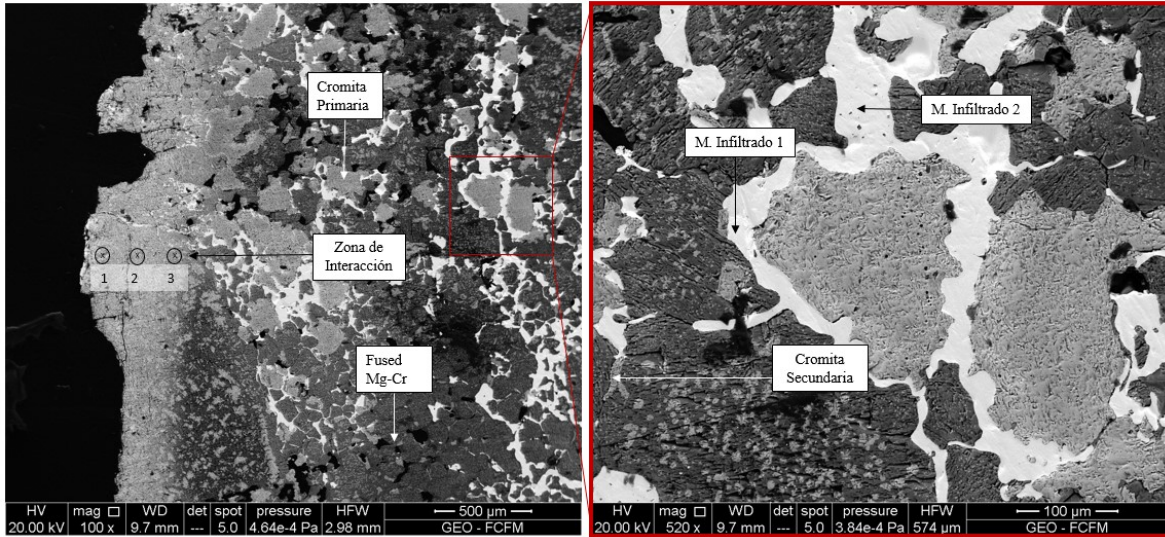


Figura 100. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M9 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 30. Composición elemental EDS refractario M9

Fase	Elemento (%)									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	
M. Infiltrado 1	2	0	3	1	0	1	92	0	0	
M. Infiltrado 2	1	0	1	22	0	2	73	1	0	
Zona de Interacción										
1	36	2	2	1	1	49	2	8	0	
2	29	5	1	0	1	41	0	23	0	
3	60	4	0	0	0	18	0	18	0	
Cromita primaria	24	15	0	0	0	6	0	55	0	
Cromita secundaria	29	13	0	0	0	15	1	42	0	
Fused Mg-Cr	67	3	1	0	0	18	0	11	0	

Mediante un mapeo realizado en SEM (Figura 101), se observa que el Cu se concentra en la matriz del refractario en forma intergranular, mientras que el Fe₂O₃ se concentra en un frente de reacción en la zona externa del refractario.

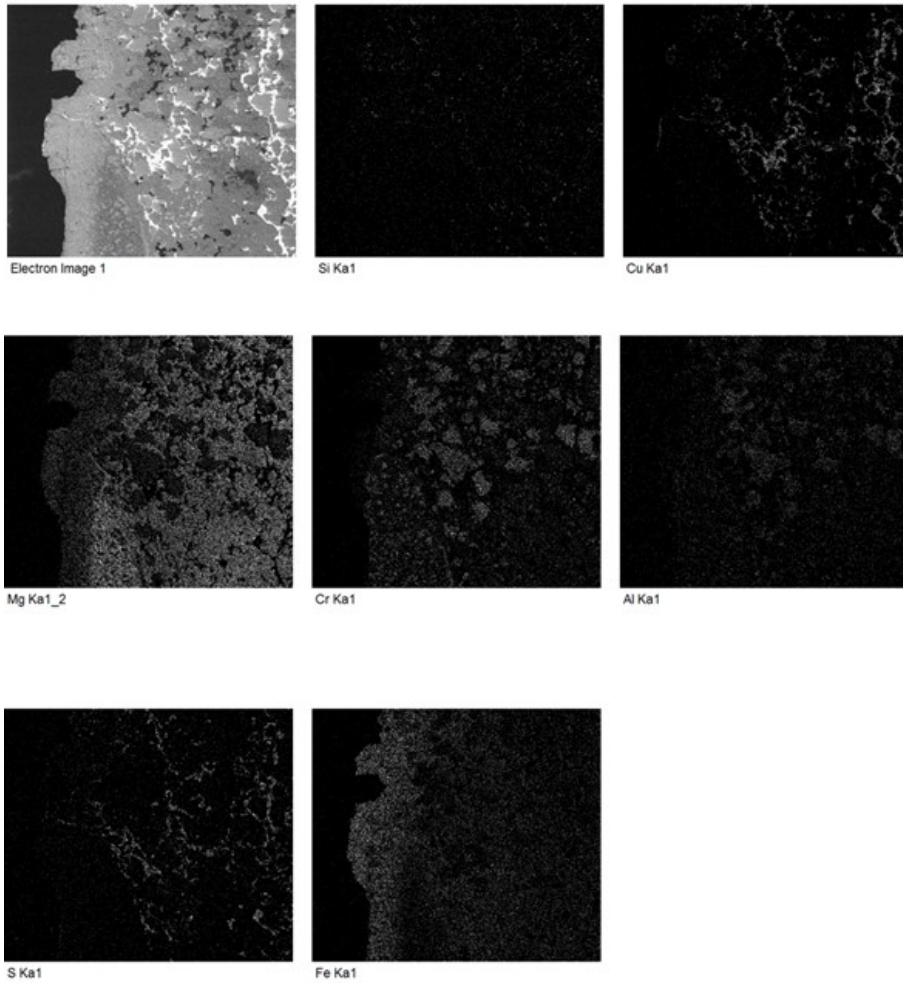


Figura 101. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.4.3 Muestra 10

La muestra M10 corresponde a un refractario MgO-Cr₂O₃, la imagen de la probeta y sus principales características se presentan en la Figura 102. En el disperso se distinguen cristales de espinelas de cromo secundario y granos de MgO-Cr₂O₃ fusionada de tamaño variado < 3.5 mm. Cromita secundaria forman estructuras irregulares de gran tamaño en la matriz. La matriz tiene cristales de magnesia-cromita fusionados con precipitados de cromitas secundarias de forma intragranular e intergranular



Figura 102. Muestra M10

En Figura 103 se identifican tres zonas: una zona metálica de color claro intenso, una zona de interacción de color gris claro homogénea (ancho promedio 0.8 mm) y una zona intacta del ladrillo.

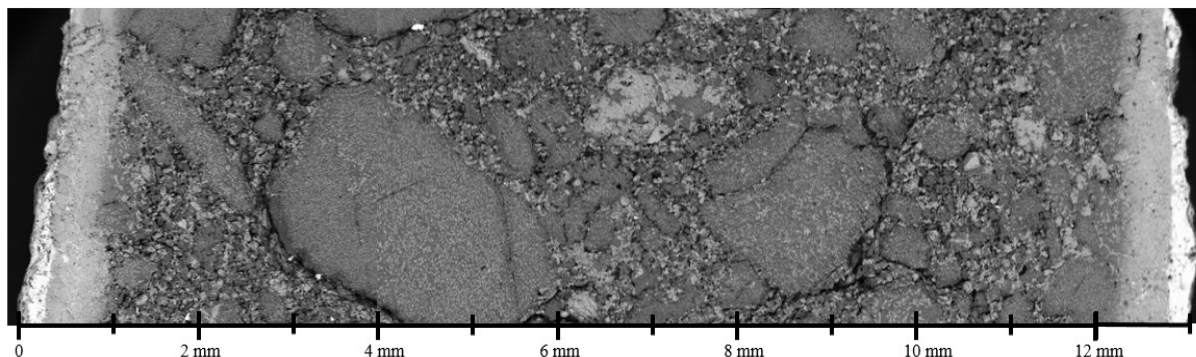


Figura 103. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M9 posterior ensayo de desgaste.

En la imagen BEI de Figura 104 se distingue una zona de interacción en la cual destaca en la zona más externa una fase de Cu₂O (Metal 1), con bajos contenidos de MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃. Posterior a esta zona predomina la zona de reacción (zona de interacción en Figura 105), la cual está constituida por una fase con alto contenido de Cu₂O-Fe₂O₃-MgO y Cr₂O₃.

La composición del metal infiltrado (M. Infiltrado 1) de la probeta (Tabla 31), corresponde a Cu₂O con contenidos minoritarios de MgO, Cr₂O₃ y Fe₂O₃, 6%, 2% y 3%, respectivamente.

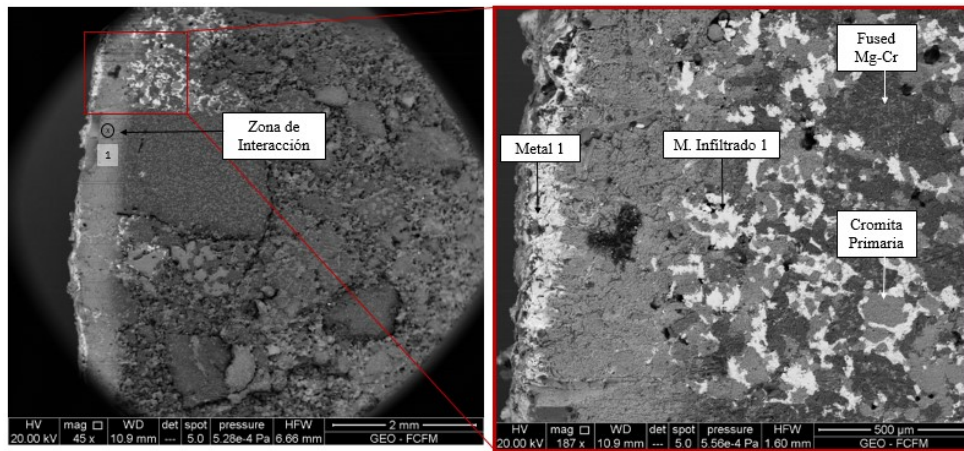


Figura 104. Imagen BEI refractario M10.

Tabla 31. Composición elemental EDS refractario M10

Fase	Elemento (%)								
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti
Metal 1	4	2	2	0	0	1	91	0	0
M. Infiltrado 1	6	2	0	0	0	2	88	3	0
Zona de Interacción									
1	31	3	1	0	2	49	0	12	0
Cromita primaria	23	11	0	0	0	7	0	59	0
Fused MgO-Cr ₂ O ₃	67	4	1	0	1	7	0	20	0

La Figura 105 y Tabla 32 muestran un mayor detalle de las fases presentes en la zona de interacción del líquido con el refractario.

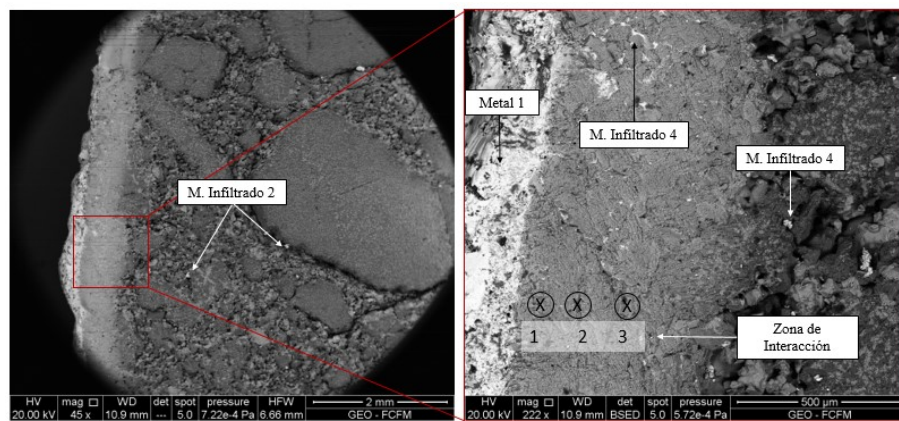


Figura 105. Detalle de fases presentes en la zona de interacción

Tabla 32. Composición elemental EDS refractario M10

Fase	Elemento (%)								
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	O
Metal 1	4	0	2	0	0	3	91	0	0
M. Infiltrado 2	11	0	1	1	0	1	84	2	0
M. Infiltrado 3	11	4	0	0	0	44	39	2	0
M. Infiltrado 4	12	1	0	13	0	24	46	4	0
Zona de Interacción									
1	36	2	2	0	0	50	2	9	0
2	32	4	1	0	0	36	2	23	0
3	42	4	1	0	1	27	1	24	0

Mediante un mapeo realizado en SEM (Figura 106), se establece que el cobre se distribuye de forma diseminada lo largo de todo el material en la sección inferior pero concentrada en la interfase de reacción.

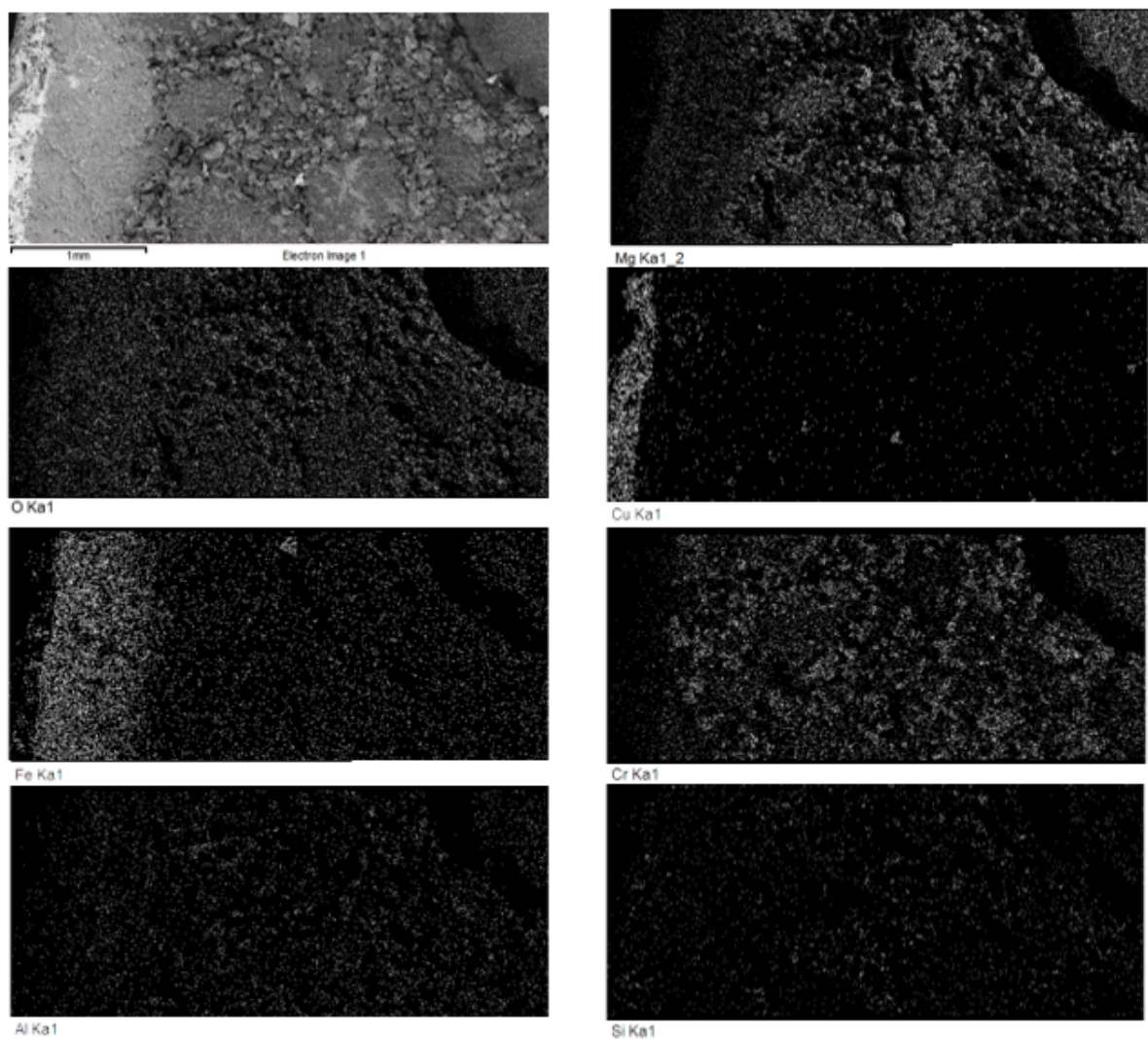


Figura 106. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.2.4.4 Muestra 11

La muestra M11 corresponde a un refractario MgO-Cr₂O₃, la imagen de la probeta y sus características se presentan en la Figura 107. El Disperso está compuesto por cristales de espinelas de cromo (Fe,Mg)O.(Cr,Fe,Al)₂O₃, de origen primario y secundario, y MgO (cristales de gran tamaño >1 mm) fundida con cromitas que precipitan en su interior. La matriz posee cristales de fused Mg-Cr con precipitados de cromitas secundarias de forma intergranular. Se observa una alta porosidad abierta y cerrada, de forma irregular en todo el material.



Figura 107. Muestra M11

En Figura 108 se observa una fase metálica de color claro intenso adherida a la superficie de la probeta (cara caliente), seguida de una zona de interacción de color gris claro homogénea, que desaparece hacia el interior de la probeta (ancho promedio 0.8 mm).

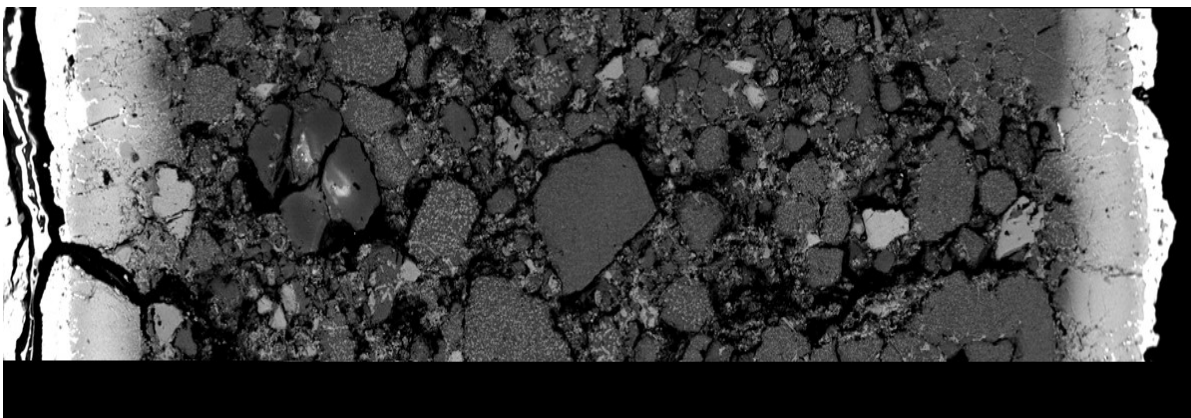


Figura 108. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M11 posterior ensayo de desgaste.

Se observa en la Figura 109 y Tabla 33 al igual que los refractarios anteriores una fase externa con altos contenidos de Cu, como Cu₂O (Metal 2) y Cu (Metal 1). Posterior a esta fase existe una fase denominada como zona de interacción con altos contenidos de Fe₂O₃, la cual contiene componentes del refractario (MgO-Cr₂O₃). Se observa infiltración de la fase metal (Metal 1) infiltrándose en la fase de interacción, el cual también contiene compuestos del refractario original.

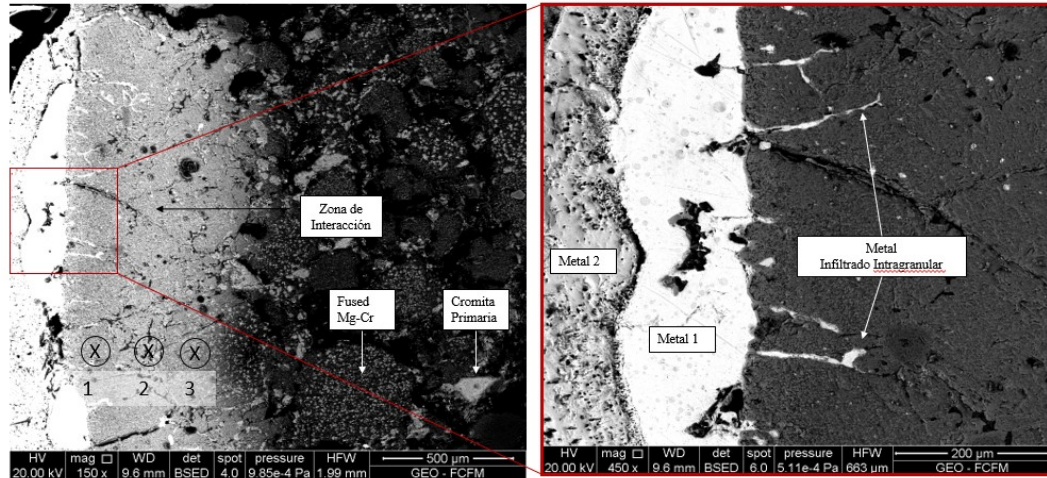


Figura 109. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M11 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 33. Composición elemental EDS refractario M11

Fase	Elemento %									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	MgO
Metal 1	0	0	0	1	0	0	98	0	0	0
Metal 2	1	0	0	0	0	1	98	0	0	1
Zona de Interacción										
1	40	1	0	0	0	56	0	3	0	40
2	34	2	1	0	0	54	0	8	1	34
3	38	5	1	0	0	40	0	14	1	38
M. Infiltrado Intra.	9	1	1	6	0	46	37	1	0	9
Cromita primaria	24	18	0	0	0	11	0	48	0	24
Fused MgO-Cr ₂ O ₃	69	4	1	0	1	9	0	15	1	69

El mapeo SEM de la Figura 110 detalla de forma cualitativa la ubicación física de los principales elementos constituyentes del ladrillo refractario post interacción con metal blanco. La presencia de cobre sólo se atribuye a la capa metálica adherida y pequeñas infiltraciones en la zona de interacción. Mediante la distribución espacial del magnesio y del hierro es posible establecer el reemplazo del primero por el segundo en la fase sólida. El cromo y el aluminio presentes en la zona de interacción y contenidas en espinelas de cromo primarias y secundarias, refleja la resistencia de este espinel a la interacción con metal blanco.

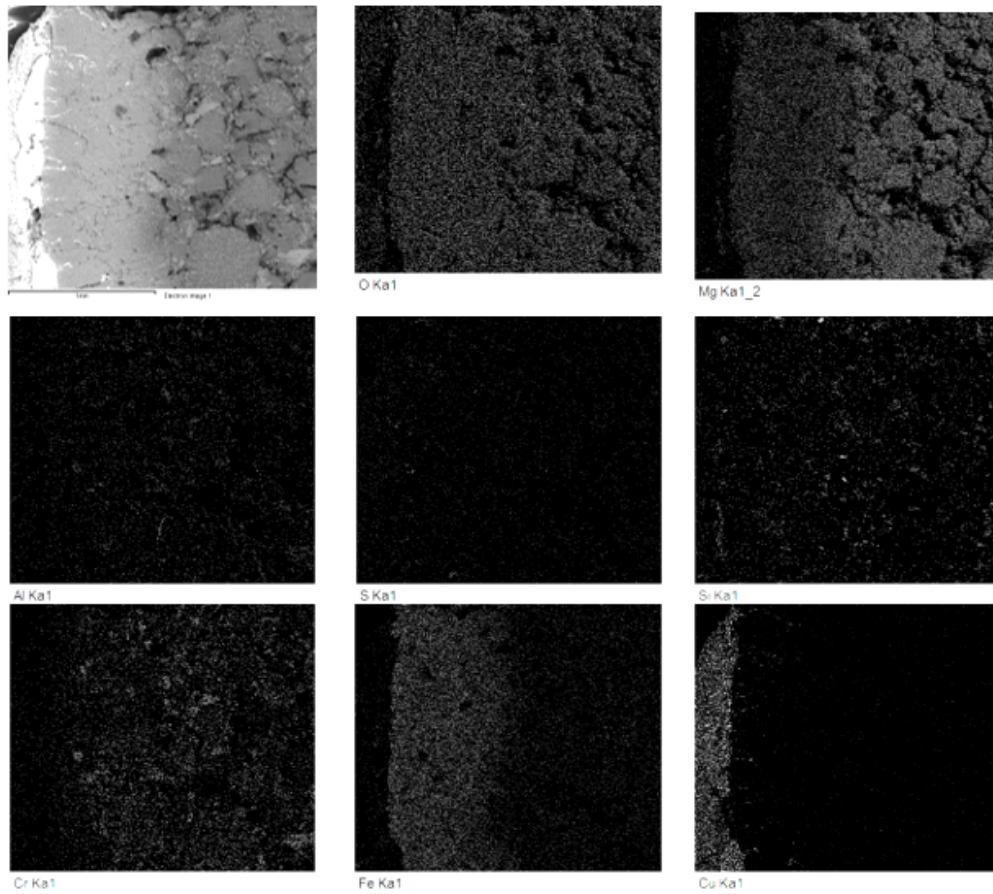


Figura 110. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta

5.2.4.5 Muestra 12

La muestra M12 corresponde a un refractario MgO-Cr₂O₃, Figura 111. En la matriz se distinguen cristales de espinelas de cromo homogéneamente distribuidas en el refractario. Granos de Fused Mg-Cr de gran tamaño (0.5-2mm). Menor cantidad de clinker de magnesia de alta calidad (<5% de FeO). En la matriz se observan cristales de magnesia-cromita fusionados con un mayor número de precipitados de cromitas secundarias de forma intragranular e intergranular. Se observa una alta porosidad abierta y cerrada de forma irregular en todo el material.



Figura 111. Muestra M12

En Figura 112 se presenta la sección transversal de la probeta a 1 cm desde la parte inferior. Se observan tres zonas (desde la cara caliente): zona metálica de color claro intenso adherida a la superficie de la probeta, zona de Interacción de color gris claro homogénea, que desaparece hacia el interior del ladrillo (ancho promedio 0.5 mm) y finalmente una zona intacta del ladrillo.

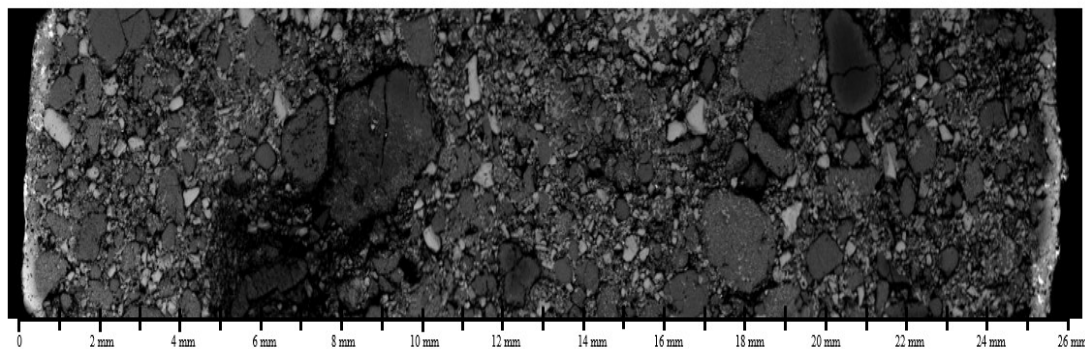


Figura 112. Imagen BEI de la sección transversal a 1 cm desde la parte inferior. M12 posterior ensayo de desgaste.

Al igual que las muestras anteriores de MgO- Cr₂O₃ se observa una fase de Cu₂O adherida al refractario, Figura 113. Esta fase contiene pequeñas cantidades de los constituyentes del refractario.

Posterior a esta zona, se encuentra la zona de interacción, constituida por Fe₂O₃, MgO, Cr₂O₃. Esta fase tiene ocluida pequeñas gotas de metal blanco (Metal Infiltrado Intragranular), la cual contiene pequeñas trazas de los compuestos del refractario. Las composiciones de las fases se presentan en la Tabla 34.

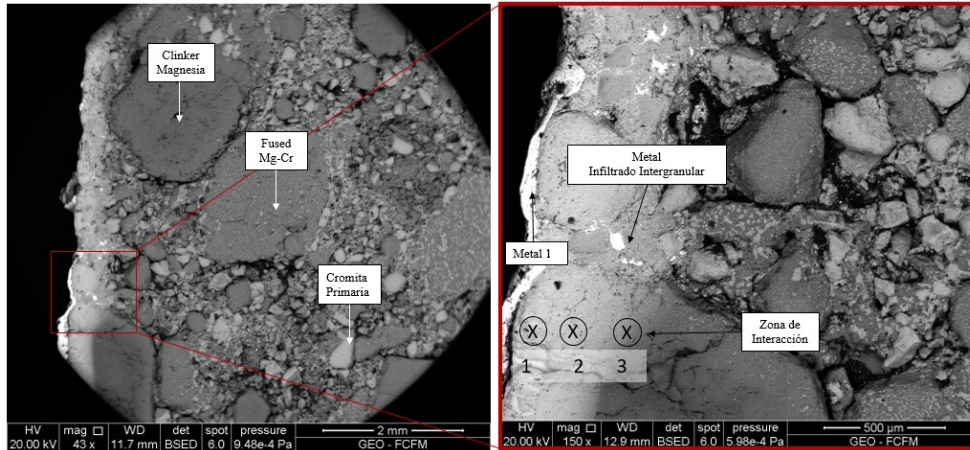


Figura 113. Imagen BEI en la zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C. M12 posterior ensayo de desgaste.

Tabla 34. Composición elemental EDS refractario M12

Fase	Elemento %									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Cu	MgO
Metal 1	1	0	2	1	0	1	95	0	0	1
Zona de Interacción										
1	26	1	1	0	0	70	0	2	0	26
2	32	0	1	0	0	66	0	1	0	32
3	60	0	1	0	0	36	0	3	0	60
Metal Infiltrado Intragranular	1	0	2	20	0	2		1	73.1	1
Cromita primaria	23	9	0	0	0	5	0	61	0	23
Fused Mg-Cr	73	3	1	0	0	9	0	14	0	73
Clinker Magnesia	92	1	1	0	0	5	0	1	0	92

Mediante un mapeo realizado en SEM (Figura 114), se constata que la presencia de cobre sólo se atribuye a la capa metálica adherida y a las infiltraciones cercanas a la zona de interacción. Mediante la distribución espacial del Mg y Fe es posible establecer el reemplazo del primero por el segundo en la fase sólida.

Esta vez el cromo, se distribuye en cada sección del material con mayor intensidad en las espinelas, el aluminio sigue la distribución espacial del cromo. Ambos están presentes incluso, en la zona de interacción contenidos en espinelas de cromo primarias y secundarias.

El silicio forma parte de la matriz y se distribuye de forma diseminada, forma ligas entre los granos del material.

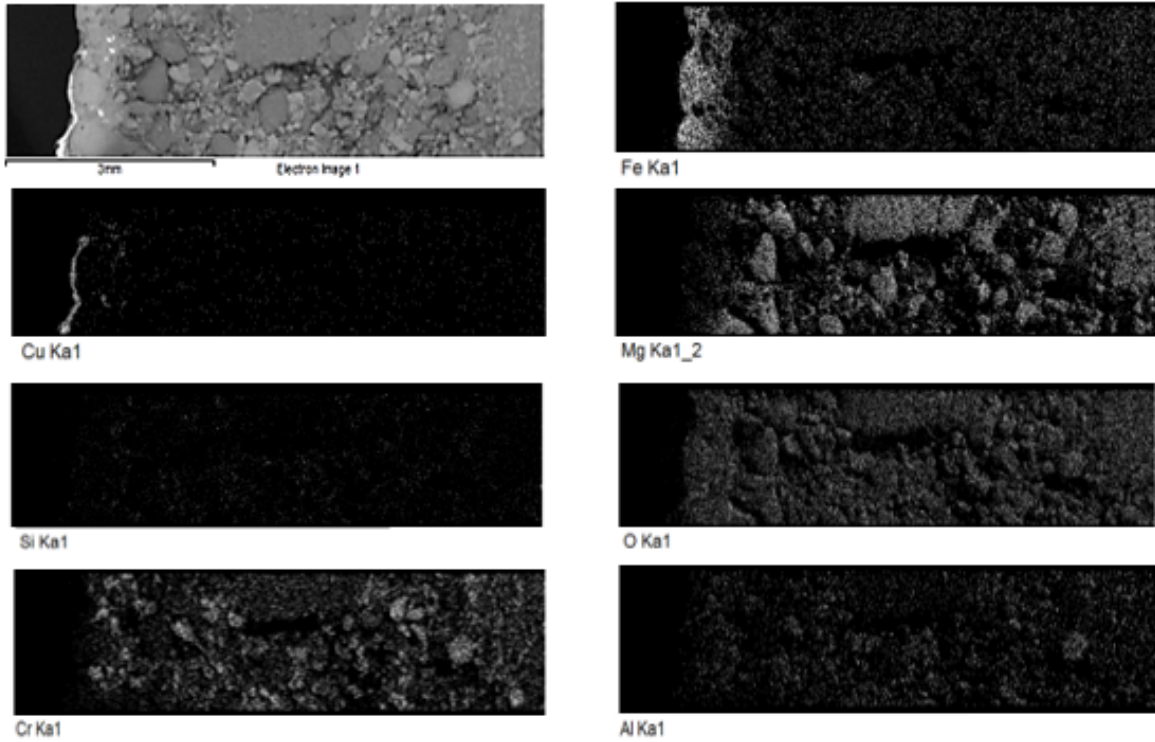


Figura 114. Mapeo de elementos en el corte transversal de la probeta.

5.3 Pruebas de degradación dinámica con escoria

Las pruebas de desgaste dinámico se realizaron a refractarios con contenidos de:

- I. SiC
- II. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$
- III. $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$.

Las pruebas se realizaron utilizando el mismo equipo experimental utilizado en la evaluación del comportamiento del refractario, solo cambiándose el metal blanco por escoria (industrial).

Los resultados y su análisis se presentan a continuación.

5.3.1 Refractarios SiC

La Figura 119 presenta una imagen de la sección transversal del refractario SiC una vez terminada la prueba de contacto con en escoria.

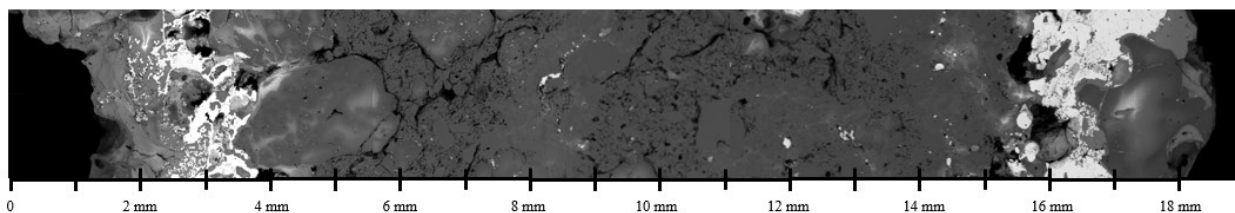


Figura 115. Microscopía refractario SiC

En la figura se observa que existe infiltración a través de la porosidad del refractario en toda la sección de la probeta.

En la zona de contacto de la escoria con el refractario se observa una alta zona de reacción entre el refractario SiC y la escoria. Esta zona penetra aproximadamente 2 mm en el cuerpo del refractario, Figura 116.

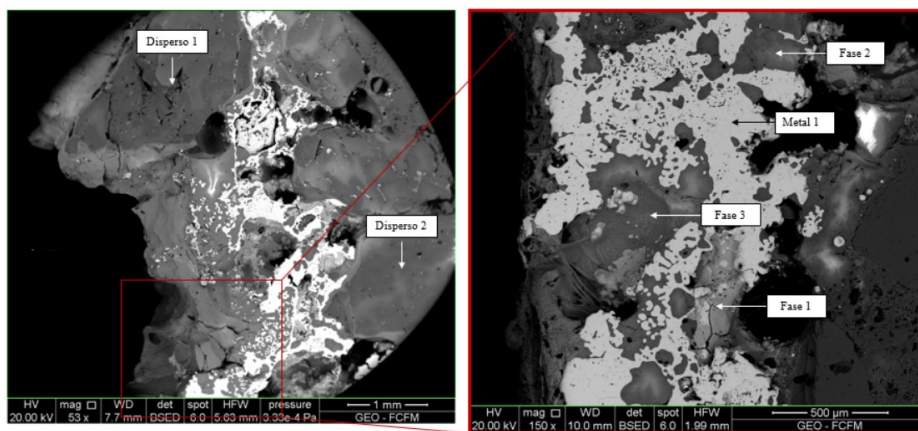


Figura 116. Microscopía refractario SiC

En la Figura 116 se observa un detalle de la zona de interacción, mientras que en la Tabla 35 se presentan las composiciones EDS de las fases definidas en la figura.

Tabla 35. Composición elemental EDS refractario SiC atacado con escoria

Fase	Elementos											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu
Metal 1	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	86.2	4.0
Fase 1	10.7	37.5		0.8	0.9	2.0		0.3			45.8	2.0
Fase 2	3.7	58.1	0.4	5.6	6.9	15.6	0.5	0.9	0.2		8.1	0.3
Fase 3	0.0	43.2	1.2	0.0	6.8	16.7	0.6	1.4	0.3	0.0	24.3	0.0
Disperso 1	41.2	1.4	0.0	0.0	0.0	57.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Disperso 2	0.0	59.0	0.7	4.6	9.3	22.6	0.7	1.1	0.2	0.2	1.7	0.0

Se observa una gran zona de interacción, donde los óxidos (principalmente de Fe) que componen la escoria penetra en el refractario en forma intergranular, reaccionando con el disperso como con la matriz.

Las Fases 1, 2 y 3 son reacciones menos intensas entre la fase oxidada y el disperso del refractario, mientras que la fase Disperso 1 presenta una composición cercana al refractario original.

5.3.2 Refractario Al₂O₃

La imagen de la Figura 117 corresponde a una sección transversal del refractario de alúmina-cromita testeado con escoria. El disperso del refractario está compuesto por granos de gran tamaño con un alto contenido de alúmina, mientras que la matriz es una mezcla de Al₂O₃ con SiO₂.

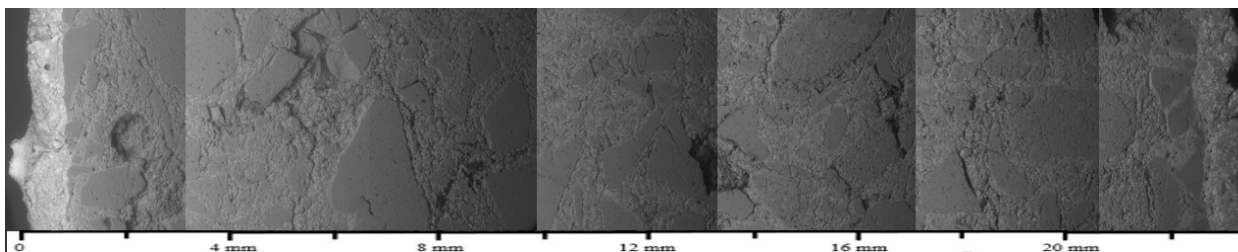


Figura 117. Microscopia refractario Al₂O₃-Cr₂O₃

Se observa una baja reactividad de la escoria con el refractario (aproximadamente 0.7 mm). Posteriormente a esta zona de contacto no se observa reacción ni penetración de la escoria en el refractario.

El frente de reacción de la escoria avanza más rápido por la matriz del refractario que por el disperso de Al₂O₃.

La fase de contacto (más alejada de la pared caliente) tiene un alto contenido de Fe₂O₃ y SiO₂ (Fayalita), además de elementos constituyentes del material refractario, 13 % Al₂O₃.

La fase de interacción se encuentra en contacto con la cara caliente del refractario y por su alto contenido de Al₂O₃, es la fase que está reaccionando con la matriz y el disperso.

En la Figura 118 se puede observar como la fase de interacción se está dispersando en la fase de contacto, para posteriormente pasar a ser parte de la fase escoria.

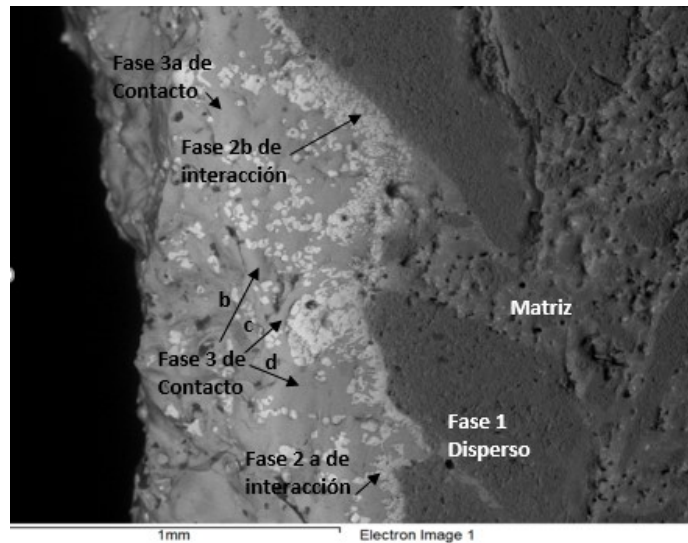


Figura 118. Detalle microscopia refractario Al₂O₃

La caracterización de cada fase se puede observar en la Tabla 36.

Tabla 36. Composición elemental EDS refractario de Al₂O₃ atacado por escoria

Fases	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	Na	K	Total
Fase 1 Disperso	0	84	10	0	0	5	1	0	0	0	0	100
Fase 2a de interacción	0	70	16	0	1	10	2	0	0	1	1	100
Fase 2b de interacción	2	32	26	0	1	27	5	6	0	0	1	100
Fase 3a de Contacto	3	17	38	0	2	32	6	1	0	0	1	100
Fase 3b de Contacto	2	18	45	0	2	24	5	1	0	1	1	100
Fase 3c de Contacto	3	20	31	0	1	38	5	1	0	0	1	100
Fase 3d de Contacto	3	20	47	0	2	22	5	0	0	0	1	100

En la Figura 118 se observan solo 2 fases de reacción entre el refractario y la escoria.

La reacción entre la fase de interacción y el refractario se ve detenida en parte por el disperso y por la matriz del refractario. No se observa infiltración de escoria o alguna otra fase a través de la porosidad del refractario.

5.3.3 Refractarios MgO-Cr₂O₃

La Figura 119 presenta una microscopia del refractario magnesia-cromita.

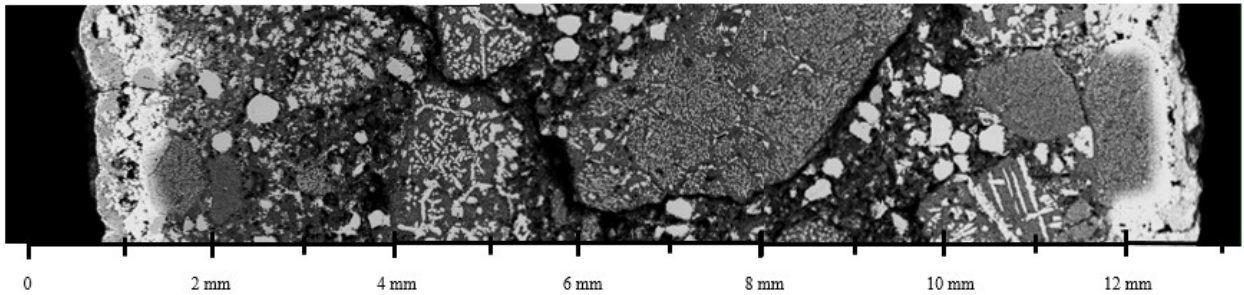


Figura 119. Microscopia refractario MgO-Cr₂O₃

Se observa en la figura que la escoria reacciona con el material del refractario (zona de interacción, 0.5 mm). Posterior a esta zona no se verifica reacción ni penetración de la escoria en el refractario. En la zona de interacción se observa que la penetración de la escoria acontece de forma intra e intergranular, reaccionando con el disperso como con la matriz (ver Figura 120 y Tabla 37), para formar principalmente espineles de Fe, Mg y Cr.

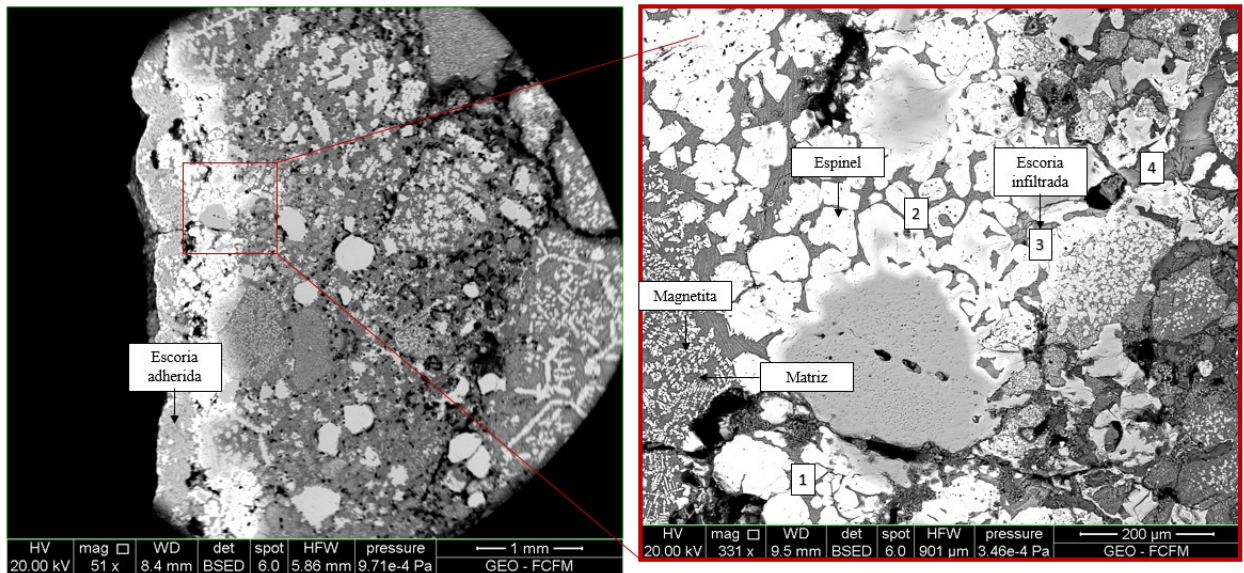


Figura 120. Detalle microscopia refractario MgO-Cr₂O₃

Tabla 37. Composición elemental EDS refractario MgO-Cr₂O₃ atacado por escoria

Fases	Elementos										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ti	Na	K
Escoria adherida	5	5	45	0	1	41	2	0	0	0	1
Spinel de Cr	3	3	5	0	0	80	0	7	0	0	1
Spinel de Fe	5	2	1	0	0	91	1	0	0	0	0
Matriz	9	6	61	1	18	1	2	0	0	0	2
Escoria infiltrada	22	0	63	4	1	4	0	1	0	2	3

6 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se ha mencionado, el desgaste refractario puede tener orígenes de tipo mecánico, químico o térmico (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014). Operacionalmente determinar cuál de estos tres mecanismos son relevantes en la disminución de la vida útil del ladrillo refractario varía en función del tipo de reactor, características de las fases fundidas, temperatura de operación y estabilidad de la operación (Aza, 2006). Este trabajo se ha focalizado en determinar el efecto químico del metal blanco y escoria sobre los refractarios actuales y nuevos materiales factibles de utilizar.

6.1 Desgaste químico de refractario actual

6.1.1 Causas operacionales

En la Figura 121, se presenta la velocidad de desgaste promedio del refractario en los 4 grupos de toberas en función del tiempo (ver capítulo 3.1.2). En la gráfica se observa que la velocidad de desgaste no es constante y varía en función del tiempo, siendo su valor promedio entre 0.1 y 0.2 cm/d. Este parámetro, como se observa en la figura no es un valor representativo debido a su alta variabilidad.

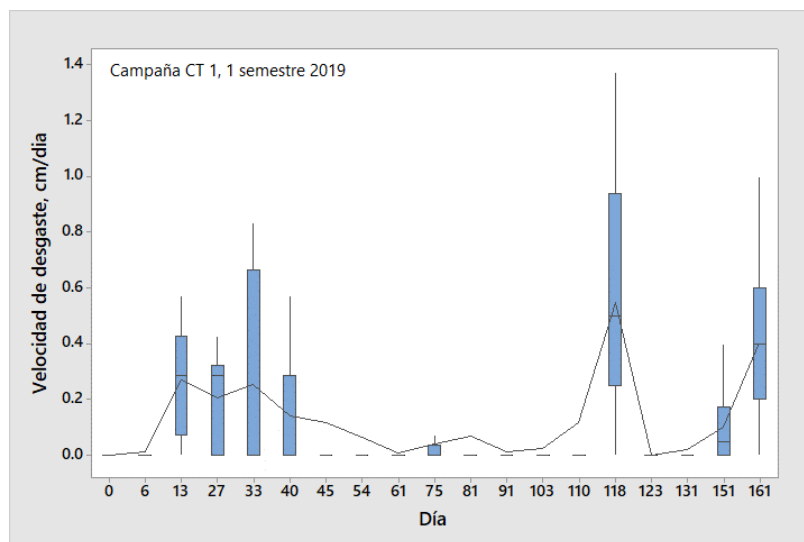


Figura 121 Velocidad de desgaste promedio de refractarios zona de toberas

Por otro lado, la Figura 122, presenta el desgaste detallado por grupos de toberas¹³.

¹³ El CT tiene 5 grupos de toberas, en cada grupo existe una tobera de inyección de concentrado y las restantes inyectan aire enriquecido para la conversión. Generalmente el último grupo de toberas (grupo 5, más cercano a la zona de evacuación de gases) es cerrado por motivos operacionales, por lo que se opera generalmente con 4 grupos.

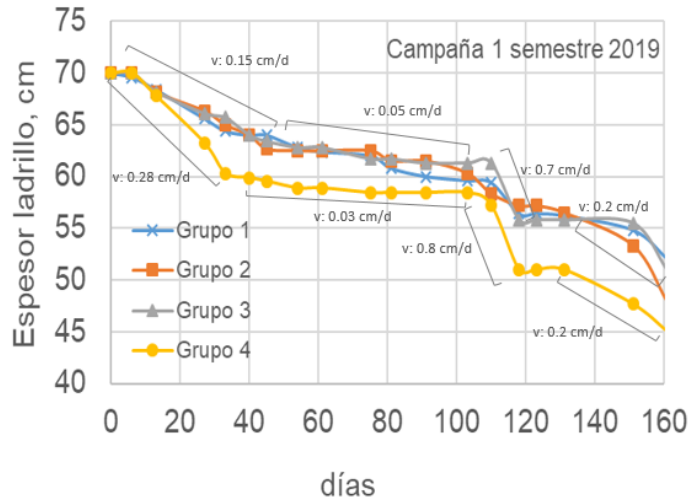


Figura 122 Desgaste de refractarios por grupo de toberas

De la figura se observa que los grupos 1 2 y 3 presentan similares velocidades de desgaste promedio, siendo el grupo 4 (más cercano a la boca) el que presenta al comienzo de la campaña y desde el día 110 de operación una velocidad acelerada de desgaste.

Este desgaste diferenciado de los grupos de refractarios coincide con anteriores campañas del reactor como muestra la Figura 123 para el periodo de operación finalizado en junio de 2018. En este periodo se observa como el espesor del ladrillo refractario disminuye en la medida que nos acercamos a la boca del CT y que, una vez alcanzado el último grupo de toberas, vuelve a incrementarse en la zona de separación escoria/metal (settler).

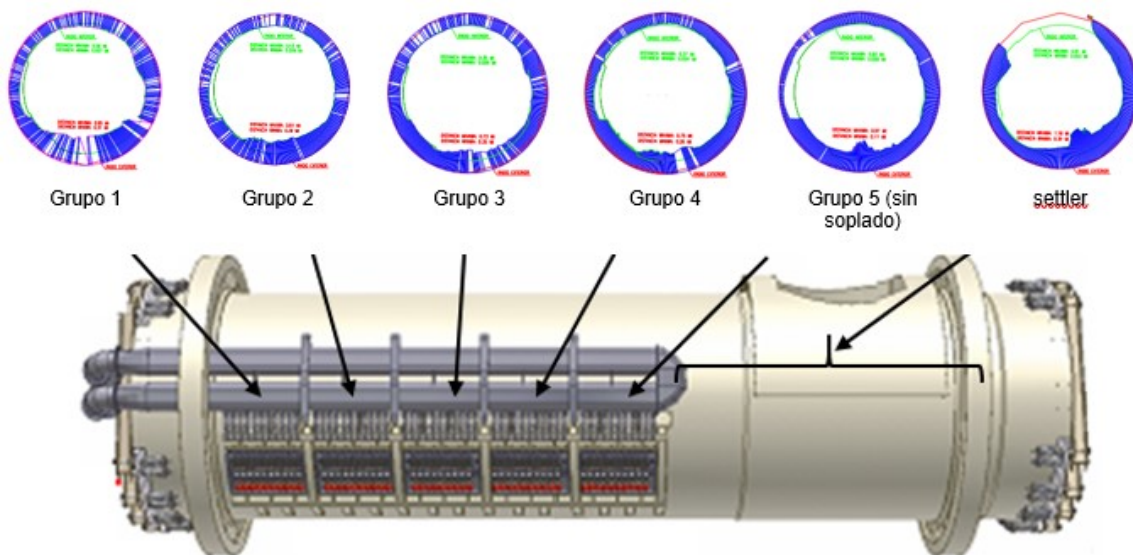


Figura 123 Desgaste de toberas por zona (junio 2018)

La Figura 124 muestra la velocidad del desgaste de refractario por grupo de toberas, observándose una alta variabilidad con periodos de alto (0.28 a 0.8 cm/d) y bajo (0.03 a 0.05 cm/d) desgaste.

Con la información anterior podríamos estimar una velocidad de desgaste base del refractario, la cual alcanza valores bajos durante largos periodos (0.03 cm/d) y que puede incrementarse rápidamente (3-5 días) a niveles de 0.8 cm/d.

Este cambio en la velocidad de desgaste puede ser causado por eventos puntuales, tales como variaciones en la temperatura de las fases líquidas, giros del reactor y/o a decisiones operacionales tales como retorno de carga fría y/o escoria.

Por otro lado, de la Figura 122 y Figura 124 se observa que el desgaste y la velocidades de desgaste de los refractarios de la zona de toberas presentan un comportamiento similar y que mientras más cercano a la boca del CT, mayor es el desgaste refractario (ejemplo grupo 4).

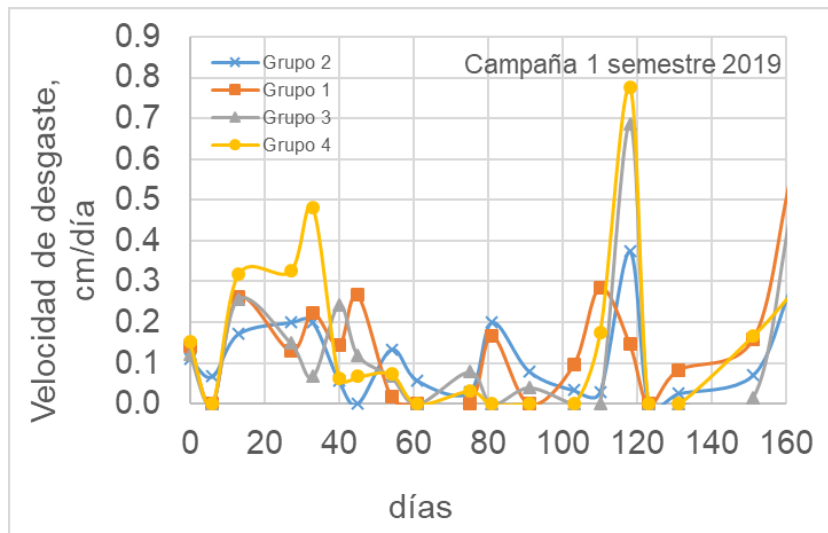


Figura 124 Velocidad de desgaste de refractarios por grupo de toberas

Para descartar efectos fluidodinámicos (agitación del reactor) localizados, específicamente en esta zona, se revisaron estudios realizados por CodelcoTech (Anexo D), en los cuales se considera el efecto del movimiento de las fases y agitación del reactor (aumento del flujo de soplado por grupo de toberas), no obteniéndose evidencia de un cambio en la fluidodinámica del CT que justificara un desgaste acelerado en esta zona.

Considerando lo anterior y que siempre las fases líquidas se encuentran en movimiento dentro del reactor, podemos concluir que la contribución del desgaste de refractario por el movimiento de los líquidos en la zona de toberas del CT es minoritaria con respecto a los efectos térmicos y/o efectos químicos producidos por otras variables operacionales, las cuales afectarían más severamente los refractarios posicionados en esta zona.

6.1.2 Causas químicas

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales indicadores para determinar la duración de la campaña del CT es el desgaste del ladrillo refractario de la línea de toberas. En principio el ladrillo refractario de esta zona debiera estar en contacto solo con el metal blanco del convertidor, pero debido a la alta intensidad de agitación producida por el soplado, esta zona se encuentra en contacto con una mezcla de metal blanco y escoria, como se muestra en la simulación fluidodinámica presentada en la Figura 125. Lo anterior, justificó el estudio del efecto de la interacción tanto de la fase metal como de la escoria con el ladrillo refractario.

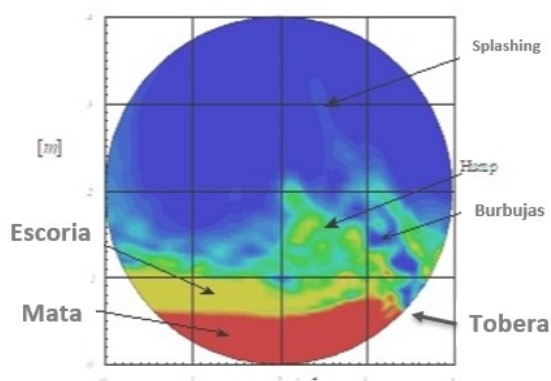


Figura 125 Simulación fluidodinámica zona de agitación en el CT

Fases adheridas al refractario

En las imágenes de microscopía de los ladrillos actualmente utilizados ($\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$), se observan dos fases oxidadas adheridas al refractario, Figura 126. Una fase con altos contenidos de Cu_2O (la más alejada de la zona de contacto) y otra en contacto con el refractario, con un alto contenido de Fe_2O_3 .

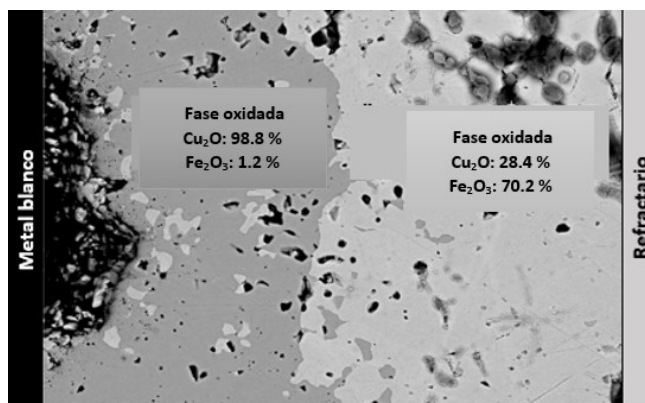


Figura 126 Material adherido a la cara caliente del refractario usado, Tabla 17

En ambas fases no se evidencia la presencia de fases sulfuradas, lo que indica que existe un gradiente positivo de presión PO_2 desde el seno del baño a la zona cercana a la pared

del refractario, el cual permite oxidar el metal blanco hasta una fase completamente oxidada en contacto con él ladrillo refractario.

Una simulación del cambio en la PO_2 y de las especies presentes en las fases líquidas para 100 g de metal blanco fue realizada con HSC (Figura 127), observándose que la PO_2 para que aparezcan estas fases oxidadas ($Cu_2O/Cu_2O\ Fe_2O_3/CuO$) se encuentra en el rango de 10^{-6} a 10^{-4} atm, coincidiendo con la información experimental reportada por (González, Caley and Drew, 2005).

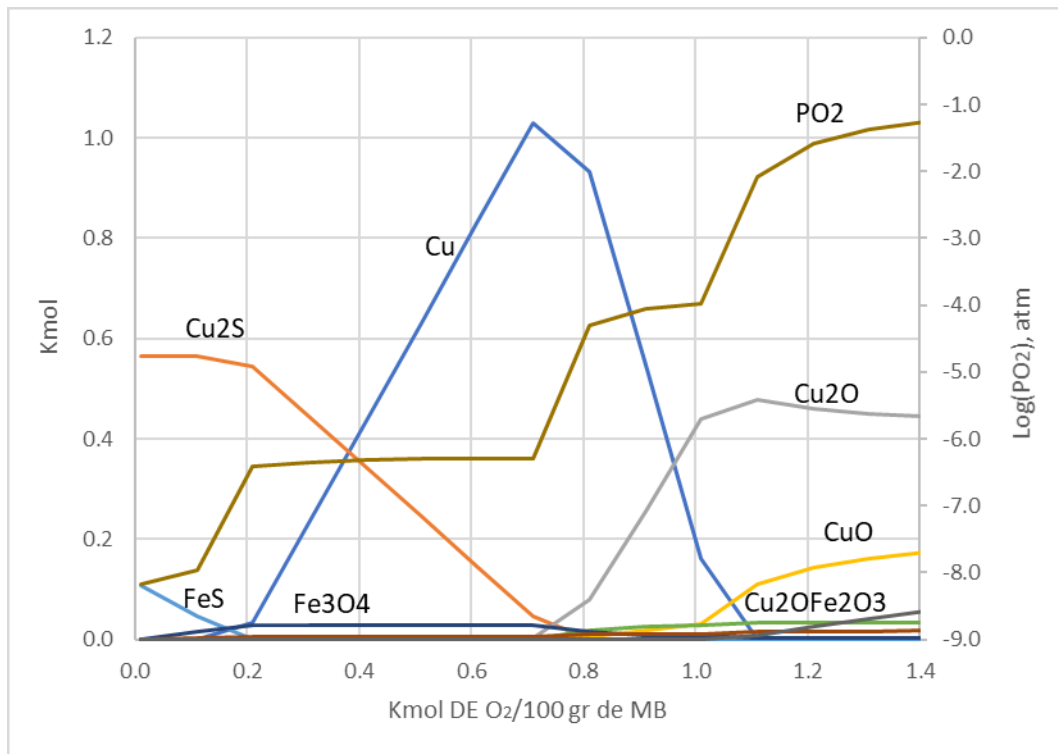


Figura 127. O₂ requerido y PO_2 para conversión de 100 g de metal blanco (MB, 72%p de Cu) a 1250°C.

La alta PO_2 en la zona cercana a la pared puede ser explicada por el tipo de soplado actual del CT, donde el aire inyectado enriquecido en oxígeno ($O_{2(g)}\ 40\%v$) genera burbujas de gran tamaño (40-60 cm aproximadamente) que ascienden a la superficie pegadas a la pared del reactor crenado una zona de alto potencial de oxidación, ver. Figura 160 a.

Una vez oxidado el metal blanco, la aparición de las fases adheridas al refractario se debe a que en el líquido oxidado comienza a enfriarse, ya sea saturado en espinel o Cu_2O hasta alcanzar la temperatura del eutéctico, formando las fases Cu_2O y $Cu_2O*Fe_2O_3$, señaladas en la Figura 128.

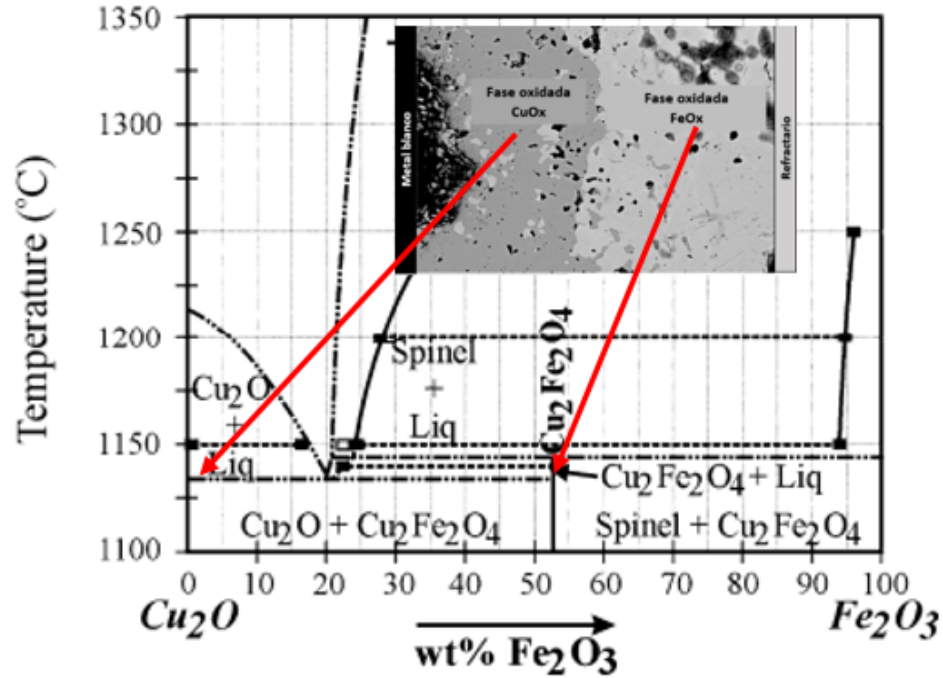


Figura 128 Binario $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

La menor temperatura en la zona cercana al refractario se debe a la ascensión de la masa de aire frío proveniente desde la tobera. De acuerdo al estudio de (Rosales, 2013) el gas en las cercanías de la tobera alcanza temperaturas de 900°C , Figura 129.

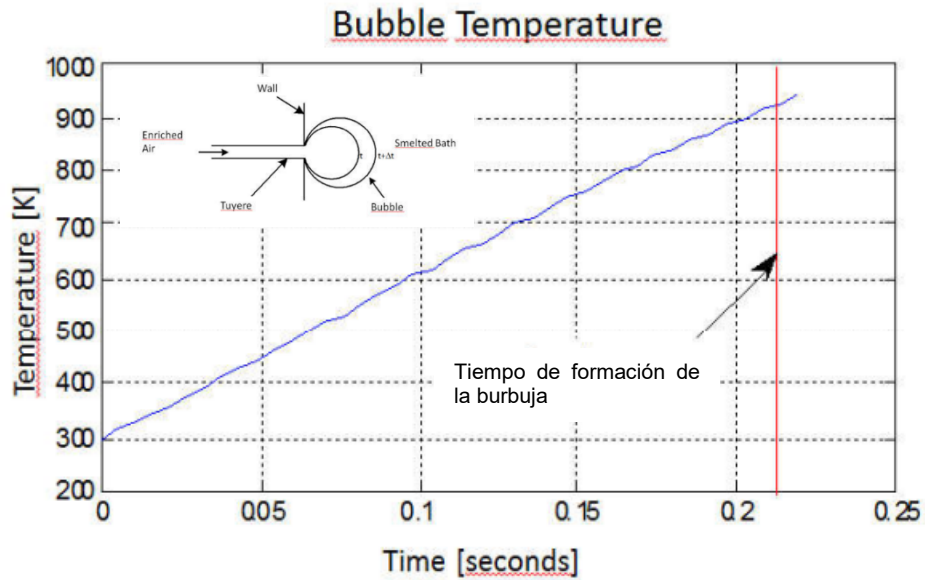


Figura 129 Temperatura del gas dentro de la burbuja hasta su desprendimiento, 0.21 segundo, (Rosales, 2013),

Por otro lado, la segregación de estas fases en dos capas puede ser explicada por la aparición inicial de la fase espinel en equilibrio con la fase líquida, la cual precipita en las zonas más frías del refractario. Posteriormente ocurriría la precipitación de la fase de Cu_2O en la zona más externa de la capa adherida al refractario.

La estabilidad de la fase oxidada de Fe en contacto con el refractario y metal blanco fue estudiada por (González, Caley and Drew, 2005)(González, Caley and Drew, 2007), a diferentes PO_2 y temperatura, obteniendo fases similares a las observadas en el ladrillo del CT para PO_2 de 10^{-6} a 10^{-5} atm, lo cual indicaría que la PO_2 alcanzada en la zona cercana al refractario del CT es de este orden de magnitud.

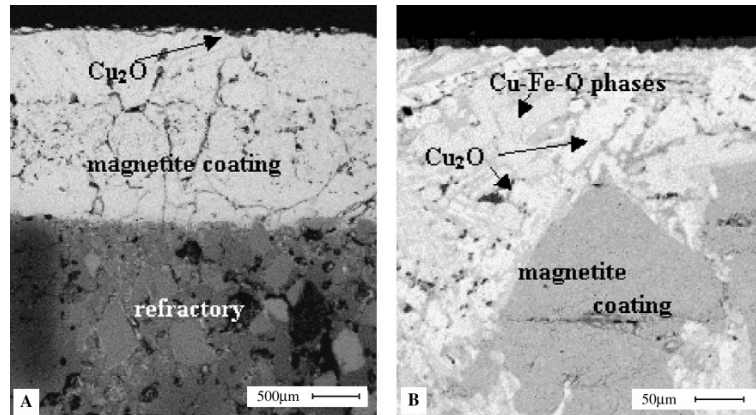


Figura 130 Recubrimiento de magnetita para un PO_2 de 10^{-5} atm y 1300°C (González, Caley and Drew, 2005)

De acuerdo con (Prevost, 1999) y (González, Caley and Drew, 2007), la formación de esta fase y su estabilidad es importante para evitar que una fase alta en Cu_2O entre en contacto con el refractario, cuya baja viscosidad hace que penetra por la porosidad abierta del refractario, cambiando sus propiedades y produciendo microfisuras que terminan dañando su estructura.

Finalmente, en la Figura 61, se observa la difusión entre las fases y también partículas que se han desprendido del refractario (alto contenido de MgO) y que se incorporaran a las fases líquidas del reactor.

Es importante destacar que en la muestra no se observa SiO_2 en las fases cercanas al refractario, lo que indicaría la baja presencia de escoria en esta zona (ladrillo cercano a la tobera de soplado).

Fases en contacto con el refractario

Posterior a las fases adheridas al refractario, se observa la zona de contacto de la fase oxidada con el refractario. En la Figura 131 se indican las fases observadas, las cuales se infiltran por la porosidad abierta o por las grietas del refractario reaccionando con las fases originales, principalmente con la matriz refractaria, alterándolas y debilitando su estructura.

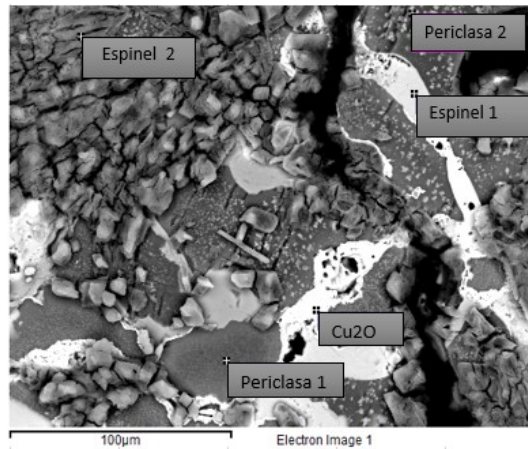
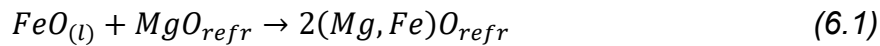


Figura 131. Microscopía de refractario zona de toberas utilizado en CT.

El mecanismo de ataque a las fases originales del refractario puede ser explicado por la reacción del espinel de Fe con la periclase del refractario según la siguiente reacción.



De esta manera la fase periclase se empobrece en MgO, alterando la estructura del conjunto matriz-disperso del refractario.

En el ternario de la Figura 132 se señala la composición de las fases encontradas en el refractario. Se observa que al estar en contacto la periclase con Fe_2O_3 se cae en la zona de 2 fases, formándose un espinel con un contenido de MgO (20 a 30%) y bajo contenido de Cr_2O_3 (<7%), además de una fase con alto contenido de MgO (84%).

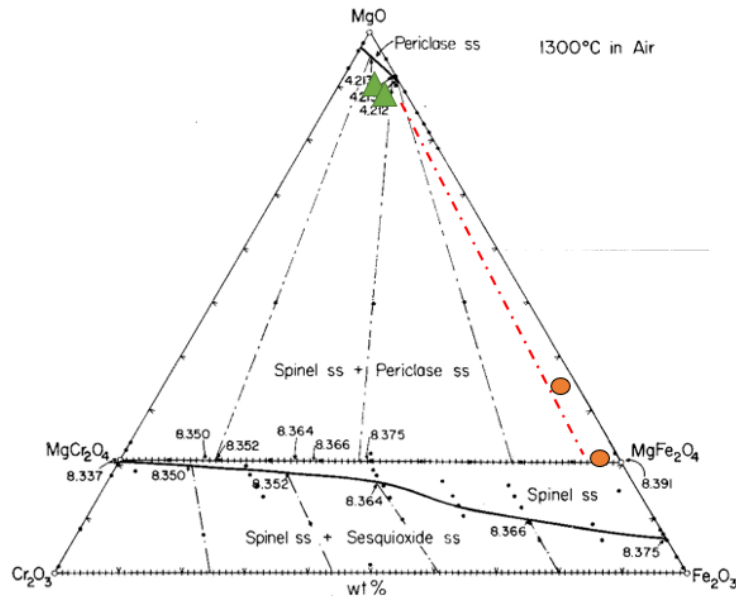


Figura 132. Ternario MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ (Smothers, 1968)

También en la imagen de la Figura 131 aparece una fase con alto contenido de Cu₂O (80.3%), la cual se ha infiltrado a través de la porosidad abierta del refractario.

Esta fase según el diagrama pseudobinario del sistema MgO-CuO de la Figura 133 (Paranthaman, David and Lindemer, 1997), a temperaturas mayores que 1126 °C comienza a disolver el MgO del refractario. Para el caso de la fase con alto contenido en Cu₂O de la muestra de refractario industrial (señalada en la Figura 133 por triángulos), la fase líquida contiene 81-88 % de Cu₂O.

Es importante destacar la baja temperatura a la cual el MgO forma una solución líquida en contacto con la fases de Cu₂O. Lo anterior corrobora el esfuerzo operacional de mantener una capa de Fe₃O₄ que proteja el refractario de la infiltración de la fase Cu₂O.

En resumen, la corrosión del refractario industrial observado se da principalmente por la reacción de la fase oxidada de Fe con el disperso y matriz del refractario, formando espineles de Mg y Cr que difunden desde el refractario hacia la fase líquida del horno. Este fenómeno se observa más en la disolución de la periclasa que de la cromita.

Por otro lado, se observó la infiltración de Cu₂O a través de la porosidad abierta del refractario. Esta fase es causante de provocar tensiones en la estructura del refractario debido a las transformaciones de Cu a Cu₂O y a CuO, que trae consigo el aumento de volumen de cada molécula (Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014).

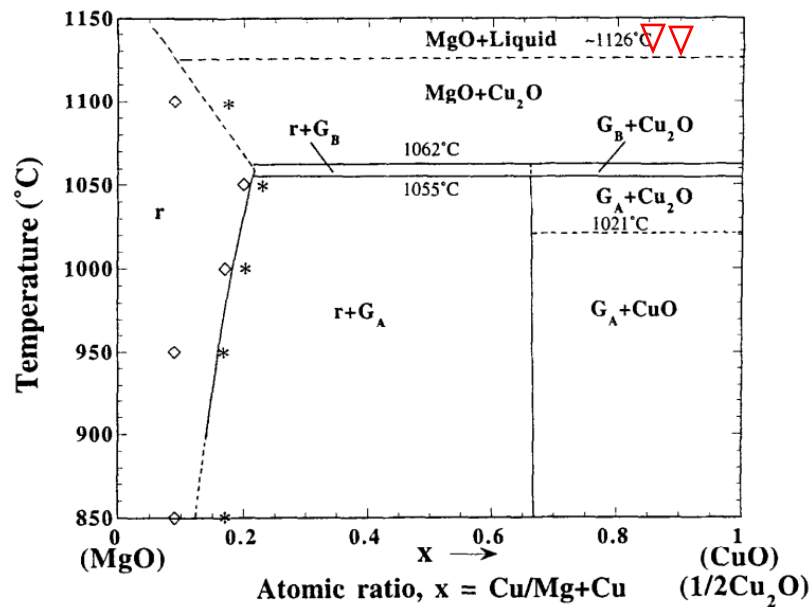


Figura 133. Diagrama de fase pseudobinario del sistema MgO-CuO en aire. r: fase de periclasa cúbica; G_A : Guggenita A, Cu_2MgO_3 , fase ortorrómbica; G_B : Guggenita B, Cu_2MgO_3 , fase ortorrómbica; \diamond region de una sola fase; * indica región de fase mixta.

6.2 Desgaste químico de nuevos materiales

6.2.1 Refractarios MgO

Las características de los refractarios altos en MgO se presentan en la Tabla 38. Una de sus principales diferencias son los compuestos de los cuales está constituida la matriz del refractario y las propiedades de densidad y porosidad aparente.

ID	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiC	DA (Kg/m ³)	PA %	RCF (N/mm ²)	ET (%) (1200°C)	Disperso	Matriz
M1	< 10	>80	-	<1	0	>4	>2800	<12	>50	1.6	MgO	SiC-SiO ₂
M2	0.4	85-89	9-12	0.5	0		2950-3100	13-15	70	1.6	MgO	MgO-Al ₂ O ₃

Los refractarios con alto contenido de MgO presentaron una alta infiltración a través de la matriz, manteniéndose el disperso con baja intensidad de reacción a las fases infiltradas, como se presenta en la Figura 164.

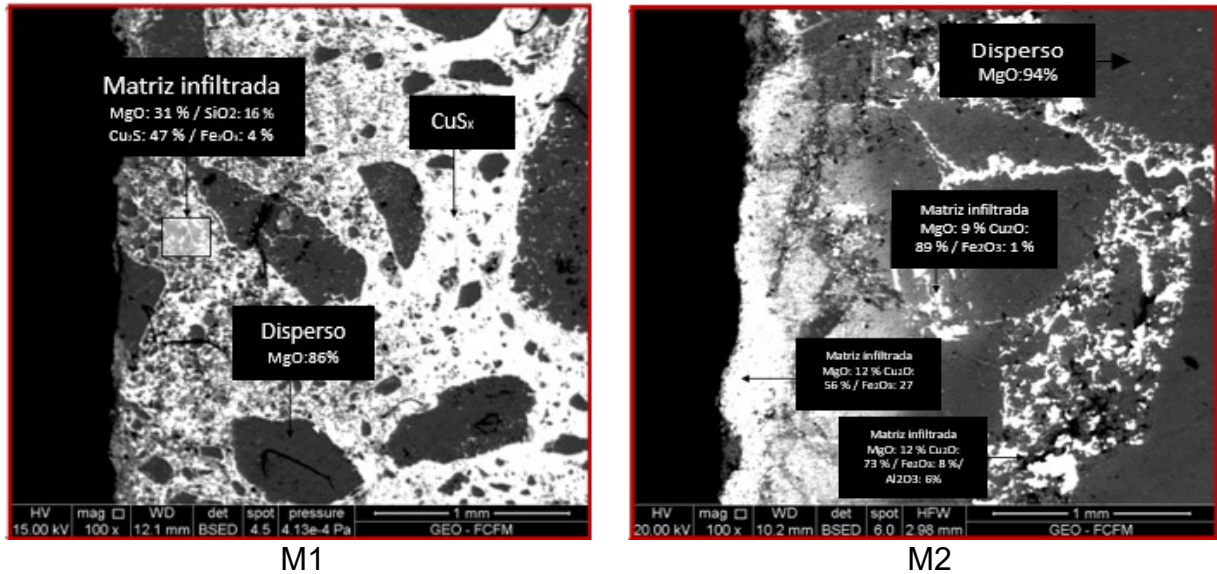


Figura 134. Zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C para refractario M1 y M2 alta magnesia.

En el caso del refractario M1 se observó una fase sulfurada de Cu y Fe que penetró a través de la porosidad abierta de la matriz refractaria sin alterar el disperso de MgO. Esto se verifica en el mapeo SEM de Cu y S de la Figura 135.

De acuerdo a los resultados del análisis EDS no se observó reacción entre la matriz y el metal blanco infiltrado, lo cual también fue observado por Jiang (Jiang, Chen, Feng, et al., 2018) en pruebas de equilibrio de matas y refractarios SiC.

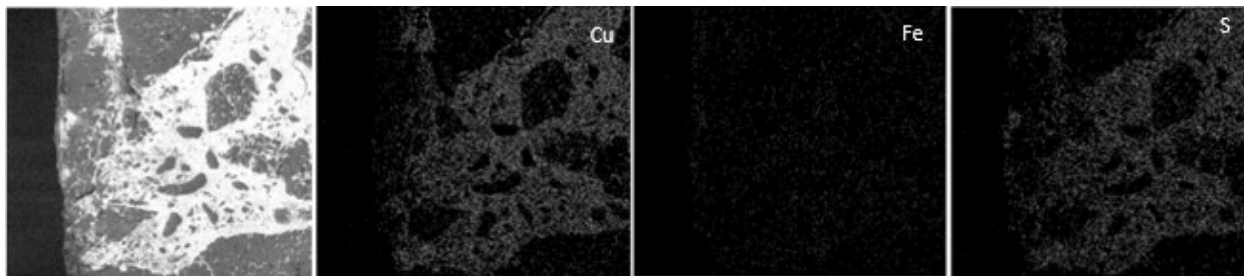


Figura 135. Distribución cualitativa de Cu, Fe y S en refractario M1.

Jiang observó que el FeS no reacciona con el refractario, pero debido a pequeñas disoluciones de Q en el metal blanco este se oxida a FeO_x causando severos daños al refractario reaccionando con la fase SiC como se muestra en las reacciones 6.1 y 6.2.



El Q disuelto en el metal blanco a leyes de 72% de Cu puede alcanzar concentraciones de 0.2-0.3% (Bar and Tarassaff, 1971).

En la prueba del refractario M1 alto en MgO no se observó la oxidación del metal blanco. Lo anterior puede haber sucedido por la reacción del C del SiC (4%) con el Q generando

una atmosfera reductora que limitó que las fases sulfuradas se oxidaran y reaccionaran de acuerdo con los mecanismos anteriores (reacción 6.1 y 6.2).

Un resultado similar al del presente estudio lo obtuvo Palma (Nelson Palma, 2019) en pruebas de determinación del ángulo de mojabilidad para el mismo refractario, Figura 136, observando que el metal blanco infiltró completamente el refractario manteniendo casi intacto el disperso de MgO.



a) Cara anterior, previo ensayo b) Cara anterior con MB c) Cara posterior con MB
Figura 136. Resultado de pruebas de ángulo de mojabilidad en refractario MgO realizadas por N. Palma, (Nelson Palma, 2019).

En la muestra M2, se observó adherida a la cara caliente del refractario una fase con 56% de Cu_2O , 27% Fe_2O_3 y un 12% de MgO disuelto, dando cuenta que en esta prueba si se verificó la oxidación de la mata por los motivos antes comentados.

Posterior a la fase adherida, se observó una zona de interacción entre la periclasa y una fase oxidada con alto contenido de Fe_2O_3 (56%) y bajo contenido de Cu, como se muestra cualitativamente en la Figura 137. Esta fase en el binario MgO- Fe_2O_3 corresponde a la aparición de magnesio ferrita al estar en contacto la magnesiowüstita con Fe_2O_3 , como se muestra en la Figura 138 a 1300°C .

Esta fase, Figura 137, avanza a través de todo el frente del refractario, reaccionando tanto con el disperso como con la matriz.

Es importante destacar que en el análisis EDS no se observó un alto contenido de S en las fases, como el que evidencia el mapeo SEM de la Figura 137, por lo que no se consideró este último resultado.

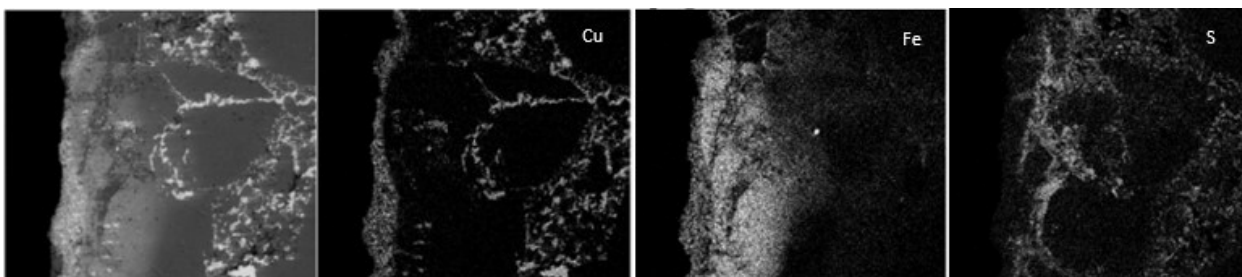


Figura 137. Distribución cualitativa de Cu, Fe y S en refractario M2.

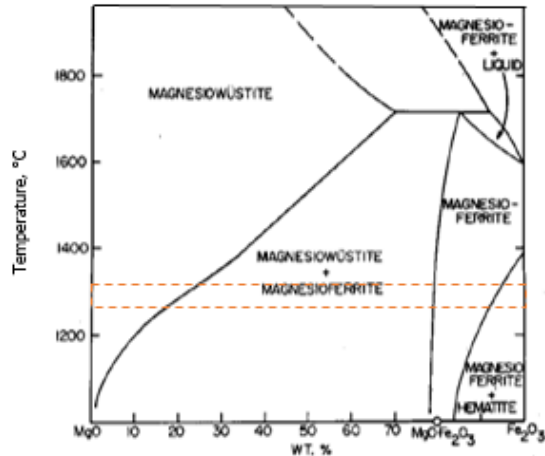


Figura 138 Diagrama de fases binario, sistema MgO-Fe₂O₃.

Después de la zona de interacción, se observa una fase infiltrada con alto contenido de Cu₂O que avanza entre el disperso de Periclasa y reacciona con él desde los límites del grano, alterando su composición original.

Si consideramos solo el pseudo binario Cu₂O en MgO (un acercamiento más realista debiera considerar el ternario Cu₂O-MgO-Fe₂O₃, del cual no se encontró información en la literatura), el Cu₂O con el MgO forman una fase líquida sobre los 1126 °C (ver Figura 133).

Con respecto al disperso de MgO, en la muestra M1 no presento reacción con la fase sulfurada, lo cual corrobora los estudios realizados por Parra (Parra, Voytovych and Eustathopoulos, 2007) el cual midió el ángulo de contacto entre un sustrato de MgO y Cu₂S, y MgO y FeS, como también de mezclas de ellos. Los resultados fueron comparados con un sustrato de carbono, al cual no mojan los sulfuros y su ángulo de contacto fue de 136°.

El ángulo de contacto del Cu₂S fue de $\theta=91^\circ$ (Figura 139), lo que indica que se encuentra en el límite de baja solubilidad ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) para una interacción de sólido/líquido, mientras que el FeS presentó $\theta=62^\circ$, indicando que si moja el sustrato de MgO.

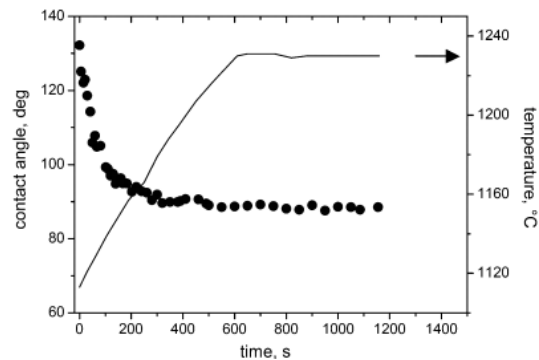
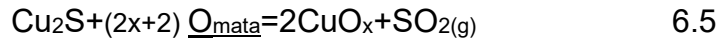


Figura 139. Ángulo de contacto vs tiempo durante un aumento de temperatura a 1230 C para Cu₂S puro en MgO. (Parra, Voytovych and Eustathopoulos, 2007)

El sustrato de MgO presenta baja reacción con la mata (Jiang, Chen, Chen, *et al.*, 2018). Esta baja reacción con la mata está asociada a la oxidación del FeS por el oxígeno disuelto en el metal blanco, por lo tanto, el mecanismo de reacción del metal blanco con el disperso de MgO viene dado por las reacciones 6.3 a 6.6.



Este mecanismo de reacción es el que se observa en el disperso del refractario M2, pues la fase en contacto con él son fases oxidadas de FeO_x y CuO_x.

Dado lo anterior, la reacción del disperso de MgO con fases sulfuradas está controlada inicialmente por el oxígeno disuelto en el metal blanco y/o la atmosfera oxidante en la interfaz refractario-metal blanco.

La fase oxidada de Fe reacciona tanto con la matriz como con el disperso avanzando linealmente en todo el frente refractario, mientras que la fase oxidada de Cu penetra el refractario a través de la porosidad abierta de la matriz, reaccionando y avanzando a mayor velocidad que la fase oxidada de Fe.

La reacción de la fase oxidada de Fe (representada como Fe₂O₃) con el MgO del refractario es una reacción sólido-sólido, no formando fases líquidas, mientras que la reacción de la fase oxidada de Cu (representada como Cu₂O), con el MgO forma una fase líquida sobre los 1126 °C.

6.2.1.1 Simulación

Para analizar el comportamiento de este refractario en contacto con la mata, se simuló el efecto de distintos porcentajes de interacción refractario mata en el rango de PO₂ de 10⁻⁵ a 10⁻⁶ atm, con el objeto de representar en la simulación el comportamiento del refractario M2.

En la simulación (Figura 140) se observa que el MgO no reacciona con las fases sulfuradas y oxidadas en todo el rango de mezcla refractario/metal blanco. Lo anterior no es representativo de lo observado en las pruebas y en la literatura, ya que si se verifica reacción del MgO con el Cu₂O.

Una vez que aumenta el grado de interacción, la mata se oxida completamente, dando paso a fases metálicas y oxidadas de Cu.

Por otro lado, se observa que los compuestos constituyentes de la matriz del refractario tales como Fe₂O₃ y SiO₂ reaccionan con las fases oxidadas del Cu formando espineles de Al y Fe, ver Figura 140.

Este refractario no se testeó con escoria, debido a la alta infiltración presentada con M1.

Lo anterior explica la reacción de las fases oxidadas con los constituyentes de la matriz del refractario.

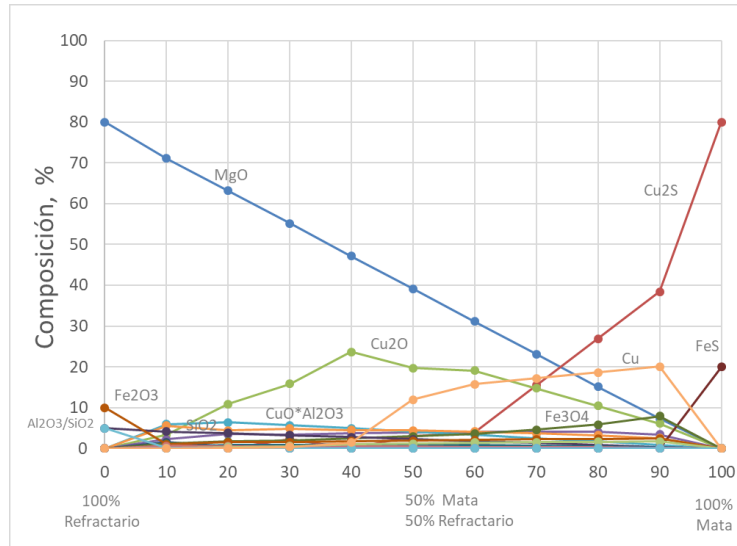


Figura 140. Especies en equilibrio a PO_2 10^{-5} a 10^{-6} atm para la mezcla de un refractario de MgO y mata a 1250°C .

El resultado de la simulación da cuenta de la importancia de los compuestos constituyentes de la matriz del refractario, es así como refractarios con un disperso poco reactivo, pero con una matriz con alta reactividad con la mata y sus fases oxidadas pueden llevar a la obtención de refractarios con bajos desempeños industriales.

6.2.1.2 Resumen

Se observó que refractarios con disperso de MgO tienen baja reacción con fases sulfuradas.

En adición a lo anterior, la porosidad de la matriz debe ser baja ($<10\%$) a objeto de evitar la infiltración de la fase sulfurada a través de la porosidad abierta del refractario. En este sentido la utilización de C debido a su su baja mojabilidad por fases sulfuradas es una buena alternativa.

Como debilidad de este tipo de refractario es el comportamiento del disperso con las fases oxidadas, en especial con fases con alto contenido de Cu_2O , con el cual forma a temperatura sobre los 1165°C una fase líquida.

Se observó en las pruebas del refractario M2 que la mata es muy susceptible de oxidarse si no existe un reductor como en el caso de M1.

Las fases oxidadas, en especial las altas en Cu_2O aumenta la corrosión del disperso de MgO, a la vez que infiltra el refractario por medio de la matriz.

La fase oxidada de Fe avanza en un frente homogéneo corroyendo el disperso como la matriz.

En este refractario la presencia de Al_2O_3 en la matriz colabora en detener la infiltración de la fase rica en Cu_2O .

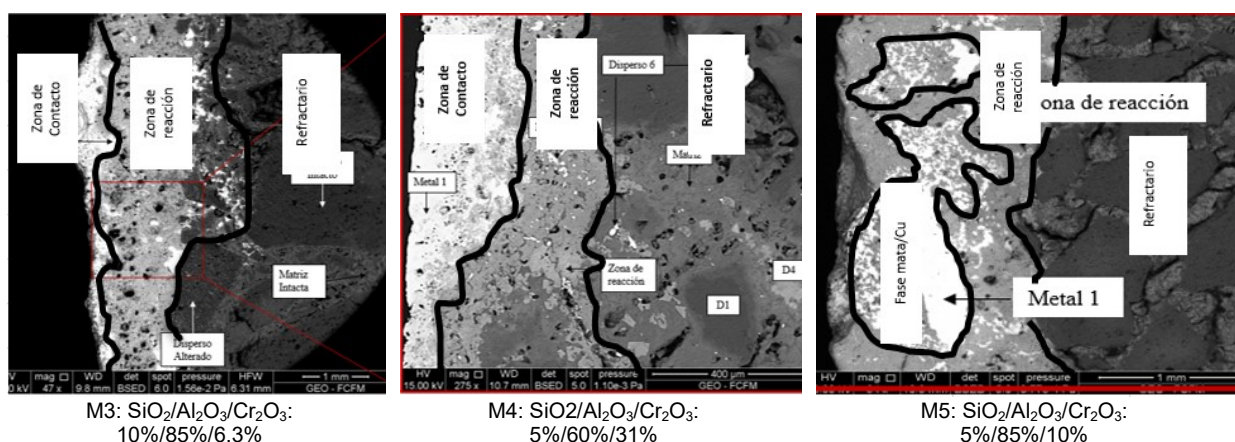
6.2.2 Refractarios Al₂O₃-Cr₂O₃

Las características de los refractarios altos en Al₂O₃ se presentan en la Tabla 39.

Tabla 39 Propiedades refractarios alta Al₂O₃

ID	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	DA (Kg/m ³)	PA %	RCF (N/mm ²)	ET (%) (1200°C)	Disperso	Matriz
M3	9-12	80-84	0.5	4-6	2590-3100	14-16	130	0.9	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂
M4	3.8	56	0.5	31	3530	13	130	0.9	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃
M5	<4.5	>84	<0.05	<9	2970	-	>50	-	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂

Se probaron tres tipos de refractarios altos en Al₂O₃, diferenciados químicamente por el contenido de SiO₂ y Cr₂O₃. La Figura 141 muestra una sección transversal de las probetas testeadas.



M3: SiO₂/Al₂O₃/Cr₂O₃:
10%/85%/6.3%

M4: SiO₂/Al₂O₃/Cr₂O₃:
5%/60%/31%

M5: SiO₂/Al₂O₃/Cr₂O₃:
5%/85%/10%

Figura 141. Imagen zona de interacción entre la cara caliente de la probeta y el metal blanco a 1300°C para refractario alta alúmina M3, M4 y M5.

Se observa que la infiltración de la fase oxidada en el refractario ocurre a través de la porosidad abierta reaccionando con la matriz y con el disperso, a esta zona se le denominó “zona de reacción”, la cual se caracteriza por un alto contenido de FeO_x. Posterior a esta zona y alejándonos del refractario existe una fase con un alto contenido de Cu₂O, indicada como “zona de contacto”.

En la muestra M3 la zona de contacto contiene una fase de Cu₂O (52%), Fe₂O₃ (25%) y Al₂O₃ (14%), dando cuenta de la oxidación del metal blanco según las reacciones 6.3 y 6.5 y la posterior formación de delafosita y Cu₂O según el diagrama pseudo binario Cu₂O-Fe₂O₃.

La fase adherida encontradas en la muestra M4 corresponde a Cu₂O (98%) con trazas de SiO₂ (1%) y Al₂O₃ (1%), provenientes del refractario, mientras que en la muestra M5 no se observa una zona de contacto, sino más bien, una fase Cu₂O (99%) atrapada dentro de la zona de reacción.

Las fases de la zona de contacto observadas en los tres tipos de refractario se deben al cambio en la PO₂ del experimento. La Figura 127 presenta los compuestos formados en función de la PO₂. Se observa en la figura que las fases oxidadas aumentan cuando se

incrementa la PO_2 . La formación de estas fases fue corroborado experimentalmente por Rodríguez (González, Caley and Drew, 2007) mediante el control de la PO_2 .

En la literatura no se encontró información del ternario $Cu_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3$ para verificar si las composiciones observadas en las muestras corresponden a las composiciones en equilibrio, pero a modo de aproximación en la Figura 142 (a) se muestra el pseudo binario $Cu_2O-Al_2O_3$ en el cual a $1300^\circ C$ se forma una fase líquida con 15% de Al_2O_3 . En el binario se ha adicionado a modo de ejemplo la composición normalizada de la fase metal infiltrado 1 de la M3 que da cuenta de este equilibrio.

La saturación del Cu_2O a 15% juega a favor del refractario de Al_2O_3 , pues es un valor bajo para alcanzar la saturación.

También de este diagrama podemos notar que la temperatura eutéctica es bajo los $1200^\circ C$, lo cual es desfavorable para el comportamiento del sistema $Al_2O_3-Cu_2O$, pues existirá mayor disolución de la

Para el caso del pseudo binario Al_2O_3-FeO (Figura 142 b) precipita una fase sólida de $FeAl_2O_4$.

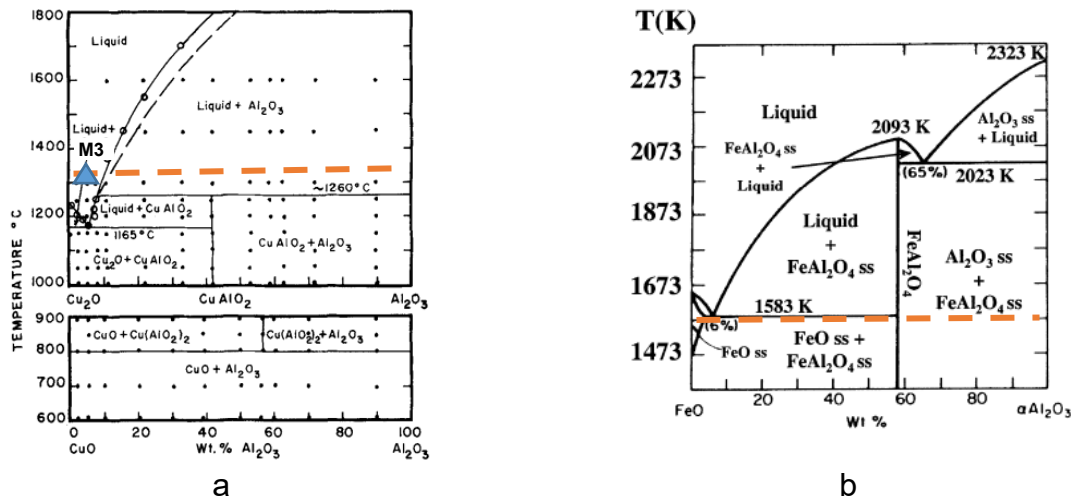


Figura 142 Diagrama de fases de a) $CuO-Al_2O_3$ y $Cu_2O-Al_2O_3$ (S. K. Misra and A. C. D. Chaklader, 1963), b) Diagrama de fases $FeO-Al_2O_3$

La zona de reacción en las muestras M3 y M4 está compuesta principalmente de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . y Cr_2O_3 . En la muestra M5, existe un traslape de la fase con alto contenido de Cu con la fase oxidada de Fe.

La fase oxidada con alto contenido de Fe avanza a través del material refractario en forma homogénea, reaccionando tanto con la matriz como con el disperso de Al_2O_3 . Esto también sucede en el refractario M5, pero previo a este frente se encuentra una mezcla de dos fases.

Este comportamiento se puede observar cualitativamente en el mapeo SEM de la distribución de elementos de la Figura 143.

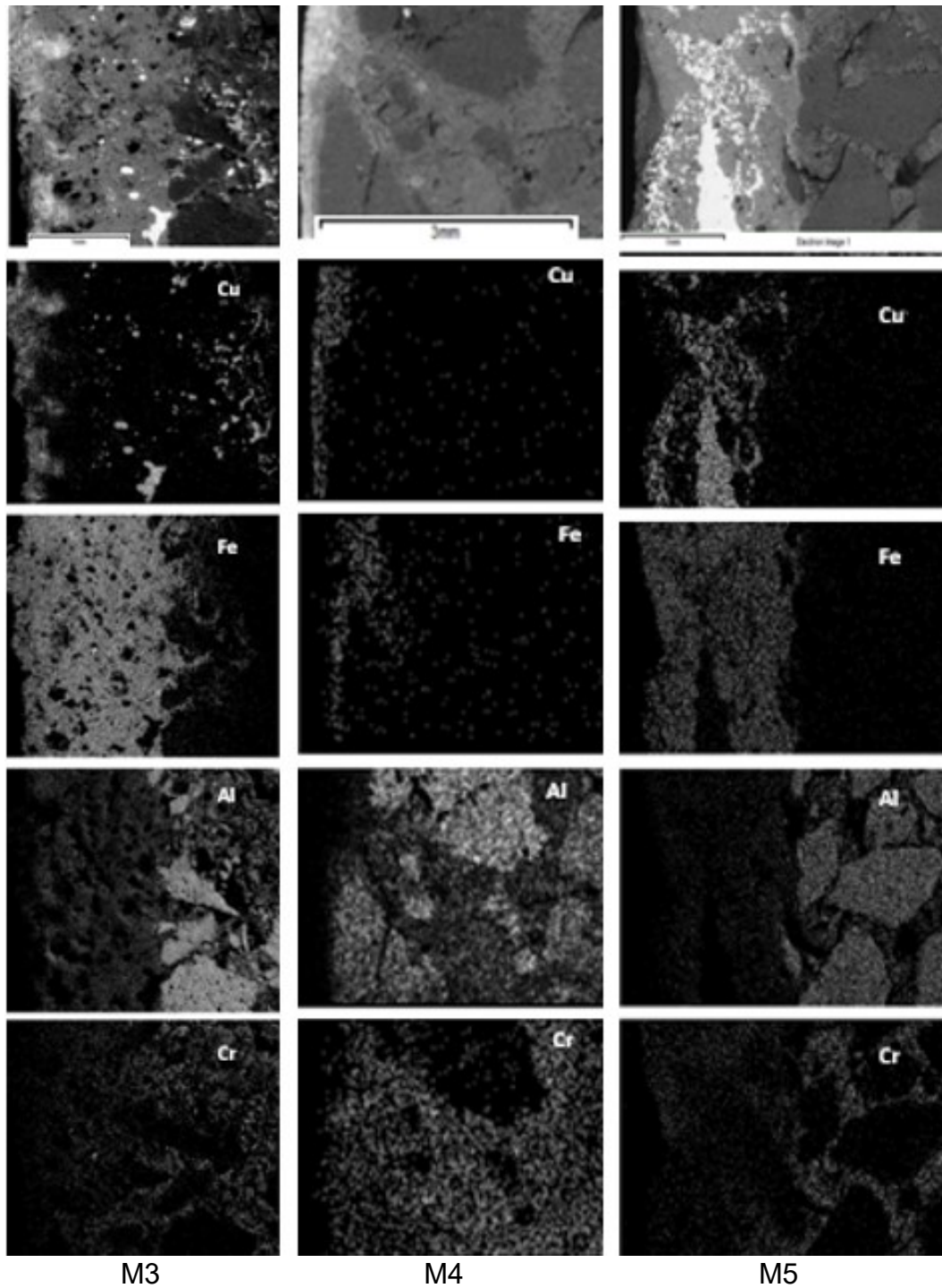


Figura 143 Mapeo SEM de muestra M1, M2 y M3

La composición de equilibrio de las muestras M3 y M4 es presentada en el ternario $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ obtenido de 1350°C a una PO_2 de 0.21 atm, las cuales no son las condiciones de la prueba, pero se asemejan en términos de oxidación y temperatura. En el ternario se observa la formación de diferentes fases sólidas al reaccionar el Fe_2O_3 con el Al_2O_3 y la SiO_2 del refractario. En la figura se señalan las composiciones aproximadas del refractario y la línea de reacción con el Fe_2O_3 .

En la Figura 144, la reacción acontece desde la esquina del ternario de 100% FeO hacia la composición de los refractarios M3 y M5. Las fases observadas en las muestras dan cuenta de la corrosión del FeO, empobreciendo el contenido de Al₂O₃ del refractario original. Esta corrosión sucederá hasta que se alcance la composición de equilibrio en la fase líquida la cual es de 20% a 1300°C.

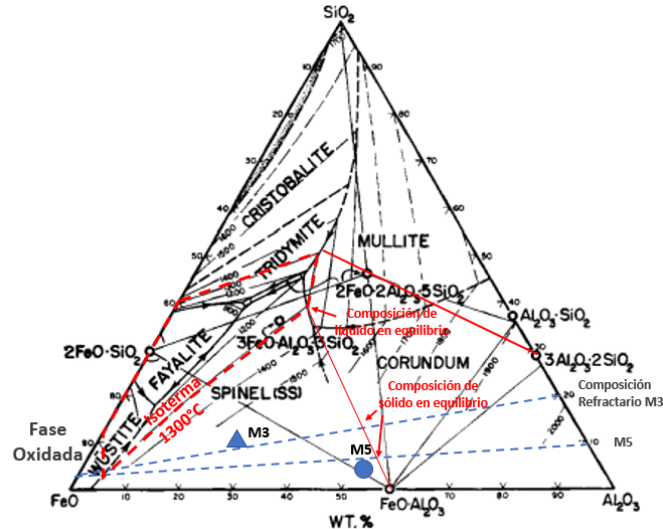


Figura 144 Ternario Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

En el caso del refractario M4, por su alto contenido de Cr₂O₃ (31%), la fase observada se puede analizar con el ternario Fe₂O₃-Al₂O₃-Cr₂O₃. El ternario está realizado a 1500°C, no encontrándose información más específica para este sistema a la temperatura de la prueba. En general se debiera esperar que la zona de mezcla sólida espinel+sequioxido se angoste.

En este refractario el disperso tiene varias composiciones (ver Tabla 25), las que se presentan en la Figura 145.

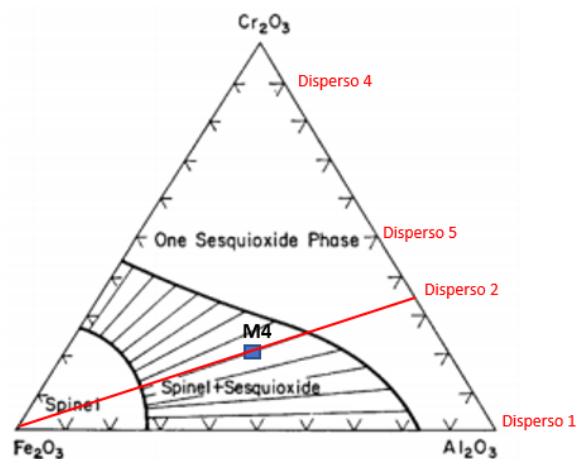


Figura 145 Ternario Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ a 1500°C (Kulkarni, 2019)

más estable, solo oxidándose una parte a Cu metálico cuando la mezcla es proporcionalmente alta en metal blanco y baja en refractario.

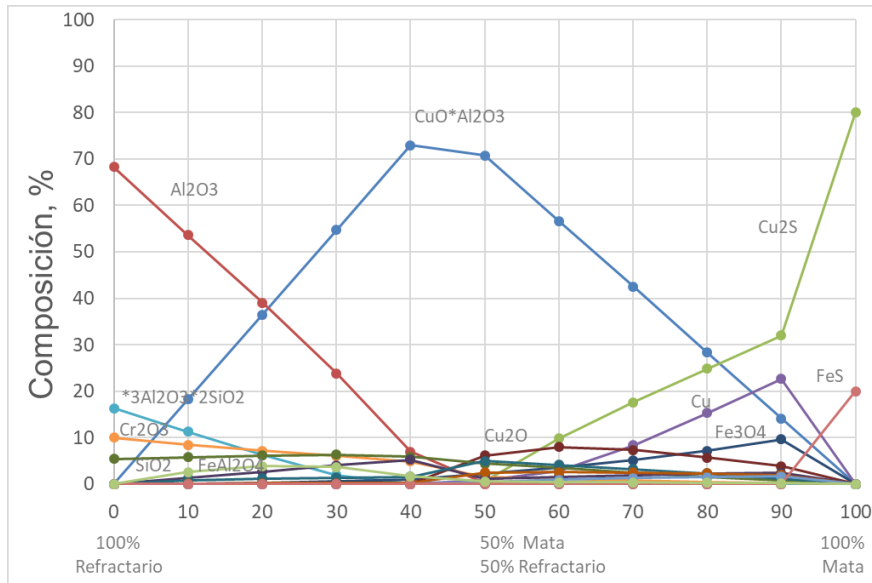


Figura 147. Detalle de especies en equilibrio a PO_2 10^{-5} a 10^{-6} atm para la mezcla de un refractario de Al_2O_3 y mata de a $1250^\circ C$.

La simulación valida que en la zona de contacto aún se pueda observar fases con contenidos de Cu y S (ver Tabla 24, análisis metal 1, metal infiltrado 1 y 2, Tabla 25, análisis metal 1 y Tabla 26, análisis metal 1 y metal 2).

Posterior a la zona más cercana al líquido se observa una zona denominada “zona de reacción”, ver Figura 141. Esta zona se caracteriza por una intensa interacción entre las fases oxidadas y el refractario, procediendo la reacción y disolución de este último para formar una fase oxidadada rica en Fe y Al. En menor cantidad esta fase posee Cr, Si y Cu. En la microscopia de los refractarios se observa que el disperso y la matriz reacciona.

Finalmente, se distingue en la microscopia una fase donde se detiene la reacción y da paso a una zona de baja o nula reacción del refractario con las fases fundidas. Se observa el disperso y la matriz del refractario original con pocas alteración e infiltración. Esto también puede ser observado en la simulación termodinámica donde el Al_2O_3 es muy estable desde altas proporciones de refractarios hasta proporciones cercana a 1:1.

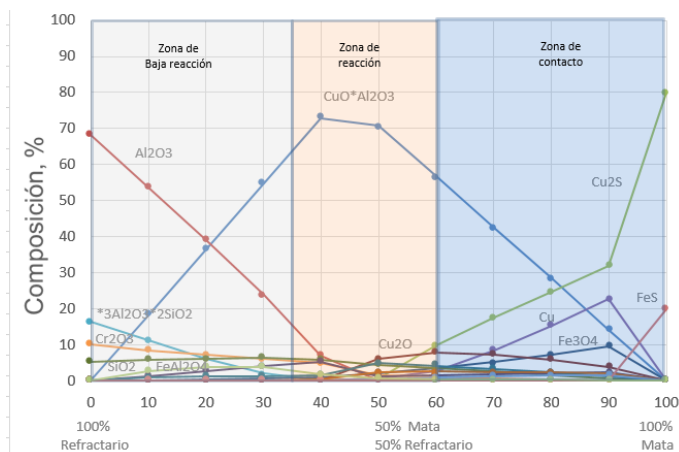


Figura 148. Detalle de especies en equilibrio a PO_2 10^{-5} a 10^{-6} atm para la mezcla de un refractario de Al_2O_3 y mata de a $1250^\circ C$.

6.2.2.2 Resumen

Se puede establecer que el mecanismo de corrosión del refractario tiene la siguiente secuencia, oxidación de la mata en 2 fases, una rica en Cu y otra rica en Fe más cercana a la matriz refractaria, reacción de la fase oxidada rica en Fe con el agregado y la matriz del refractario. Infiltración de la fase rica en Cu_2O a través de la porosidad abierta del refractario.

Mas allá de la zona de interacción siempre se observa una fase de Cu_2O infiltrada a través de la porosidad abierta del refractario. Esta fase causa tensiones en el refractario debilitando su estructura.

También se puede inferir (en forma cualitativa) que la reacción e infiltración se ve detenida por el alto contenido de disperso, el cual frena la reacción de la fase oxidada con los compuestos constituyentes de la matriz. En esto último juega un rol importante el contenido de Cr_2O_3 de la matriz del refractario.

La presencia de Zr, ya sea en la matriz o como disperso, no evidencia un efecto relevante en evitar la corrosión, principalmente por su distribución no homogénea en el refractario.

Con respecto al comportamiento del refractario con la escoria la fase líquida se satura cuando alcanza valores de 15-20% de Al_2O_3 . Las escorias del proceso de fusión contienen <5% de Al_2O_3 , lo cual no favorece la resistencia a la corrosión del refractario Al_2O_3 .

Algunos autores informan que la formación y precipitación de compuestos en la matriz del refractario debido al gradiente de temperatura son los causantes de la detención de la fase infiltrada en el refractario, como por ejemplo la formación de la magnesiowüstita (Bazán *et al.*, 2012) o la precipitación del olivino $[2(Mg, Fe)O \cdot SiO_2]_{pp}$ (Petkov *et al.*, 2007), sin embargo, en las pruebas de laboratorio no existe gradiente de temperatura por lo que el cese de la reacción solo debiera acontecer por, a) fenómenos físicos, tales como capilaridad, porosidad y tamaño de disperso b) saturación de las fases o c) tiempo de ejecución de la prueba.

6.2.3 Refractarios SiC

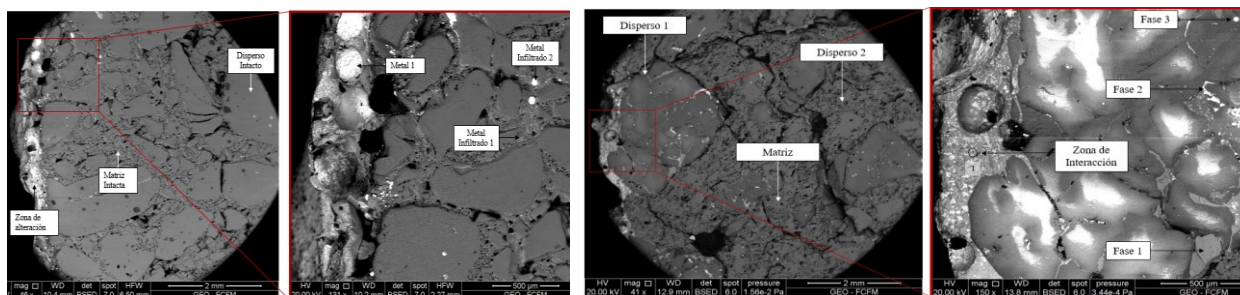
Las características de los refractarios de SiC se presentan en la Tabla 40. El disperso SiC unido con silicato es uno de los métodos comunes para fabricar el refractario base SiC. El silicato actúa como ligante entre las partículas de SiC y también como protector de las partículas de SiC recubriéndolas para detener las reacciones directas. También se le agregan diferentes aditivos, entre ellos el Al, Si y Mg que se utiliza para ayudar a la formación de fases líquidas que actúan como liga, mejorando los resultados de sinterización (Chen *et al.*, 2017).

Los refractarios testeados son principalmente SiC con liga de SiO₂ y SiC con granos de Al₂O₃ y liga de aluminosilicatos.

Tabla 40 Propiedades refractarios SiC

ID	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiC	DA (Kg/m ³)	PA %	RCF (N/mm ²)	ET (%) (1200°C)	Disperso	Matriz
M6	12.5	-	1.3	0.9	0	84.5	2720	12	>60	0.7	SiC	SiO ₂
M7	<8	24	>62	<0.5	<0.6	<24	2750-2900	-	50-80	0.3	Al ₂ O ₃ SiO ₂ SiC	SiO ₂ - Al ₂ O ₃

La imagen SEM y las principales fases observadas se presentan en la Figura 149 a y b para ambos refractarios.



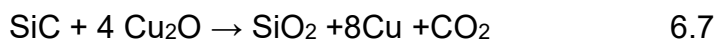
a) SiC/SiO₂/Al₂O₃ 84.5%/ 12.5%/ 1.3 %

b) SiC/MgO/SiO₂/Al₂O₃ 24%/ 24%/ 8% /62

Figura 149. Resultados de microscopia de refractarios SiC.

Los refractarios presentaron muy baja infiltración de metal blanco a través de la matriz porosa y una muy pequeña zona de reacción (<0.5 mm), que se caracterizó, en el caso del refractario M6, por la formación de una fase de Cu y Fe oxidada que reaccionó con el disperso de SiC y el Al₂O₃ de la matriz.

En el refractario se observó una fase de óxido de Cu con contenidos de Si y SiO₂ (Metal 1 en la Figura 149), por lo cual se verifica que el Cu₂O reacciona con el SiC de acuerdo con la reacción 6.6.

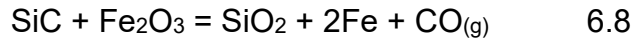


Por motivos técnicos no se pudo obtener imágenes con mayor ampliación de la microestructura de la zona de interacción mata-refractario a objeto de verificar la aparición de Cu metálico y SiO₂ en la superficie del SiC.

En el caso del refractario M7 alto en alúmina, se observó una mayor concentración de O₂, lo que da cuenta de un mayor potencial de O₂, en la zona de contacto. En ambos

casos no se observó S en la fase de interacción ni en las fases infiltradas, por lo que la mata debió oxidarse en la zona de contacto con el refractario.

Con respecto al comportamiento del refractario con la escoria, se verificó la reducción del Fe_2O_3 a Fe metálico (Fase Metal en la Tabla 35) según la reacción 6.8.



De esta manera la fase oxidada de la escoria va atacando el disperso del refractario y degradando su estructura, por lo que este tipo de refractario no es para zonas donde existan fases oxidadas o altos potenciales de oxidación. Este resultado coincide con la investigación presentada por Chen et al (Chen *et al.*, 2017) para la reacción de este tipo de refractarios con fases oxidadas.

6.2.3.1 Simulación

La Figura 150 muestra la simulación HSC para el caso del refractario SiC. En la simulación se observa que las fases SiC y SiO_2 no presentan alteraciones, hasta que la presión PO_2 alcanza valores de 10^{-4} a 10^{-6} atm, que corresponde al rango de proporción de mata de 80-100%. Esto último coincide con la microscopia de la muestra que no evidencia ataque químico más allá de la zona de interacción.

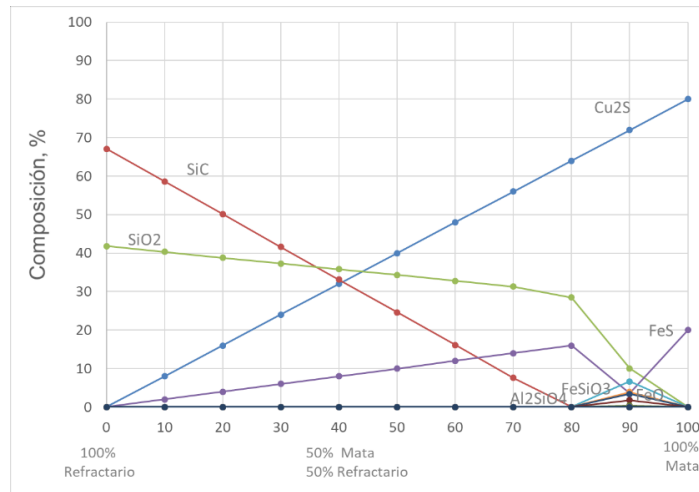


Figura 150. Especies en equilibrio a PO_2 10^{-5} a 10^{-6} atm para la mezcla de un refractario de SiC y mata de a 1300°C .

En el caso del refractario SiC con alto contenido de Al_2O_3 , las fases infiltradas como la zona de reacción no presentaban S, por lo cual se simuló el contacto refractario mata, como contacto refractario-metal, obteniéndose los resultados presentados en la Figura 151.

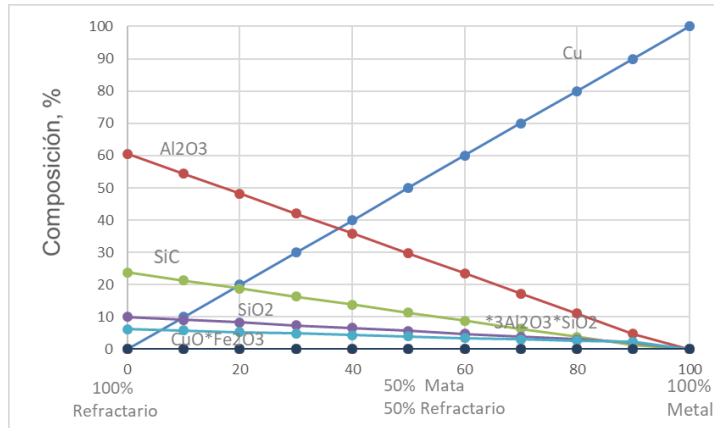


Figura 151. Especies en equilibrio a PO_2 10^{-5} a 10^{-6} atm para la mezcla de un refractorio de SiC y metal de a 1300°C .

De la figura se observa que la fase Cu no reacciona con el refractorio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ y SiO_2 , por lo que corrobora los resultados de la microscopia, donde se observa una baja reactividad del refractorio, la cual solo se verifica en capas delgadas de interacción, principalmente por la oxidación del Fe y el Cu, ver Figura 152.

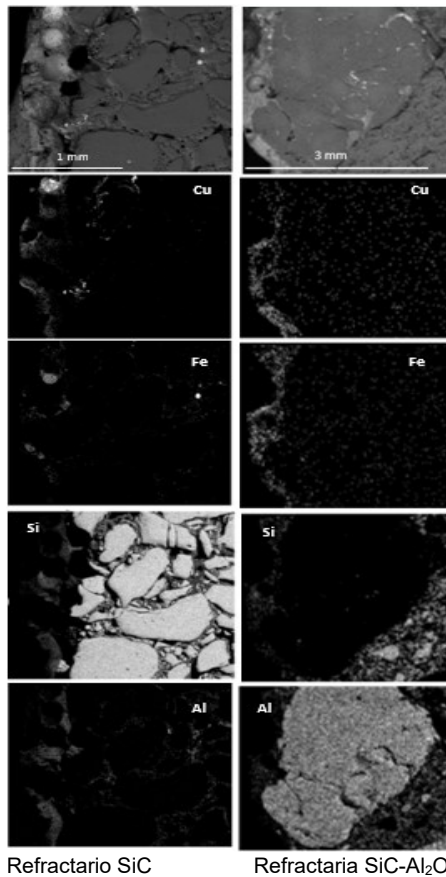


Figura 152. Corte transversal de probetas de refractorios SiC.

El comportamiento del refractario SiC con la escoria se simuló con el software termodinámico FactSage. En la simulación se observa una intensa reacción de la escoria con el refractario para formar una fase de Fe metálico (fase metal en la Tabla 42) y otra fase con alto contenido de SiO₂ (fase disperso 2 en Tabla 42).

La fase SiC desaparece completamente cuando la proporción de escoria es mayor al 80%, evidenciando la reacción de reducción del Fe₂O₃ por C del SiC para Fe metálico y SiO₂.

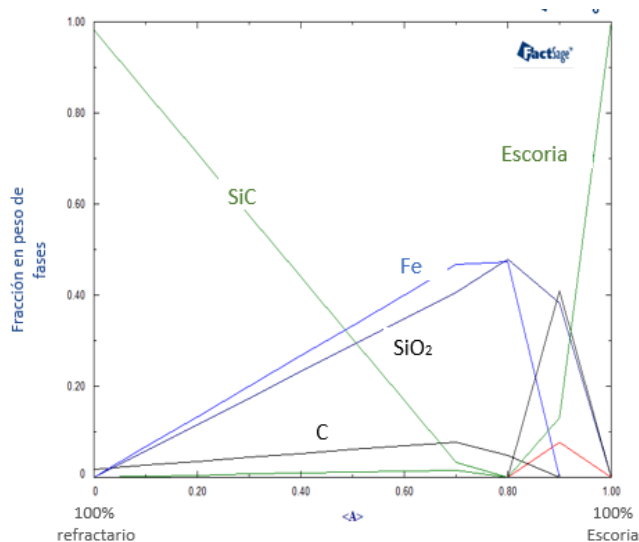


Figura 153. Simulación FactSage para el comportamiento del refractario SiC en contacto con escoria etapa de fusión.

Lo anterior también se evidencia al graficar la PO₂ del sistema, la cual disminuye de 10⁻⁷ a 10⁻¹⁸ atm cuando interactúa solo un 20% del refractario con la escoria.

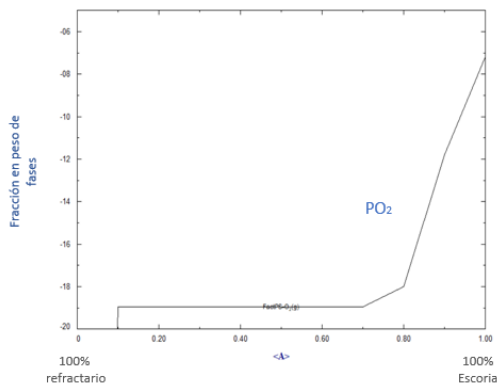


Figura 154. Simulación del cambio de PO₂, en la mezcla escoria-refractario SiC

6.2.3.2 Resumen

El refractario SiC M6 no presentó infiltración de fases líquidas por la porosidad abierta del refractario.

La zona de reacción esta constituía de fases metálicas de Cu y Fe con presencia de SiO₂ producto de la reducción del SiC.

Pese a esta reacción de la fase líquida con el disperso y la matriz del refractario, no se observó una corrosión que pudiera afectar la integridad del refractario.

No se observó corrosión intragranular del disperso SiC, pese a que si se evidencia reacción con la fase líquida.

El refractario M7 no presentó infiltración de las fases líquidas. Una de las causas es el gran tamaño del disperso que bloquea la penetración del líquido.

Se observa reacción de la fase oxidada con el disperso (95% Al₂O₃), el cual se disuelve en el líquido.

La fase líquida contiene un 25% de Al₂O₃.

No se observa reacción de la fase SiC (como aditivo en la matriz), principalmente porque el tamaño del disperso no permite la penetración de la fase líquida hacia la matriz refractaria.

6.2.4 Refractarios MgO-Cr₂O₃

Como se ha indicado anteriormente los refractarios utilizados en la industria del cobre son del tipo MgO-Cr₂O₃ y su comportamiento ha sido ampliamente estudiado en contacto con fases oxidadas y en menor cantidad en contacto con fases sulfuradas(Nightingale, Brooks and Monaghan, 2005)(Ag and Ag, 2014)(Makipaa, M. and Taskinen, no date)(Malfliet, Lotfian, *et al.*, 2014). La Tabla 41 presenta las características de los 5 refractarios MgO-Cr₂O₃ testeados.

Tabla 41 Propiedades refractarios MgO-Cr₂O₃

ID	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	DA (Kg/m ³)	PA %	RCF (N/mm ²)	ET (%) (1200°C)	Disperso	Matriz
M8	56.5	0.8	7.5	13	21	3310	15	60	12	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused
M9	62	1.1	5.5	7	20	3250	15	60	1.5	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused
M10	56	1	6.5	9	24.8	3310	15	60	0.9	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused
M11	59.3	0.9	6	9.7	22.6	3260	14.6	64.7	0.96	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused
M12	57.3	0.9	6.2	9.1	25.3	3300	14.3	66.9	0.97	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused	MgO- Cr ₂ O ₃ Fused

La Figura 155 muestra las zonas de reacción entre el refractario y la mata para los refractarios testeados.

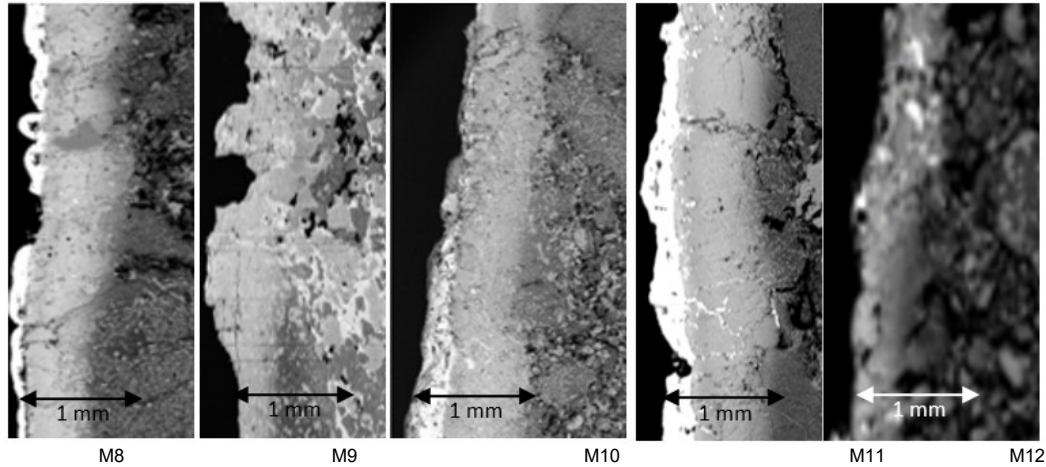


Figura 155. Corte transversal de probetas de refractarios magnesia cromita

En todos los refractarios se observó una fase oxidada reaccionando con el refractario. Esta fase se encuentra compuesta principalmente de Cu_2O con Cu metálico atrapado en forma de gotas. Esta fase contiene bajos contenidos de Fe_2O_3 , MgO y SiO_2 , por lo que la podríamos ubicar su composición en el diagrama ternario de la Figura 156. La composición promedio de esta fase cae en el campo de estabilidad del olivino en equilibrio con un espinel con contenidos de Fe_2O_3 de 40-50%.

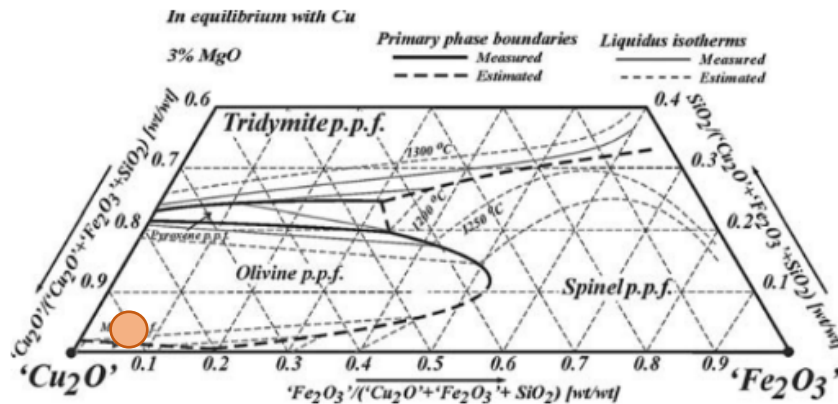


Figura 156. Diagrama de fases Cu_2O Fe_2O_3 SiO_2 para contenidos de MgO de 3%.

En la zona interior a la fase olivina se forma una fase oxidada enriquecida en Fe_2O_3 de aproximadamente 0.5 mm, la cual es el resultado de la reacción del Fe_2O_3 con la matriz y el disperso del refractario (altos porcentajes de MgO y Cr_2O_3). Esta última fase se encuentra en contacto con la matriz y el disperso reaccionando homogéneamente con el refractario.

La Figura 163 muestra la distribución espacial de las fases oxidadas de Cu y Fe reaccionando con el refractario.

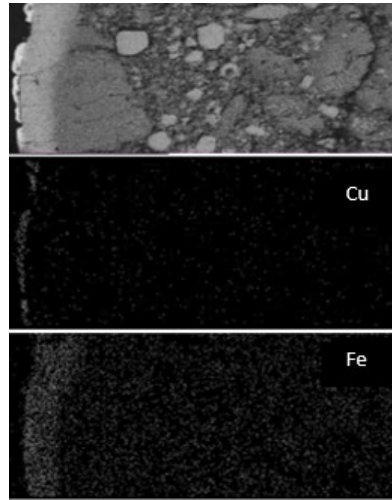


Figura 157. Mapeo SEM refractario M8

Las reacciones que ocurren en la zona de interacción se pueden verificar mediante el ternario $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ presentado en la Figura 158 (Smothers, 1968). En el ternario se demarca mediante un círculo las composiciones de las fases observadas.

En esta zona debiese coexistir una fase alta en MgO (disperso) y una fase espinel con contenidos de 70-80 % de Fe_2O_3 , 20% MgO y 10-20 % Cr_2O_3 .

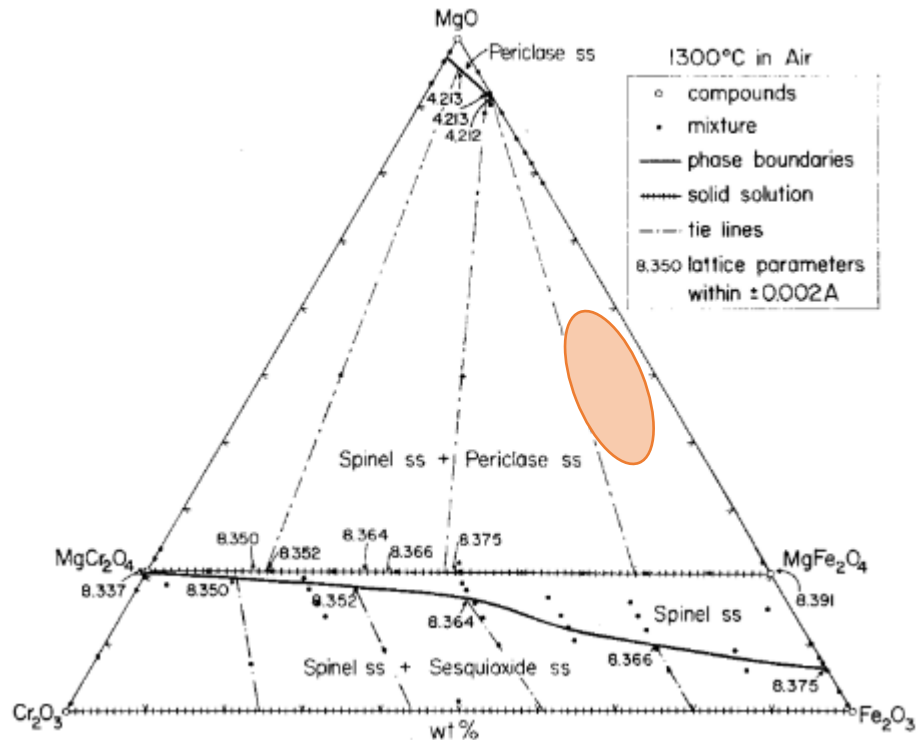


Figura 158. Ternario $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ (Smothers, 1968)

Es interesante destacar que al igual que el refractario industrial, en la superficie del refractario se formó una capa de FeOx, la cual protege el refractario de la interacción directa con el metal blanco o compuestos oxidados de este (Cu, Cu₂O, CuO).

Esta protección de FeOx en la fundición es formada intencionalmente (González, Caley and Drew, 2005), lo cual no acontece en la prueba de laboratorio e igual se verificó su formación debido al oxígeno disuelto de la mata o a infiltraciones de oxígeno en las pruebas. De todas maneras, ya sea industrialmente o en el laboratorio, la aparición de esta fase está controlada por cambios en la PO₂ del sistema en la cercanía de las fases de contacto.

Simulando esta condición de equilibrio mata-refractario con el software HSC¹⁴ (Figura 159) se observa que la PO₂ para esta condición debiera ser ente 10^{-5.7} y 10⁻⁵ atm, mientras que para el caso del refractario industrial, la PO₂ debió ser mayor (se observaron fases más oxidadas).

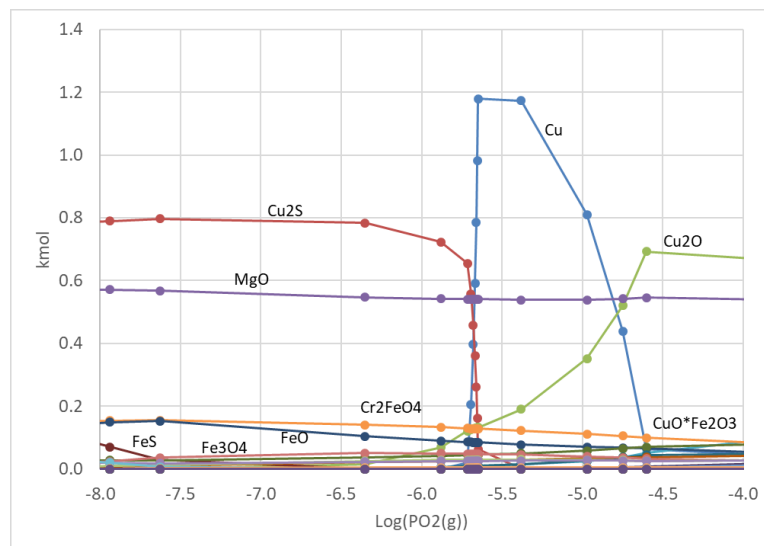
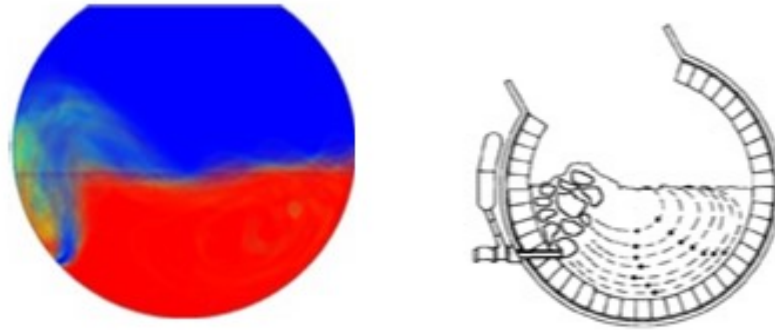


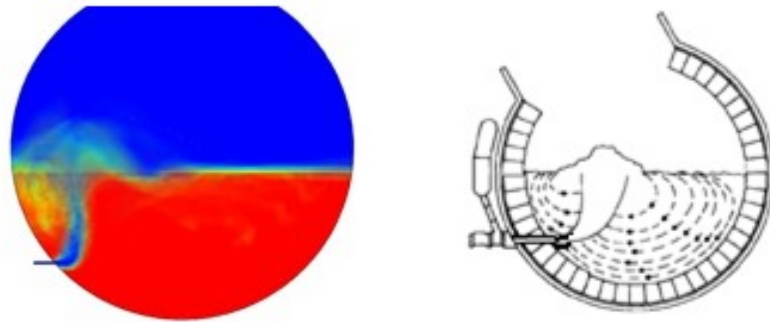
Figura 159. Efecto de la PO₂ en la reacción del metal blanco (72%p de Cu), con el refractario MgO-Cr₂O₃, a 1250°C.

Esta observación no deja de ser interesante en el sentido que, el refractario industrial cercano a la tobera está en contacto con una fase mucho más oxidada que la del seno del baño. Este mayor nivel de oxidación depende del régimen de burbujeo de la condición actual del CT. Como se sabe, actualmente Codelco se encuentra realizando estudios para cambiar el régimen de soplado a un soplado de alta velocidad, ver Figura 160 b, lo que alejara el chorro de aire enriquecido del manto del reactor, por lo tanto, la condición de oxidación debiera disminuir y los resultados esperados en esta nueva condición debieran acercarse más a los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en la probeta de laboratorio que a la muestra industrial, como es señalado en la Figura 160.

¹⁴ La simulación con el software HSC considera coeficientes de actividad igual a la unidad.



a) Soplado baja presión (60 kpa)



b) Soplado alta presión (600 kpa)

Figura 160. Efecto de la presión de soplado en la penetración y ascensión de la columna de aire de soplado en el baño.

Con respecto a las pruebas del refractario con escoria, estas demostraron una mayor reactividad con el refractario, alterando las fases originales e infiltrándose intra e intergranular. Lo alta reactividad del refractario es corroborada con la simulación (FactSage) presentada en la Figura 161. En ella se observa que en la medida que nos alejamos de la cara caliente (100% Refractario), acontece la formación de óxidos metálicos y espineles, así como también la formación de una fase olivino de MgO, validando los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio.

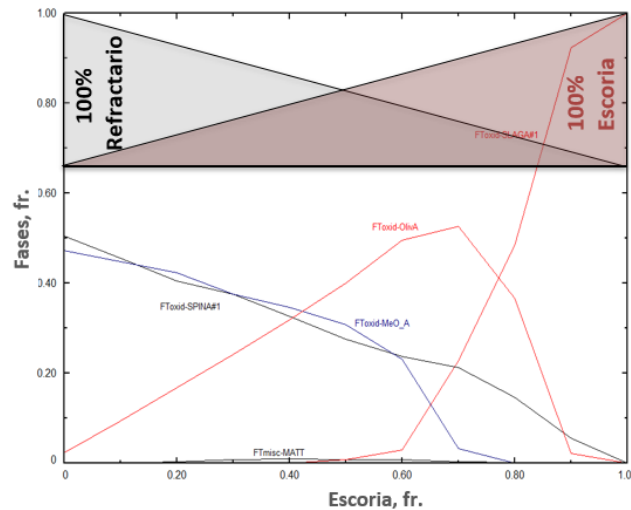


Figura 161. Simulación FactSage para el comportamiento del refractario MgO-Cr₂O₃ en contacto con escoria de fusión a 1300°C.

6.2.4.1 Simulación

En la Figura 162 se presenta la simulación del efecto de la interacción del refractario con la mata. En la figura se observa que, a bajas proporciones de contacto del refractario con la mata, el FeS se oxida tempranamente a Fe₃O₄, lo que no sucede con el Cu sulfurado, el cual comienza a oxidarse intensivamente bajo condiciones más oxidantes. Esto corrobora que en los resultados de laboratorio (Figura 155) se observe inicialmente una capa superficial de CuO_x o Cu, para posteriormente dar paso a una zona de reacción con altas concentraciones de Fe más cercana al refractario.

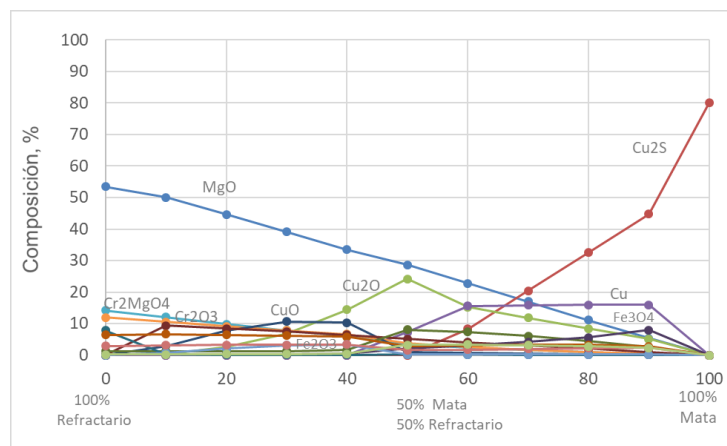


Figura 162. Simulación de especies en equilibrio para la mezcla de un refractario de MgO-Cr₂O₃ y mata a 1250°C.

La capa de óxido de Fe formada actúa como una barrera para que la fase rica en Cu llegue a estar en contacto directo con el refractario, solo encontrándose fases oxidadas con Cu debido a la infiltración por la porosidad o grietas del refractario, ejemplo Figura 96, fase "M. infiltrado".

Es así como la fase oxidada rica en Fe reacciona con la matriz y el disperso del refractario, formando óxidos tales como MgFe₂O₄ y Cr₂FeO₄, alterando la composición original del refractario como se muestra en la Figura 163.

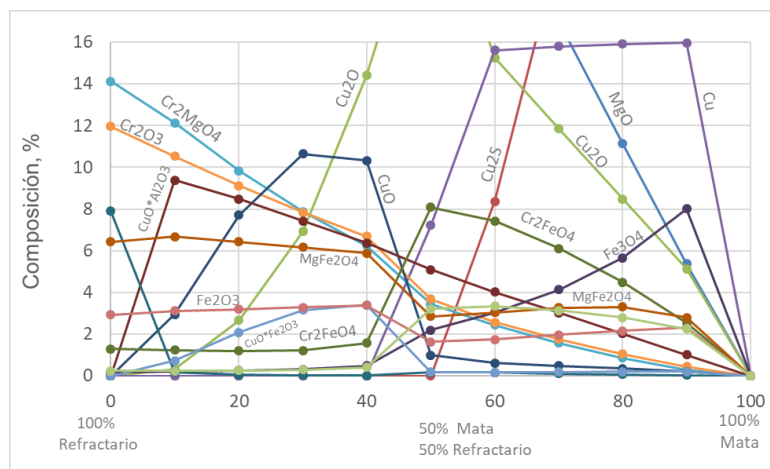


Figura 163. Detalle de simulación de especies en equilibrio para la mezcla de un refractario de MgO-Cr₂O₃ y mata a 1250°C.

Por el lado del refractario se observa que el MgO no es altamente reactivo con las fases oxidadas de Fe y Cu ya que a altas proporciones de mata aún es estable, al igual que el Cr₂O₃. Este resultado de la simulación puede ser erróneo ya que hemos visto que si se verifica la reacción del MgO con el Cu₂O a temperaturas mayores a 1086°C.

6.2.4.2 Resumen

Los refractarios de MgO-Cr₂O₃ presentaron un mecanismo de corrosión similar con el metal blanco. Primero acontece la oxidación de la fase metal blanco, el refractario reaccionan con una fase oxidada con alto contenido de Fe. Esta fase reacciona homogéneamente con el disperso y la matriz. Finalmente se observa una fase oxidada de Cu que infiltra el refractario a través de la porosidad abierta del refractario.

Este mecanismo opero para los refractarios M8, M10, M11 y M12. Para el refractario M9 se observó que una fase de Cu₂S penetro por la porosidad abierta del refractario. La penetración de esta fase fue mayor que la observado por la fase Cu₂O en los otros refractarios.

Los refractarios M12 y M10 presentaron menor penetración de la fase oxidada. Estos refractarios se diferencian de los otros por su contenido de Cr₂O₃ (25.3% y 24.8 % respectivamente) y por su densidad aparente (3300 y 3310 Kg/m³ respectivamente).

6.2.5 Infiltración de refractarios

Para cuantificar que materiales refractarios presentaron mejor comportamiento en las pruebas de contacto dinámico con metal blanco, se midió la penetración de la fase líquida en el cuerpo del refractario. El porcentaje de penetración fue medida de acuerdo con la siguiente formula.

$$\% \text{ Infiltración} = \frac{L_{inf.}}{d_{muestra}} * 100 \quad 6.2$$

Donde, L_{inf} es la infiltración total considerando ambos lados de la probeta y $d_{muestra}$ es el diámetro de la probeta de pruebas.

Para obtener el porcentaje de infiltración se verificó inicialmente que la probeta no haya experimentado una disminución de su diámetro original por reactividad con el metal blanco o mata, o un aumento al quedar material adosado a su superficie.

Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 42.

Tabla 42. Resultados de infiltración pruebas de desgaste dinámico con MB

ID	Disperso	Matriz	% de infiltración	Tipo refractario
M1	MgO	SiC	100	Alta Magnesita
M2	MgO	MgO-Al ₂ O ₃	34	
M3	Al ₂ O ₃	SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	23.3	Alúmina-Cromita
M4	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	46.7	
M5	Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	4.1	
M6	SiC	SiO ₂	0.4	Base carburo de silicio
M7	SiC	Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂	2.1	
M8	MgO-Cr ₂ O ₃	MgO-Cr ₂ O ₃	13.7	Magnesia-Cromita
M9	MgO-Cr ₂ O ₃	MgO-Cr ₂ O ₃	57	
M10	MgO-Cr ₂ O ₃	MgO-Cr ₂ O ₃	11.9	
M11	MgO-Cr ₂ O ₃	MgO-Cr ₂ O ₃	21.8	
M12	MgO-Cr ₂ O ₃	MgO-Cr ₂ O ₃	0.7	

De la información de la Tabla 42 se graficaron los tipos de ladrillos en función del % de infiltración, los cuales se muestran en la Figura 164.

En la tabla se observa que los ladrillos de alta magnesita sufren una alta infiltración a través de la porosidad abierta del refractario. La muestra M1, que es el resultado más desfavorable, la matriz está compuesta en parte por SiC, la cual es infiltrada completamente por la fase metálica.

Los casos con menor infiltración se obtuvieron para los refractarios de base SiC, los cuales casi no presentan infiltración intragranular ni reactividad con la mata.

Resultados relevantes se obtienen con los refractarios MgO-Cr₂O₃, en especial con el refractario con mayor contenido de Cr₂O₃. y mayor densidad aparente.

Por el contrario, el refractario que presenta mayor infiltración de este grupo es el que posee menor contenido de Cr₂O₃ y Al₂O₃. Esto último podría llevar a inferir que el contenido de cromita y alúmina mejoran el desempeño de los refractarios en contacto con la fase mata.

Los refractarios base alúmina presentaron en promedio mayor infiltración que los refractarios de MgO-Cr₂O₃ a excepción de la muestra M5, la cual se diferencia de las anteriores por el mayor contenido de cromita y alúmina.

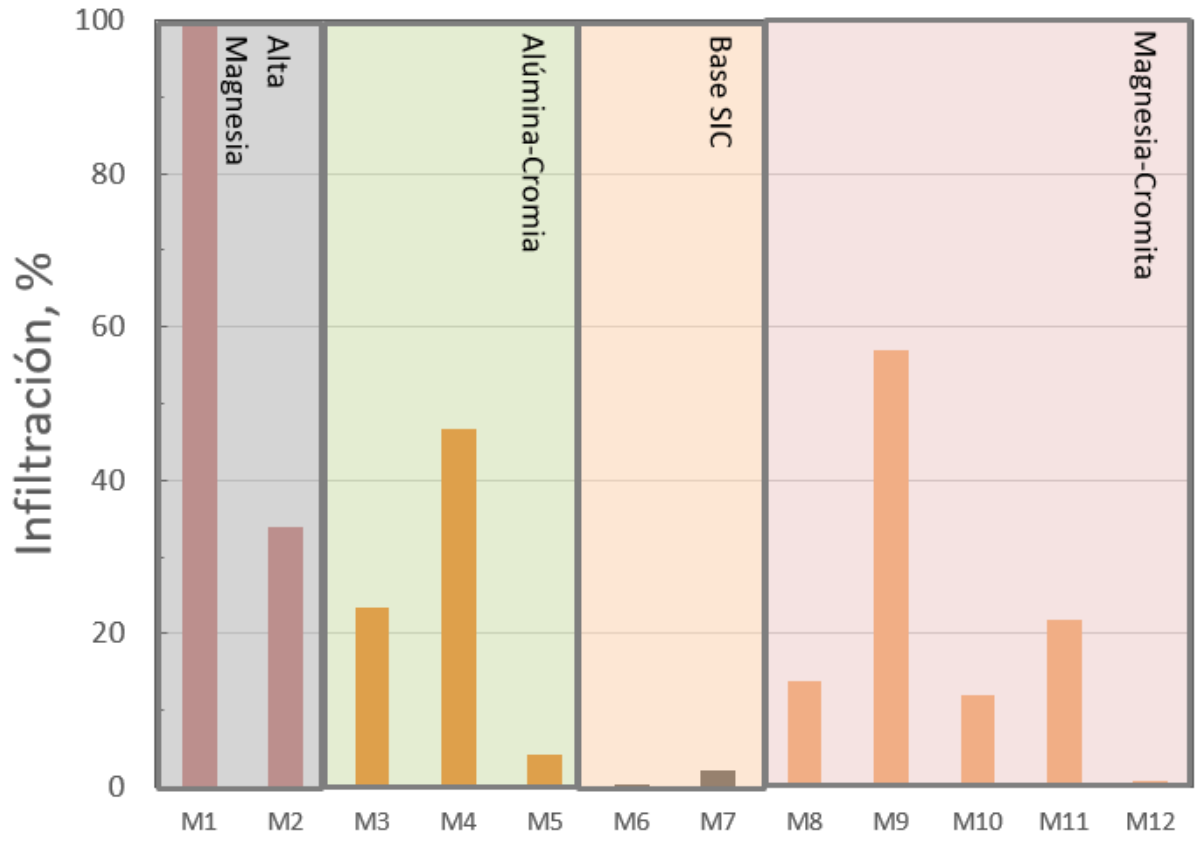


Figura 164. Infiltración en función del tipos de ladrillo

6.3 Propuesta de mampostería refractaria

De acuerdo con los resultados obtenidos se propone una configuración de mampostería refractaria para el Convertidor Teniente:

- Zona bajo toberas y piso: Se recomienda la utilización de refractarios con disperso SiC, por su baja reacción con la fase metal blanco. La matriz de estos refractarios debe tener baja porosidad y alta densidad aparente.
- Zona de toberas: Se recomienda utilizar refractarios alúmina-cromita o magnesia-cromita, debido a que presentan una baja reactividad y penetración de las fases líquidas (metal blanco y escoria) del reactor.
- Zona de líquido: Se recomienda para esta zona refractarios magnesita-cromia, aunque presentan reactividad con las fases escoria e infiltración por la porosidad abierta, son los refractarios que mejor comportamiento tienen con la fase oxido.
- Zona superior, bóveda y boca: Se recomienda la utilización de refractarios SiC, por su baja reactividad, puesto que esta zona no está expuesta a una alta reactividad química. Refractarios altos en MgO también pueden ser utilizados.

7 CONCLUSIONES

La industria refractaria para los metales no ferrosos es menor al 4 % del mercado mundial, hecho que significa que el foco del desarrollo e investigación mundial en nuevos materiales no se encuentre precisamente enfocado a la industria del cobre. Desde este escenario, los esfuerzos de las fundiciones para aumentar la vida útil de los materiales refractarios de sus hornos deben ser realizados desde la misma industria o mediante la asociación con proveedores y empresas mundiales con similares características y/o problemas.

Por otro lado, la industria del Cobre a diferencia de la industria del acero ha sido más conservadora en la utilización de materiales refractarios, tomando el camino de utilizar solo un tipo de refractarios para la mampostería de sus hornos, lo cual tiene la ventaja de unificar y disminuir los costos de inventarios, pero tiene la principal desventaja de depender de un solo tipo de calidad de refractario, lo que encarece los costos de operación ya que se podrían utilizar diferentes tipos de refractarios por zonas en función de las solicitaciones de cada una de ellas requeridas.

El desarrollo de la presente tesis de magister permitió realizar un levantamiento del estado del arte en términos de principales solicitaciones que afectan al material refractario y causas que provocan su deterioro en la industria, así como también, evaluar diferentes materiales refractarios factibles de utilizar en la etapa de fusión de concentrados cobre que pudieran aumentar la vida útil del horno.

Los materiales refractarios fueron sugeridos y suministrados por los principales proveedores mundiales de la industria no ferrosa. Estos materiales fueron testeados bajo condiciones relevantes para el área de fusión de concentrados en términos de temperatura, atmósfera y fases en las cuales se encuentran en contacto.

Las principales conclusiones de esta tesis son:

7.1 Mecanismos de desgaste del refractario actual

- La velocidad de desgaste del refractario puede alcanzar valores promedio cercanos a 0.02 cm/d y durante largos periodos, alcanzando valores altos del orden de 0.8 cm/d rápidamente debido al cambio en condiciones operacionales.
- Efectos térmicos provocados por los giros del reactor o efectos químicos provocados por la adición de materiales líquidos y/o sólidos por boca, tienen relevancia en la velocidad de desgaste del material refractario ubicado en la línea de soplado del CT.
- La contribución del desgaste refractario por la agitación de los líquidos en la zona de toberas del CT es minoritaria con respecto a los efectos térmicos y/o químicos producidos.
- Los refractarios de la línea de soplado más cercanos a la boca del CT experimentan un mayor efecto en la velocidad de desgaste que los refractarios cercanos a las culatas del reactor.

- Existe un gradiente positivo de PO_2 en la zona cercana a la pared del refractario, el cual permite oxidar la fase mata presente en el seno del reactor hasta una fase completamente oxidada en la zona de contacto con el ladrillo refractario.
- La alta PO_2 (10^{-5} a 10^{-4} atm) en la zona cercana a la pared puede ser causada por el tipo de soplado actual del CT, en el cual el aire de soplado enriquecido ($O_{2(g)}$ 40%v) genera burbujas de gran tamaño (40-60 cm aproximadamente), que ascienden a la superficie adosadas a la pared del reactor generando una zona de alto potencial de oxidación.
- El mecanismo químico por el cual se acontece la corrosión del refractario actual se inicia con la oxidación del metal blanco y el ataque de las fases oxidadas (preferentemente una fase con alto contenido de FeOx) al refractario. Esta fase avanza homogéneamente a través del disperso y la matriz del refractario.
- Una fase oxidada con alto contenido de Cu_2O se infiltra más allá de la fase de FeOx, preferentemente por la porosidad abierta del refractario y es la que causa mayor daño al tensionar la estructura original del refractario.
- La matriz constituyente del refractario es la fase que evidencia mayor ataque químico.
- El potencial de oxidación cercano a la pared del refractario es función del régimen de burbujeo del CT, es decir un régimen de burbujeo que aleje el jet de la zona cercana a la pared del reactor disminuirá la PO_2 en la zona de contacto líquido-refractario.
- A nivel macro, las grietas en el refractario son producto de tensiones en la estructura original del refractario, principalmente provocadas por la presencia de fases infiltradas las que altera sus propiedades físicas (coeficientes de dilatación) y que terminan por fracturar el refractario ante cambios de temperatura.

7.2 Materiales factibles de utilizar en el reactor Convertidor Teniente.

7.2.1 Refractarios MgO

- Los refractarios de alta magnesia se infiltran por el metal blanco intensivamente en forma intergranular a través de la matriz porosa.
- La fase sulfurada infiltrada no reaccionó con el disperso de MgO.
- Una matriz constituida principalmente por SIC, presenta una alta infiltración. En pruebas específicas con este material se observó un buen comportamiento al entrar en contacto con la fase mata, por lo que se infiere que el problema es principalmente por la porosidad aparente de la matriz refractaria.
- Este refractario no es recomendable para la zona de soplado del reactor debido a su alta infiltración.

7.2.2 Refractarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

- Los refractarios Al_2O_3 presentaron baja infiltración inter e intragranular.
- La infiltración de la fase oxidada ocurre a través de la matriz refractaria, principalmente por la porosidad abierta.
- El mecanismo de ataque químico en este refractario acontece mediante, 1) la oxidación de la mata en 2 fases, una rica en Cu y otra rica en Fe más cercana a la matriz refractaria, 2) reacción de la fase oxidada rica en Fe con el disperso y la matriz del refractario, 3) infiltración de una fase oxidada con alto contenido de Cu a través de la matriz del refractario.
- Estos ladrillos son recomendables para ser utilizados en la zona de soplado del Convertidor Teniente debido a que presentan una baja reactividad y penetración de las fases del reactor.
- La infiltración se ve detenida por el alto contenido de disperso y no por el gradiente de temperatura, el cual frena la reacción de la fase oxidada con los compuestos constituyentes de la matriz.
- Un inconveniente de estos ladrillos es el alto contenido de Cr_2O_3 , el cual constituye un riesgo ambiental y una restricción futura para su uso que en algunos países ya han comenzado a aplicar.
- La utilización de un refractario con disperso de Al_2O_3 es recomendable para refractarios a utilizar en la línea de soplado del CT.

7.2.3 Refractarios de SIC

- Estos refractarios presentaron nula o muy baja infiltración y reactividad al estar en contacto con la fase metal blanco.
- La infiltración acontece mediante la porosidad abierta del refractario.
- En contacto con la fase escoria presentan una alta reactividad y penetración intragranular e intergranular.
- Estos refractarios por su comportamiento son recomendables para la zona ubicada bajo la línea de toberas de soplado y en especial para el piso del horno.
- Ambientalmente estos refractarios son sustentables debido a que no poseen compuestos con el elemento Cr que pudiera ser causante de restricciones ambientales futuras.

7.2.4 Refractarios $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$

- El mecanismo de degradación química con el meta blanco es similar al observado en los ladrillos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, es decir, oxidación de la mata en dos fases, penetración y reacción de la fase oxidada rica en Fe con la matriz del refractario.

- En contacto con la fase escoria presentan una moderada reactividad y penetración intragranular e intergranular.
- Por su comportamiento químico, estos refractarios son recomendables para ser ubicados en zonas del reactor donde coexistan fases sulfuradas y oxidadas.
- Un contenido de Cr_2O_3 entre 24.8-25.3 % y una densidad aparente $>3310 \text{ Kg/m}^3$ disminuye la infiltración de la fase oxidada.
- Estos refractarios por su contenido de Cr, deberán ser sustituidos en el futuro, ya que no responderán a las exigencias ambientales.

8 RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS

Las líneas de este estudio se deben complementar estudiando el comportamiento del refractario en función de otras variables de proceso, tales como:

- Cambios en la composición de la escoria.
- Efecto de la temperatura en la infiltración y reactividad de las fases líquidas con el refractario.
- Cambios o modificación de las propiedades físicas del refractario, tales como la porosidad en un mismo material refractario o cambios en su módulo de ruptura entre otros.
- Efecto del uso de nano materiales que disminuyan la infiltración de las fases, ya sea reaccionando con las fases infiltradas o cambiando las propiedades del refractario.
- Efecto de la PO_2 en el comportamiento de la capa adherida al refractario.

Se debe generar o validar la información de los diagramas ternarios:

- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ a T:1300°C a PO_2 relevantes para el proceso de fusión
- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}_x$ a T:1300°C a PO_2 relevantes para el proceso de fusión
- $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{FeO}_x$ a T:1300°C a PO_2 relevantes para el proceso de fusión
- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}_x-\text{Cr}_2\text{O}_3$ a T:1300°C a PO_2 relevantes para el proceso de fusión

Por otro lado, y con el objeto de que los resultados obtenidos a nivel de laboratorio sean representativos del comportamiento industrial, se deberán modificar los procedimientos de pruebas de manera de simular el perfil térmico de las paredes del horno, el cual modifica el equilibrio de la fase oxidada con el refractario. Este tipo de simulación permitirá considerar los fenómenos de precipitación y formación de nuevas fases en función de la temperatura.

Se debe generar un protocolo de evaluación robusto y coherente en conjunto con Codelco para la selección de los refractarios a instalar en los hornos de la fundición.

9 BIBLIOGRAFIA

- Ag, R. H. I. and Ag, R. H. I. (2014) 'Corrosion At Rhi ' S Technology Center', pp. 267–273.
- Aza, A. H. de (2006) 'Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos', *Cerámica y Vidrio*, 101, p. 87.
- Bar, F. Y. and Tarassaff, P. (1971) 'Solubility of oxygen in copper mattes', *Canadian Metallurgical Quarterly*, 10(4), pp. 267–271. doi: 10.1179/cmqr.1971.10.4.267.
- Bazán, V. *et al.* (2012) 'Penetration and dissolution of refractory of magnetite-chrome by fayalite slag', *Dyna*, 173, pp. 48–55.
- Campos, Rolando; Torres, L. (1993) 'Caletones Smelter: Two decades of technological improvements', *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt*, 11(1), pp. 1441–1460.
- Chen, L. *et al.* (2016) 'Identification of magnesia-chromite refractory degradation mechanisms of secondary copper smelter linings', *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier Ltd, 36(8), pp. 2119–2132. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.036.
- Chen, M. *et al.* (2017) 'Application of SiC-Based refractories in copper industry', pp. 3–6.
- Cochilco (2018) 'Proyección de la producción de cobre en Chile 2018 – 2029', p. 43. Available at: <https://www.cochilco.cl/Mercado de Metales/Proyección de la producción esperada de cobre 2018 - 2029 Vfinal.pdf>.
- Conference, T. I. (2004) 'Selection Criteria of Refractories for Different Furnaces in Copper', (May), pp. 4–6.
- Correa, F. (2016) *Cobre: por qué se necesita una Política Nacional de Fundiciones*, CIPER. Available at: <https://ciperchile.cl/2016/04/12/cobre-por-que-se-necesita-una-politica-nacional-de-fundiciones/>.
- Crivits, T., Hayes, P. C. and Jak, E. (2015) 'Influence of MgO on the phase equilibria in the CuOx-FeOy-MgO-SiO2 system in equilibrium with copper alloy-Part I: Methodology and liquidus in the tridymite primary phase field', *International Journal of Materials Research*, 106(5), pp. 454–463. doi: 10.3139/146.111201.
- Evgueni Jak & Peter Hayes (2013) 'THERMODYNAMIC MODELLING OF THE Al2O3-CaOFeO-Fe2O3-PbO-SiO2-ZnO SYSTEM WITH ADDITION OF K AND NA WITH METALLURGICAL APPLICATIONS', 57, pp. 306–334. doi: 10.1016/j.jct.2012.09.002.
- Fukuyama, H., Donald, J. R. and Toguri, J. M. (1997) 'Wetting Behavior between Fayalite-Type Slags and Solid Magnesia', 36, pp. 2229–2236.
- Goni, C. *et al.* (2006) 'The mechanism of thermal spalling in the wear of the Pierce-Smith copper converter', *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1332), pp. 672–675. doi: 10.2109/jcersj.114.672.
- Goñi, C. (2004) *Desarrollo Y Aplicación De Modelos De Corrosión Refractaria para un convertidor Peirce - Smith*. Universidad de Concepción.
- González, C. A. R., Caley, W. F. and Drew, R. A. L. (2005) 'Penetration and dissolution of magnetite coatings by copper converter melts', *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(3),

pp. 313–322. doi: 10.1179/cm.2005.44.3.313.

González, C. A. R., Caley, W. F. and Drew, R. A. L. (2007) 'Copper matte penetration resistance of basic refractories', *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 38(2), pp. 167–174. doi: 10.1007/s11663-007-9031-8.

Gotot, K. and Lee, W. E. (1995) 'The "Direct Bond" in Magnesia Chromite and Magnesia Spinel Refractories', (193270), pp. 1753–1760.

Gregurek, D. *et al.* (2012) 'Innovative Magnesia-Chrome Fused Grain Material For Non-Ferrous Metals Refractory Applications', *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 251–260.

Gregurek, D. *et al.* (2017) 'The benefits and knowledge gained in refractory testing with slag and nickel matte', *The journal of the southern african institute of mining and metallurgy*, 117, pp. 829–838.

Guti, J. C. (2017) 'Mercado nacional : Se proyecta que consumo de acero se mantendrá este año en 2 , 7 millones de toneladas', pp. 5–8. Available at: <https://icha.cl/mercado-nacional-se-proyecta-que-consumo-de-acero-se-mantendra-este-ano-en-27-millones-de-toneladas/>.

Hidayat, T., Hayes, P. C. and Jak, E. (2012) 'Experimental study of ferrous calcium silicate slags: Phase equilibria at PO 2 between 10⁻⁵ atm and 10 atm', *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 43(1), pp. 14–26. doi: 10.1007/s11663-011-9569-3.

Hongxia, L. (2011) 'Development of the Refractory Industry in China with Restricts of Resource, Energy and Environment Factors', *refractories WORLDFORUM* 4, p. 31.

Inoriza, R. (2003) 'Introducción a los materiales refractarios', *Tecnica Industrial*. Available at: <https://es.scribd.com/document/417849384/a43-teoria-de-refractarios-pdf>.

Jahanshahi, S. *et al.* (1996) 'Effects of transition metals on the kinetics of slag-refractory interactions', *In: 2nd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies*, 7.(February).

Jessica Roberts (no date) 'No Title', *Ceramics & industry*. Available at: <https://www.ceramicindustry.com/articles/93851-raw-materials-for-refractories-the-global-situation-for-supply-and-demand>.

Jiang, Y., Chen, M., Feng, L., *et al.* (2018) 'High temperature reactions between Si₃N₄ bonded SiC materials and Cu, Cu₂O and matte', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 44(1), pp. 718–722. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.235.

Jiang, Y., Chen, M., Chen, J., *et al.* (2018) 'Interactions of MgO · Al₂O₃ spinel with Cu₂O and copper matte at high temperature', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., (April), pp. 0–1. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.009.

Kaiser, A., Sommer, B. and Woermann, E. (1992) 'The System CaO-"CaCr₂O₄"-CaAl₂O₄ in Air and under Mildly Reducing Conditions', *Journal of the American Ceramic Society*, 71.

Kaur, R. R. *et al.* (2011) 'Comparison of Ferrous Calcium Silicate Slag and Calcium Ferrite

- Slag Interactions with Magnesite-Chrome Refractories', 42(June), pp. 451–459. doi: 10.1007/s11663-011-9499-0.
- Keith, M. L. (1954) 'Phase Equilibria in the System MgO-Cr₂O₃-SiO₂', *Journal of the American Ceramic Society*, 37(10), pp. 490–496. doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13981.x.
- Kulkarni, T. M. B. and N. S. (2019) 'PREDICTING PHASE EQUILIBRIA OF SPINEL-FORMING CONSTITUENTS IN WASTE GLASS SYSTEMS', *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), pp. 1689–1699. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Leader, W. and Technology, R. (2015) 'RHI AG A World Leader in Refractories Technology', (November).
- Lee, W. E. and Zhang, S. (1999) 'Melt corrosion of oxide and oxide – carbon refractories', *International Materials Reviews*, 44(3), pp. 77–104.
- Lindwall, G. *et al.* (2015) 'Thermodynamic modeling of the aluminum-iron-oxygen system', *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. Elsevier, 51, pp. 178–192. doi: 10.1016/j.calphad.2015.09.004.
- Makipaa, M. and Taskinen, P. (no date) 'Refractory Wear in Copper Converters. I. Blister Copper Refractory Interactions'.
- Mäkipää, Martti Taskinen, P. (1980) 'Refractory Wear in Copper Converters: Part I .', *Sacandinavian Journal of Metallurgy*, 9(January), pp. 273–281.
- Malfliet, A., Lotfian, S., *et al.* (2014) 'Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review', *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier Ltd, 34(3), pp. 849–876. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005.
- Malfliet, A., Scheunis, L., *et al.* (2014) *Industrial Processes*. doi: 10.1016/B978-0-08-096988-6.00027-4.
- Mark Schlesinger Matthew King Kathryn Sole William Davenport (2011) *Extractive Metallurgy of Copper*.
- Maun, A. and Somiya, S. (1988) 'Phase Equilibria in the System Iron Oxide - Cr₂O₃ - SiO₂ in Air', *Journal of the American Ceramic Society*, 3(2), pp. 169–189. doi: 10.1063/1.1665834.
- Muan, A. (1957) 'Phase Equilibrium Relationships at Liquidus Temperatures in the System FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂', *Journal of the American Ceramic Society*, 40(12), pp. 420–431. doi: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12566.x.
- Muan, A. and Osborn, E. F. (1965) *Phase equilibria among oxides in steelmaking*.
- Nelson Palma (2019) *Análisis de alternativas en la mampostería refractario en proceso de fusión en baño para convertidores teniente*.
- Nightingale, S. A., Brooks, G. A. and Monaghan, B. J. (2005) 'Degradation of MgO Refractory in CaO-SiO₂ -MgO-FeOx and CaO-SiO₂ -Al₂O₃ -MgO-FeOx Slags Under Forced Convection', *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(August), pp. 453–461.

- Nikolic, S. *et al.* (2008) 'Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: Part II. Evaluation of experimental data and computer thermodynamic models', *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 39(2), pp. 189–199. doi: 10.1007/s11663-008-9131-0.
- Paranthaman, M., David, K. A. and Lindemer, T. B. (1997) 'Phase equilibria of the MgO-Cu₂O-CuO system', *Materials Research Bulletin*, 32(2), pp. 165–173. doi: 10.1016/S0025-5408(96)00184-5.
- Parra, R., Voytovych, R. and Eustathopoulos, N. (2007) 'Wetting of MgO by Cu₂S-FeS melts', *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 38(2), pp. 347–349. doi: 10.1007/s11663-007-9029-2.
- Perez, I. (2019) *Estudio físico-químico de los materiales usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre, Tesis.*
- Pérez, I., Moreno-Ventas, I. and Ríos, G. (2018) 'Post-mortem study of magnesia-chromite refractory used in Peirce-Smith Converter for copper-making process, supported by thermochemical calculations', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 44(12), pp. 13476–13486. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.168.
- Persistence Market Research (2018) *No Title, web.*
- Petkov, V. *et al.* (2007) 'Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag', *Journal of the European Ceramic Society*, 27(6), pp. 2433–2444. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.020.
- Petkov, V. (2007) *Degradation Mechanisms of Cooper Anode Furnace Refractory Linings.*
- Phillips, Bert, Somiya, Shigeyuki, Muan, A. (1961) 'Melting Relations of Magnesium Oxide - Iron Oxide Mixtures in Air', *Journal of the American Ceramic Society*, 44(4), pp. 167–169. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb13738.x.
- Phillips, B., Szmiya, S. and Muan, A. (1961) 'Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide', 207(April), pp. 167–169.
- Ramírez, J. P. (2019) *¿Cuál es la situación de las fundiciones en Chile?, MINERÍA CHILENA.* Available at: <https://www.mch.cl/reportajes/la-situacion-las-fundiciones-chile/>.
- RHI (2016) 'Ficha técnica RADEX 60S D', p. 2016.
- RHI (2017) 'RHI AG A World Leader in Refractories Technology', (September).
- RHI Magnesita (2019) *La fuerza motriz de la industria de refractarios.*
- Rigby, G. R. and Hamilton, B. (1961) 'A study of basic brick from copper anode furnaces', *Journal of the American Ceramic Society*, 44(5), pp. 2–6.
- Rosales, M. (2013) 'ON THE POSSIBILITY OF USING HIGH OXYGEN ENRICHMENT IN', *Copper 2013.*
- Routschka, G. and Wuthnow, H. (2012) *Handbook of Refractory Materials.*
- S. K. Misra and A. C. D. Chaklader (1963) 'The System Copper Oxide-Alumina', 88(October), p. 1963.

- San Martín, J. *et al.* (2006) 'Mathematical study of transport phenomena along a tuyere of the teniente converter', *Mathematical Problems in Engineering*, 2006, pp. 1–12. doi: 10.1155/MPE/2006/23754.
- Santander, N. (1979) 'Contribuciones Científicas y Tecnológicas'.
- Sarkar, R. (2017) *Refractory Technology Fundamentals and applications*.
- Schlesinger, M. E. (1996) 'Refractories for Copper Production', (February 2015), pp. 37–41. doi: 10.1080/08827509608914131.
- Slovikovskii, V. V. and Gulyaeva, A. V. (2015) 'Effect of Heating Unit Lining Warm-Up Regimes and Refractory Storage Duration on Refractory Lining Life', *Refractories and Industrial Ceramics*, 56(3), pp. 225–229. doi: 10.1007/s11148-015-9820-6.
- Smothers, U. and (1968) *The System MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ at 1300 °C in Air*.
- Sundström, A. W., Eksteen, J. J. and Georgalli, G. A. (2017) 'A review of the physical properties of base metal mattes', (December 2016).
- Taschler, T. (2004a) 'Refractory materials for the copper and lead industry', 2(May), pp. 4–6.
- Taschler, T. (2004b) 'Refractory materials for the copper and lead industry', in Taschler, T. (ed.), pp. 302–320.
- Vadász, P. and Medved, D. (2015) 'Corrosion of basic refractories in copper metallurgy', *Acta Metallurgica Slovaca*, 21(1), pp. 61–67. doi: 10.12776/ams.v21i1.557.
- W.J.M. van der Kemp, J.G. Blok, P.R. van der Linde, H.A.J. Oonk, A. S. (1994) 'Binary alkaline oxide mixture: Estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams', *Calphad*, 18(3), pp. 255–267.
- Westman, A. E. R. and Hugill, H. R. (1930) 'the Packing of Particles', *Journal of the American Ceramic Society*, 13(10), pp. 767–779. doi: 10.1111/j.1151-2916.1930.tb16222.x.
- Wu, P. *et al.* (1993) 'Prediction of the Thermodynamic Properties and phase Diagrams of silicate Systems - Evaluation of the FeO - MgO - SiO₂ System', *ISIJ International*, 33(1), pp. 26–35. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.26>.
- Yazawa, A. *et al.* (2001) *Liquidus Surface of Newly Defined " Ferrous Calcium Silicate Slag " and its Metallurgical Implications, High Temperature Materials and Processes*.
- Zhao, B., Jak, E. and Hayes, P. C. (1999) 'Effect of Al₂O₃ on liquidus temperatures of fayalite slags', *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 30(4), pp. 597–605. doi: 10.1007/s11663-999-0020-y.

Anexo A: SEM/EDS Refractarios sin y con uso

Anexo B: Procedimiento Pruebas Cinéticas y Estáticas

Anexo D: Características refractarios proveedores

Anexo E: Informe Codelcotech Desgaste Refractario CT

