



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

## **Estudio fisicoquímico de la interacción de materiales refractarios con cobre blíster**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

**BENJAMÍN ANDRÉS BOBADILLA LAUBRIE**  
**CONCEPCIÓN-CHILE**  
**2023**

Profesor Guía: Eugenia Araneda Hernández  
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

## Resumen

Los hornos empleados en la producción de cobre metálico están sometidos permanentemente a condiciones extremas, entre las que se incluyen altas temperaturas y materiales corrosivos como gases de combustión y fases fundidas. Como resultado, la mampostería refractaria que recubre el interior de estos hornos experimenta un desgaste y daño significativos. A lo largo de décadas, la industria pirometalúrgica del cobre ha mantenido una postura conservadora en cuanto al uso de materiales refractarios, optando mayormente por aquellos compuestos de magnesia-cromita. A pesar de su alta resistencia a la corrosión por escorias de diferentes basicidades, así como al choque térmico, estos materiales refractarios han presentado una baja resistencia a la infiltración de cobre blíster, siendo una de las principales causas de su desgaste.

Los convertidores Peirce Smith, basados en la inyección de oxígeno para eliminar el azufre de la mata, presentan una región adyacente a las toberas en contacto con el cobre blíster fundido durante un período prolongado de tiempo. Las nuevas tecnologías que se alinean con el enfoque de conversión continua se verán más expuestas a este fenómeno, puesto que mantienen una capa permanente de cobre blíster en la base del reactor. Para garantizar la continuidad de estos procesos, es imprescindible utilizar materiales refractarios que exhiban un mejor comportamiento que los de magnesia-cromita en el contacto con las fases fundidas.

En este estudio se llevaron a cabo ensayos de mojabilidad estáticos para examinar la interacción fisicoquímica de siete categorías de materiales refractarios comerciales en contacto con cobre blíster, tanto en atmósfera de nitrógeno inerte como en atmósfera oxidante. Los materiales refractarios fueron caracterizados mediante técnicas como Qemscan®, DRX y FRX, y se utilizó un equipo BET para determinar su porosidad. Además, se obtuvieron imágenes BEI mediante SEM-EDS de un corte transversal de los materiales refractarios ensayados para estudiar los mecanismos de infiltración e interacción con la fase fundida.

Los resultados se clasificaron según el tipo de mojabilidad de la fase sólida (refractario), por la fase fundida (cobre blíster fundido) bajo la influencia de la fase gaseosa (nitrógeno y aire atmosférico). Para explicar las interacciones químicas observadas en los ensayos, se llevó a cabo un análisis termodinámico de las fases en contacto mediante el uso de FactSage™. Además, en los casos correspondientes, se aplicó la teoría de penetración capilar para analizar la velocidad de infiltración.

Los resultados obtenidos demostraron que la presión parcial de oxígeno tuvo un efecto significativo sobre la mojabilidad e interacción de los materiales refractarios con el cobre blíster. El aumento en la presión parcial de oxígeno disminuyó el ángulo de contacto y generó escorias líquidas compuestas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y óxidos constituyentes del refractario.

El refractario magnesia-cromita, utilizado como referencia, fue rápidamente infiltrado en todos los ensayos y presentó los valores más altos de porosidad y área superficial específica entre los refractarios ensayados. Solo el refractario de alta magnesia no fue infiltrado ni reaccionó con la fase fundida en ambas condiciones, presentando además una menor área reactiva y una menor porosidad que el de referencia. Por lo tanto, este refractario presentó una mejor estabilidad en contacto con cobre blíster que el de magnesia-cromita.

Los materiales refractarios compuestos por alúmina y carburo de silicio no experimentaron degradación ni infiltración en una atmósfera neutra, pero sí en una atmósfera oxidante. Por otro lado, los refractarios que contenían zirconita presentaron un comportamiento variable, influenciado por su contenido de alúmina y magnesia. En concreto, el refractario con magnesia fue infiltrado en una atmósfera oxidante, mientras que el que contenía alúmina reaccionó con la fase fundida en ambas condiciones evaluadas.

En resumen, la metodología propuesta para evaluar el comportamiento de los materiales refractarios en contacto con la fase fundida resultó en un ensayo rápido, sencillo y de bajo costo para determinar la viabilidad del uso de un refractario en operación. No obstante, se debe tener especial cuidado al escalar los resultados a operaciones industriales, debiéndose estudiar todas las variables particulares de operación en servicio.

## Abstract

The furnaces used in copper production are subjected to extreme conditions, including high temperatures and corrosive materials such as combustion gases and molten phases. As a result, the refractory masonry that lines the interior of these furnaces undergoes significant wear and damage. For decades, the copper pyrometallurgical industry has maintained a conservative stance on the use of refractory materials, mostly opting for those made of magnesia-chromite compounds. Despite their high resistance to corrosion by slags of different basicity and good thermal shock resistance, these refractory materials have shown low resistance to blister copper infiltration, which is one of the leading causes of their wear.

Peirce Smith converters operate under oxygen-enriched air injection to remove sulfur from the matte. These furnaces have a region close to the tuyeres that comes into prolonged contact with blister copper. New technologies aligned with the continuous-copper conversion approach will be more exposed to this phenomenon, as they maintain a permanent layer of blister copper at the bottom of the reactor. To ensure the continuity of these processes, it is essential to use refractory materials that exhibit better behavior than magnesia-chromite in contact with molten phases.

In this study, static wettability tests were carried out to examine the physicochemical interaction of seven categories of commercial refractory materials in contact with blister copper, under inert and oxidizing atmosphere conditions. The refractory materials were characterized using techniques such as Qemscan®, XRD, and XRF, and a BET equipment was used to determine the porosity. Additionally, BEI images were obtained by SEM-EDS of a cross-section of the tested refractory materials to study the infiltration and interaction mechanisms with the molten phase.

The results were classified according to the type of wettability that occurred when the solid phase (refractory), liquid phase (molten blister copper), and gas phase (nitrogen or atmospheric air) coexisted. To explain the chemical interactions observed in the tests, a thermodynamic analysis of the systems was carried out using FactSage™. In addition, in the corresponding cases, the capillary penetration theory was applied to analyze the infiltration rate.

The results showed that the oxygen partial pressure had a significant effect on the wettability and interaction of the refractory materials with blister copper. Under higher oxygen partial pressure conditions, the contact angle decreased, generating molten slags containing  $\text{Cu}_2\text{O}$  and refractory constituent oxides.

The magnesia-chromite refractory, used as a reference, was rapidly infiltrated in all tests and presented the highest values of porosity and specific surface area among the tested refractories.

Only the high magnesia refractory was not infiltrated or reacted with the molten phase in both conditions, presenting a lower reactive area and lower porosity than the reference material. Therefore, this performed better in contact with blister copper than magnesia-chromite bricks.

Refractory materials composed of alumina and silicon carbide did not experience degradation or infiltration in a non-reactive atmosphere but did in an oxidizing atmosphere. On the other hand, refractories containing zirconia showed a variable behavior influenced by the content of alumina and magnesia. Specifically, the refractory with magnesia was infiltrated in an oxidizing atmosphere, while the one containing alumina reacted with the molten phase in both evaluated conditions.

In summary, the proposed methodology to evaluate the behavior of refractory materials in contact with the molten phase resulted in a fast, simple, and low-cost test to determine the feasibility of using an specific refractory for industrial operation. However, special care must be taken when scaling the results to industrial processes, and all operating variables must be studied in service.

# Agradecimientos

(En blanco)

# Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>V</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Índice de Tablas</b> .....	<b>XV</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo general</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2. Objetivos específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Antecedentes teóricos</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Mecanismos de desgaste de materiales refractarios</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. Fundamentos de mojabilidad e infiltración</b> .....	<b>6</b>
2.2.1. Mojabilidad no reactiva de materiales refractarios por metales líquidos .....	6
2.2.2. Infiltración de materiales refractarios por metales fundidos .....	10
2.2.3. Mojabilidad reactiva .....	15
2.2.4. Resumen del fenómeno de mojabilidad de materiales refractarios por fases fundidas	17
<b>2.3. Estudios acerca de materiales refractarios alternativos</b> .....	<b>20</b>
<b>3. Descripción experimental</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1. Ensayo de mojabilidad</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2. Diseño experimental</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3. Procedimiento experimental</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4. Caracterización de las muestras ensayadas</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5. Procesamiento de los datos</b> .....	<b>30</b>
<b>4. Resultados</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1. Caracterización de refractarios originales</b> .....	<b>33</b>
4.1.1. Refractario de magnesia-cromita .....	33
4.1.2. Refractario alta magnesia .....	35

4.1.3. Refractarios de alúmina-carburo de silicio .....	37
4.1.4. Refractarios con zirconita.....	41
4.1.5. Caracterización de la porosidad.....	44
<b>4.2. Ensayo de mojabilidad.....</b>	<b>47</b>
4.2.1. Refractario de magnesia-cromita .....	47
4.2.2. Refractario de alta magnesia .....	52
4.2.3. Refractarios alúmina-carburo de silicio .....	56
4.2.4. Refractarios con zirconita.....	63
<b>5. <i>Discusión</i> .....</b>	<b>73</b>
5.1. Efecto de la presión parcial de oxígeno.....	74
5.2. Infiltración de refractarios con mojabilidad no reactiva .....	76
5.3. Interacciones del cobre blíster con materiales refractarios .....	80
5.4. Comentarios finales de la metodología de evaluación propuesta .....	95
<b>6. <i>Conclusiones y recomendaciones</i> .....</b>	<b>96</b>
<b>7. <i>Referencias</i> .....</b>	<b>99</b>
<b>8. <i>Anexos</i> .....</b>	<b>106</b>
8.1. Fichas técnicas materiales ensayados.....	106
8.2. Resultados del ensayo BET .....	112
8.3. Evolución de cada ensayo .....	115
8.4. Filtrado de datos .....	116



## Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de la mojabilidad, en términos del ángulo de contacto de equilibrio en sistemas trifásicos: sólido (S), líquido (L) y vapor (V). (a) Vista macroscópica del contacto y (b) configuración microscópica de la interfase sólido - líquido, formada sobre el sustrato rugoso. [14] .....	8
Figura 2. Representación de la fijación de la triple línea durante la mojabilidad de una superficie rugosa. V: vapor; L: líquido; S: sólido; $\theta_w$ : ángulo de contacto observado; $\theta_Y$ : ángulo de contacto de equilibrio; $\delta$ : protuberancia con ángulo agudo [14].....	9
Figura 3. Representación esquemática de la aproximación ideal de la infiltración del poro único horizontal a una profundidad h respecto de la superficie de la masa fundida. [14] .....	11
Figura 4. Evolución del ángulo de contacto estimado por el modelo de control por producto de reacción [25].....	16
Figura 5. Evolución del proceso de mojabilidad disolutiva. [26] .....	17
Figura 6. Resumen del fenómeno de mojabilidad de materiales refractarios por metales fundidas. Ph: presión metalostática; Pc: presión capilar; $\rho$ : densidad del fundido; g: gravedad; h: altura del baño fundido; $\sigma$ : tensión superficial del fundido; $\theta$ : ángulo de contacto; r: radio de poro; l: distancia infiltrada; t: tiempo; $\eta$ : viscosidad del fundido; $\theta_0$ y $\theta_F$ : ángulo de contacto al inicio y final durante la formación de una capa de producto; VT: Volumen total infiltrado en el refractario; k': constante del modelo de infiltración; V0 y VF: volumen de la gota de fundido sobre el refractario al inicio y final del ensayo. ....	19
Figura 7. Evolución de la infiltración de cobre fundido, en términos del volumen de la muestra medido a partir de la silueta ( $V_s$ ) y porcentaje del volumen del cobre fundido infiltrado respecto de la muestra inicial ( $\%V_{inf}$ ), mediante el sessile drop test sobre refractarios de (a) alúmina-cromita y (b) magnesia-cromita. Adaptado de [20]. ....	20
Figura 8. Imágenes BEI de la interacción de espinelas de magnesia-alúmina con a) Cu blíster, b) mata de cobre y c) $Cu_2O$ [30]. ....	21
Figura 9. Imágenes BEI de la interacción de refractarios en base a carburo de silicio aglutinados con a) $Si_3N_4$ y b) $Al_2O_3-SiO_2$ , en contacto con mata, cobre y $Cu_2O$ [32]. ....	21
Figura 10. Microestructura de refractario magnesia espinela reforzada en la investigación de Guo et al., A) Luz reflejada, b) SEM [38]......	22
Figura 11. Sistema experimental para los ensayos de mojabilidad del sistema cobre blíster/refractario. a) Componentes del sistema sobre el portamuestras. b) Muestra ensayada de cobre blíster/refractario. c) Ejemplo de imágenes de la evolución de la silueta del cobre	

refractario/blíster durante el calentamiento. 1 y 2 cobre blíster, 3 sustrato refractario, 4 briqueta de alúmina de protección. ....	25
Figura 12. Microscopio de calentamiento EM01. 1 horno eléctrico de calentamiento (elementos de MoSi <sub>2</sub> ), 2 sistema de control del calentamiento, 3 entrada de gas para control de la atmósfera, 4 fuente de luz y control de intensidad, 5 cámara de alta resolución para grabación de contornos, 6 PC para el control del sistema y software para el procesamiento y análisis de las imágenes [40].	25
Figura 13. Gráfica del ciclo de calentamiento utilizado en los ensayos de mojabilidad. ....	28
Figura 14. Esquema de la posición correcta de la muestra sobre el sustrato [40]. ....	29
Figura 15. Representación esquemática del casquete esférico formado por el cobre blíster fundido sobre el sustrato sólido. ....	31
Figura 16. Imagen BEI del refractario original de magnesia-cromita, Mg-Cr. Mc-ef: magnesia-cromita electro fundida, Chr: cromita, Pc: periclasa. ....	34
Figura 17. Difractograma de rayos X del refractario magnesia-cromita. Pc: periclasa, Mc: Magnesia-cromita. ....	35
Figura 18. Imagen BEI del refractario original de alta magnesia. Pc: periclasa, Imp1: óxidos de Si, Ca y Al, Imp2: óxidos de Si y Ca. ....	36
Figura 19. Difractograma de rayos X del refractario de alta magnesia. Pc: periclasa, C: carbono (fase posible). ....	37
Figura 20. Izquierda: Imagen BEI del refractario original Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1. Mu: mullita, SiC: carburo de silicio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : alúmina. Derecha: Imagen de microscopía óptica de la misma sección del refractario. ....	38
Figura 21. Difractogramas de rayos X de los refractarios A: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1 y B: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2. □: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ◇: Mullita (Al <sub>4.8</sub> O <sub>9.6</sub> Si <sub>1.2</sub> ), ●: SiC. ....	39
Figura 22. Izquierda: Imagen BEI del refractario original Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : alúmina, SiC: carburo de silicio, Al-Ca: alúmina con impurezas de calcio, Zr-Ti: zirconita con impurezas de titanio. Derecha: Imagen microscópica de la misma posición de la imagen BEI izquierda. ....	40
Figura 23. Diagramas de predominancia del sistema Al-Si-O-C a diferentes temperaturas: (a) 1000 °C, (b) 1400 °C. [48]. ....	41
Figura 24. Imagen BEI del refractario original Al-Zr. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Si-Al-O: fase de sílice con alúmina, Zr-Si-O: zirconita con impurezas de sílice. ....	42
Figura 25. Difractogramas de rayos X de los refractarios con zirconita. A: Refractario Al-Zr. □: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ◇: Mullita (Al <sub>4.8</sub> O <sub>9.6</sub> Si <sub>1.2</sub> ), ▲: [(Zr,Si)O <sub>4</sub> ], ●: SiO <sub>2</sub> . B: Refractario Mg-Zr. ◇: MgO ▲: ZrO <sub>2</sub> . ....	43
Figura 26. Imagen BEI del refractario original Mg-Zr. MgO: magnesita, Mg-Si-O: fase compuesta de magnesia y sílice, Mg-Zr-O: zirconita con impurezas de magnesita. ....	44

Figura 27. Resumen resultados de porosidad y área superficial. Barras expresan el porcentaje del valor máximo de su categoría.....	46
Figura 28. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario magnesia-cromita en condiciones neutra y oxidante. Izquierda: Evolución del volumen infiltrado. Derecha: Evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.....	48
Figura 29. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario magnesia-cromita ensayado bajo condiciones neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.....	48
Figura 30. Silueta del cobre blíster fundido sobre el refractario MgO – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante el ensayo de mojabilidad ensayado bajo condición de atmósfera neutra, en la cual se aprecia el desplazamiento axial de la gota fundida.....	49
Figura 31. Imagen BEI del refractario de magnesia-cromita posterior al ensayo de mojabilidad bajo atmósfera neutra. Cu: cobre blíster, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclasa, Chr: cromita. ....	50
Figura 32. Ampliación A de la imagen BEI de la Figura 31 (refractario MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ensayado bajo atmósfera neutra). Cu(Fe-Cr): fase de cobre blíster con hierro y cromo, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclasa, Chr: cromita. ....	51
Figura 33. Imagen BEI del refractario de magnesia-cromita posterior al ensayo de mojabilidad bajo atmósfera oxidante. Cu: cobre blíster, Cu(Fe-Cr): cobre blíster con hierro y cromo, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclasa, Chr: cromita.....	52
Figura 34. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de alta magnesia bajo condiciones neutras y oxidantes. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.....	53
Figura 35. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de alta magnesia bajo condiciones neutras y oxidantes. Imagen superior: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imagen inferior: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos. ....	54
Figura 36. Imagen BEI del refractario de alta magnesia posterior al ensayo de mojabilidad bajo condición neutra. Cu: cobre, Pc: periclasa, Imp: impurezas. ....	55
Figura 37. Imagen BEI del refractario de alta magnesia posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Cu: cobre blíster, Pc: periclasa. ....	55
Figura 38. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1 en condiciones neutra y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho. ....	57

Figura 39. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de $Al_2O_3-SiC$ en condiciones neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos. ....	57
Figura 40. Imagen BEI del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 1 posterior al ensayo de mojabilidad en condiciones neutras. SiC: carburo de silicio, Cu: cobre, Cu (Si-O): fase de cobre con silicio y oxígeno, Cu (Al-Si-O): fase de cobre con aluminio, silicio y oxígeno.....	59
Figura 41. Imagen BEI del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 1 posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Cu (3%O): cobre blíster, Mu: mullita, $Al_2O_3$ : alúmina, Cu-O-Si-Al: fase de cobre, oxígeno, silicio y aluminio, Cu (inf): cobre infiltrado en el refractario. ....	59
Figura 42. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 2 en ambiente neutro y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.....	61
Figura 43. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 2 en ambiente neutro y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos. ....	61
Figura 44. Imagen BEI del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 2 posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente neutro. SiC: carburo de silicio, $Al_2O_3$ : alúmina, Zr-Ti: zirconita con titanio, Al-Ca: alúmina con calcio, Cu (Si): cobre con bajo contenido de silicio. ....	62
Figura 45. Imagen BEI del refractario de $Al_2O_3-SiC$ 2 posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. SiC: carburo de silicio, $Al_2O_3$ : alúmina, Zr-Ti: zirconita con titanio, Cu-Al-Si: fase de cobre, aluminio, silicio y oxígeno, Cu (Si): cobre con bajo contenido de silicio. ....	63
Figura 46. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.....	64
Figura 47. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos.....	65
Figura 48. Imagen BEI del refractario de Al-Zr posterior al ensayo de mojabilidad bajo condiciones de atmósfera neutra. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Zr-Si-O: zirconita con sílice, Cu (inf): cobre infiltrado, puntos 1 a 3: granos de Si-Al-O, puntos 4 a 6: granos de Al-Si-O.....	66
Figura 49. Evolución del área de la silueta de cobre blíster sobre el refractario de Al-Zr durante el ensayo de mojabilidad en atmósfera oxidante.....	68

Figura 50. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr en condiciones oxidantes. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.....	68
Figura 51. Imagen BEI del refractario de Al-Zr posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Zr-Si-O: zirconita con sílice, Cu-Si-Al-O: fase de cobre, silicio, aluminio y oxígeno, Cu(Al-Si): fase de cobre con aluminio y silicio. ....	69
Figura 52. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario Mg-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.....	70
Figura 53. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Mg-Zr con bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.....	70
Figura 54. Imágenes BEI del refractario de Mg-Zr posterior al ensayo de mojabilidad bajo condiciones de atmósfera neutra. MgO: magnesita, Mg-Zr-O: zirconita con magnesita. ....	71
Figura 55. Imagen BEI del refractario de Mg-Zr posterior al ensayo de mojabilidad en condiciones de atmósfera oxidante. MgO: magnesita, Mg-Zr-O: zirconita con magnesita, Cu: cobre, Cu (O Zr): fase de cobre con oxígeno y zirconio. ....	72
Figura 56. Adsorción de agrupaciones de oxígeno-metal en la interfase metal-vapor y metal-óxido según el modelo de Naidich [58]. ....	76
Figura 57. Comparación entre los datos experimentales de la evolución del volumen infiltrado con los resultados predichos por el modelo de Washburn. R <sup>2</sup> : Coeficiente de determinación. ....	78
Figura 58. Distribución de volúmenes de macroporos de los refractarios Mg-Zr (porosidad 0.037 cm <sup>3</sup> /g) y MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (porosidad 0.015 cm <sup>3</sup> /g), obtenidos mediante análisis BET. ....	79
Figura 59. Comparación entre los valores ajustados y estimados de la constante cinética de infiltración, k'. ....	79
Figura 60. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en contacto con cobre blíster a 1250 °C obtenido mediante FactSage <sup>TM</sup> . ....	83
Figura 61. Diagramas de estabilidad de fases para la cromita (izquierda) y hematita (derecha) en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de presión parcial de oxígeno obtenidos mediante FactSage <sup>TM</sup> . ....	84
Figura 62. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Alta MgO en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage <sup>TM</sup> . ....	85

Figura 63. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1 en contacto con cobre blíster a 1250 °C a diferentes valores de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	87
Figura 64. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2 en contacto con cobre blíster a 1250 °C para distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	89
Figura 65. Diagrama de estabilidad de fases para el SiC en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	90
Figura 66. Diagrama de estabilidad de estabilidad de fases para el refractario Al-Zr en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	92
Figura 67. Diagrama de estabilidad de fases para la alúmina (izquierda) y Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (derecha) en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno realizado mediante FactSage™. .....	92
Figura 68. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Mg-Zr en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	94
Figura 69. Diagrama de estabilidad de fases para la magnesia (izquierda) y el ZrO <sub>2</sub> (derecha) en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™. .....	95
Figura 70. Ficha técnica del refractario Radex 60 SD / MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	106
Figura 71. Ficha técnica del refractario Cuprumax 85 / Alta MgO. .....	107
Figura 72. Ficha técnica del refractario Carbosic 33 SC P/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC - 1. .....	108
Figura 73. Ficha técnica del refractario Carbosic 32 A / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC - 2. .....	109
Figura 74. Ficha técnica del refractario Carbodry 50/5 6 Zr / Al-Zr. ....	110
Figura 75. Ficha técnica del refractario TRL Magzir-15 / Mg-Zr. ....	111
Figura 76. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	112
Figura 77. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Alta MgO. .....	112
Figura 78. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1. ....	113
Figura 79. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2. ....	113
Figura 80. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Al-Zr. .	113

Figura 81. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Mg-Zr.	114
Figura 82. Distribución del volumen de microporos por método HK para todos los refractarios ensayados.....	114
Figura 83. Distribución del volumen de mesoporos por método DFT para todos los refractarios ensayados.....	115
Figura 84. Distribución del volumen de mesoporos por método BJH para todos los refractarios ensayados.....	115

## Índice de Tablas

Tabla 1. Datos experimentales reportados en la literatura especializada del ángulo de contacto entre componentes puros de los materiales refractarios con cobre fundido.....	11
Tabla 2. Composición química de ladrillos refractarios comerciales ensayados (información proporcionada por proveedores). .....	27
Tabla 3. Diseño experimental de los ensayos de mojabilidad.....	28
Tabla 4. Análisis SEM-EDS de las fases mayoritarias del refractario original mostrado en la Figura 16. (composición química en porcentaje en peso).....	34
Tabla 5. Análisis mediante SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 18, (unidades en porcentaje en peso).....	36
Tabla 6. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 20 (unidades en porcentaje en peso). Mu*: mullita de la sección A ampliada. ....	38
Tabla 7. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 24 (unidades en porcentaje en peso).....	42
Tabla 8. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 26 (unidades en porcentaje en peso).....	44
Tabla 9. Contenido de cobre al interior de los granos del refractario de magnesia-cromita en condiciones oxidantes y neutras. Chr: cromita, Pc: periclasa y Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida.....	50
Tabla 10. Composición química de los puntos 1 a 6 indicados en la Figura 48 del refractario de Al-Zr ensayado bajo condiciones de atmósfera neutra. ....	66
Tabla 11. Resumen de resultados sobre la interacción de los materiales refractarios ensayados con cobre blíster bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante.....	74
Tabla 12. Composición mineralógica promedio de los materiales refractarios simulados.....	82
Tabla 13. Resultados del análisis BET de los materiales refractarios estudiados.....	112



# Nomenclatura

## Símbolos en mayúscula

$\%V(t)_{\text{infiltrado}}$	Porcentaje del volumen de cobre blíster infiltrado respecto del volumen inicial	%
L	Fase líquida	
P	Producto de reacción	
$P_c$	Presión capilar	$N/m^2$
$P_h$	Presión hidrostática o metalostática	$N/m^2$
R	Constante de los gases ideales	$\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
S	Fase sólida	
T	Temperatura	K
V	Fase vapor	
$V(t)$	Volumen del fundido sobre el refractario	$m^3$
$V_{\text{inicial}}$	Volumen inicial del fundido sobre el refractario	$m^3$
$V_0$	Volumen inicial de la gota de fundido sobre el refractario	$m^3$
$V_F$	Volumen final de la gota de fundido sobre el refractario	$m^3$
$V_p$	Volumen de un poro	$m^3$
$V_T$	Volumen total	$m^3$
$W_a$	Trabajo de adhesión	$N/m^2$
$W_c$	Trabajo de cohesión	$N/m^2$

## Símbolos en minúscula

$a_i$	Actividad de la especie i	[-]
$f_\alpha$	Fracción volumétrica de partículas alfa en un solido	[-]

$f_{\beta}$	Fracción volumétrica de partículas beta en un solido	[-]
$f_p$	Fracción volumétrica de poros	[-]
$g$	Constante de gravedad	m/s <sup>2</sup>
$h$	Altura del baño	m
$k$	Constante del modelo de Washburn	$m^{5/2} \cdot \frac{kg^{1/2}}{s}$
$k'$	Constante cinética del modelo de Washburn utilizada en este trabajo	m <sup>5/2</sup>
$l$	Largo de poros	m
$n$	Numero de poros	[-]
$p_i$	Presión parcial de la especie i	[-]
$p_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno	[-]
$r$	Radio de poro	μm
$s_r$	Razón del área real respecto del área del plano	[-]
$t$	Tiempo	s
$t_{\theta_0}$	Tiempo necesario para formar el ángulo de contacto inicial	s
$t_{\theta_F}$	Tiempo necesario para formar el ángulo de contacto final	s

### Símbolos griegos

$\Delta G$	Cambio de la energía libre de Gibbs	kJ
$\Delta G^0$	Cambio de la energía libre de Gibbs de formación	kJ
$\Delta G_r$	Cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción	kJ
$\Delta G^s$	Cambio de la energía libre de Gibbs de formación para una fase superficial	kJ
$\Delta G_w$	Cambio de la energía libre de Gibbs de mojabilidad	kJ
$\Delta P$	Cambio en presión externa	N/m <sup>2</sup>

$\epsilon$	Coeficiente de deslizamiento	m
H	Viscosidad dinámica	kg/m·s
$\delta$	Ángulo de pico agudo	°
$\pi$	Constante pi	[-]
$\rho$	Densidad de la fase líquida	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Energía superficial del sistema líquido vapor o tensión superficial de un líquido puro	N/m
$\sigma_{sl}$	Energía superficial del sistema sólido líquido	N/m
$\sigma_{sv}$	Energía superficial del sistema sólido vapor	N/m
$\theta_0$	Ángulo de contacto inicial de un sistema	°
$\theta_{ap}$	Ángulo de contacto aparente	°
$\theta_{de}$	Ángulo de contacto derecho	°
$\theta_F$	Ángulo de contacto final de un sistema	°
$\theta_{iz}$	Ángulo de contacto izquierdo	°
$\theta_w$	Ángulo de contacto observado	°
$\theta_Y$	Ángulo de contacto de equilibrio	°

### Siglas

Pc	Periclasa	
Chr	Cromita	
Mc-ef	Magnesio cromita electrofundida	
Mu	Mullita	
SSA	Área superficial específica interna del refractario	m <sup>2</sup>

# 1. Introducción

La ruta pirometalúrgica tradicional para la producción de cobre metálico comprende cuatro procesos unitarios principales que son la fusión, la conversión, el refinado y el tratamiento de escorias. Todos tienen lugar a temperaturas superiores a 1200 °C en hornos cuya mampostería refractaria está constituida esencialmente por una mezcla de óxidos de magnesio y cromo ( $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), conocidos como ladrillos refractarios.

Los hornos empleados en los procesos pirometalúrgicos para la producción primaria de cobre (hornos tipo flash, Teniente y reactor Noranda), y para el procesamiento de materiales intermedios como el eje, cobre blíster y cobre anódico (convertidores y hornos de refinado) utilizan ladrillos de magnesia-cromo con distintos tipos de liga. Estas pueden ser liga directa de alta pureza, ligas con alto contenido de cromo, ligas de silicato, entre otras. La elección del tipo y calidad del ligante, junto con la selección del grano de los ladrillos, se orienta hacia la fabricación de materiales refractarios que presenten una alta resistencia a cambios abruptos de temperatura, así como una elevada resistencia a la infiltración y degradación al interactuar con escorias y metales líquidos [1].

La mampostería refractaria de estos reactores generalmente presenta un periodo de vida útil que varía desde los tres meses. Luego de este período, se procede a realizar labores de mantenimiento para inspeccionarlo, lo cual puede implicar revestir secciones específicas del reactor o incluso un recambio completo de la mampostería refractaria. Por ejemplo, la mantención mayor de un horno flash podría requerir hasta 120 días, mientras que el reemplazo de la mampostería en un convertidor podría llevar aproximadamente la mitad de ese tiempo. Estos períodos sin producción van en desmedro del negocio de la fundición, por lo que es necesario prolongar la vida útil de la estructura de los hornos.

Predecir la degradación de un material refractario es del todo complejo debido a que el deterioro de estos materiales se produce por una combinación de mecanismos que incluyen interacciones de tipo química, electroquímica y física en conjunto con fenómenos de infiltración y mojabilidad. A esto se le suma el hecho de que estos materiales poseen una composición y estructura de poros heterogéneas.

La mojabilidad e infiltración de los materiales refractarios por las fases fundidas presentes en el baño de los hornos metalúrgicos pueden considerarse como las primeras etapas dentro del ciclo de degradación que presentan estos materiales en operación. Aunque estos mecanismos en sustratos porosos son bien conocidos y se comprende que tanto el ángulo de contacto del sistema fundido/refractario como la porosidad de este último son parámetros fundamentales de la infiltración

[2], debido a su complejidad no han sido ampliamente estudiados en lo que respecta a la pirometalurgia del cobre.

El desgaste de los ladrillos refractarios debido a la infiltración de cobre blíster fundido deriva principalmente de dos causas intrincadamente relacionadas. En primer lugar, induce un aumento en la conductividad térmica del ladrillo refractario, y por lo cual, se establecen temperaturas más elevadas en su interior. Este fenómeno puede generar tensiones termo-mecánicas debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre las fases fundidas y el material refractario, lo que a su vez debilita la integridad de la estructura refractaria. Además, el aumento de temperatura puede acentuar reacciones corrosivas, acelerando la degradación de los refractarios. Por lo tanto, evitar la infiltración emerge como un factor crítico para mantener una estructura resistente y prolongar eficazmente el período de vida útil de los reactores. [3] [4] [5] [6]

En los hornos de tipo Peirce Smith, que utilizan la inyección de oxígeno para eliminar el azufre y el hierro contenido originalmente en la mata, se establece eventualmente una región cercana a las toberas en contacto con blíster por un período de tiempo muy prolongado. Las nuevas tecnologías que siguen el camino de la conversión continua tendrán una mayor exposición a este efecto, pues su operación se basa en la existencia de una capa permanente de cobre blíster en la base del reactor. Con el fin de dar continuidad a estos procesos, es necesario utilizar materiales refractarios con un mejor comportamiento que los tradicionales de  $MgO-Cr_2O_3$  cuando se encuentran en contacto con las fases fundidas, pese a que la industria del cobre ha sido muy conservadora para su reemplazo.

En este sentido, una necesidad inherente comienza en los métodos de selección de materiales, dado que el ensayo directo en operación requiere asumir riesgos importantes al probar nuevas alternativas. Las metodologías de laboratorio actuales consideran ensayos estáticos y dinámicos, y evalúan principalmente la degradación química de los materiales refractarios. Sin embargo, en la mayoría de los estudios que emplean este tipo de ensayos omiten aspectos fisicoquímicos como la mojabilidad, fundamentales para comprender los mecanismos de degradación de estos materiales en servicio.

En este trabajo de tesis se ha evaluado la interacción de distintas familias de materiales refractarios mediante una prueba de laboratorio conocida como ensayo de mojabilidad. Este ensayo entrega información acerca de parámetros fisicoquímicos que gobiernan la interacción entre un metal fundido y un sustrato refractario, bajo una atmósfera determinada, es decir, bajo condiciones neutra, oxidante o reductora. El ensayo es complementado con un análisis termodinámico riguroso para evaluar las interacciones químicas con la fase fundida. La ventaja de este método es que permite

agilizar el proceso de selección de materiales refractarios según los requerimientos específicos de operación.

Con base en esta motivación para efectuar este trabajo de investigación se plantearon los siguientes objetivos.

### **1.1. Objetivo general**

Evaluar la interacción fisicoquímica de diferentes familias de materiales refractarios en contacto con cobre blíster para identificar potenciales alternativas de reemplazo a los actualmente empleados en la pirometalurgia del cobre.

### **1.2. Objetivos específicos**

Para lograr el objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar y ejecutar ensayos de mojabilidad controlando las variables que influyen en la precisión de los resultados de la medición del ángulo de contacto entre el refractario y la fase fundida.
- Diseñar una metodología de análisis que permita evaluar de manera comparativa el comportamiento de materiales refractarios en contacto con cobre blíster fundido.
- Emplear modelos de infiltración de fases fundidas para contribuir al entendimiento de los mecanismos de degradación de materiales refractarios.
- Realizar simulaciones termodinámicas para explicar las interacciones fisicoquímicas identificadas en las pruebas a nivel de laboratorio.

## **2. Antecedentes teóricos**

Los materiales refractarios son capaces de resistir altas temperaturas manteniendo su estabilidad volumétrica, junto con los gradientes térmicos, las tensiones mecánicas y químicas durante un determinado periodo de tiempo. Según la norma ISO R836 [7], pueden definirse como aquellos materiales cerámicos que poseen refractariedad a temperaturas superiores a 1500 °C.

Desde el punto de vista microestructural, los materiales refractarios son sólidos policristalinos (con cierta proporción de amorfos), polifásicos con multicomponentes que además presentan defectos como poros, cavidades, granos, fisuras, etc. En cuanto a su composición química, son óxidos inorgánicos en combinación con carbono y subproductos del carbono.

Los materiales refractarios deben utilizarse en todos los procesos fisicoquímicos realizados a temperaturas superiores a 500 °C, en los cuales, el uso de aleaciones metálicas resulta poco conveniente para los equipos asociados. Por esta razón, los materiales refractarios se utilizan para construir los más variados tipos de reactores, equipos de transporte o equipos de transferencia de metales fundidos, donde la industria pesada (siderurgia, metalurgia no ferrosa, cerámica, producción de vidrio y cemento) es muy exigente en este tipo de materiales. Por lo tanto, cualquier innovación o mejora en sus características y propiedades se traduce en un aumento del ciclo de vida de estos materiales, lo que contribuye significativamente a la reducción de la generación de este tipo de residuos en la industria, al mismo tiempo que asegura una mayor continuidad en los procesos.

### **2.1. Mecanismos de desgaste de materiales refractarios**

El desgaste de los materiales refractarios en la producción pirometalúrgica de cobre metálico se genera por el efecto combinado de diferentes causas. Entre estas, es posible que algunas predominen sobre otras, afectando de manera continua o intermitente durante el proceso. Todas estas causas deben ser necesariamente consideradas durante las actividades de diseño y selección de nuevos materiales. En este sentido, se han realizado diversos estudios para comprender el desgaste de los materiales refractarios durante la producción de cobre [8].

Las causas de desgaste se pueden dividir en tres importantes grupos de acuerdo con el origen que lo genera, siendo los que corresponden a aspectos químicos, térmicos y mecánicos los que pueden explicar en su mayoría el desgaste de los materiales refractarios. El desgaste químico se relaciona con transformaciones químicas de los componentes del refractario durante el uso, siendo potenciado por efectos físicos. Entre estos últimos se encuentran la infiltración por fases fundidas, la difusión del SO<sub>2</sub> (que puede oxidarse a SO<sub>3</sub>), efectos redox o condiciones altamente reductoras o incluso por la hidratación de los ladrillos magnesianos con granos de periclasa.

El deterioro por efectos térmicos está relacionado con procesos térmicamente activados y corresponde a los daños generados en los refractarios cuando se someten continuamente a altas temperaturas y a ciclos continuos e inadecuados de calentamiento/enfriamiento durante su uso. Por ejemplo, la temperatura de funcionamiento durante el proceso de conversión tiene un efecto importante sobre el desgaste continuo del material refractario debido a su interacción con el baño fundido. El aumento de la temperatura puede llevar a la reducción de la viscosidad del baño y a una alta difusividad térmica, lo cual suele implicar un alto índice de desgaste. Además, someter a los refractarios a ciclos térmicos que implican procesos de enfriamiento o calentamiento rápidos genera tensiones que provocan grietas en estos materiales.

Por último, es importante destacar los efectos mecánicos que originan la degradación de los refractarios por causas físicas como el impacto, la erosión, la abrasión o las tensiones mecánicas. Estos se producen principalmente por el movimiento del material al interior del horno o por la expansión de los ladrillos refractarios.

En cuanto al desgaste producido por el cobre blíster, Barthel [4] analizó distintos materiales refractarios de cromo - magnesia, determinando que la infiltración es una de las principales causas de desgaste. Este fenómeno es estrictamente físico que se presenta ante fuerzas capilares que promueven la infiltración.

La infiltración se relaciona estrechamente con la mojabilidad de la masa fundida sobre los diferentes cristales de óxido, que puede favorecer o inhibir el grado de infiltración para un tamaño determinado de cavidades interconectadas. Los mismos autores reportan la presencia de cobre metálico alojado en cavidades o poros del material y sugieren que el cobre oxidado, establecido como principal responsable del ataque químico, debe formar soluciones sólidas con la periclasa y en menor grado con la cromita.

La infiltración se origina mediante la penetración del cobre metálico o blíster, óxidos e incluso gases, así como por la generación de otros compuestos derivados de sus reacciones con el material refractario. En términos generales, los ladrillos con baja porosidad son capaces de limitar la infiltración de los materiales fundidos, lo que resulta en una mayor resistencia ante este fenómeno. Por otro lado, cuanto menor sea la viscosidad del fundido, mayor será el grado de infiltración al seno del refractario debido a su mayor fluidez.

Existen dos principales mecanismos de desgaste del refractario producto de la infiltración de cobre blíster. En primer lugar, el cobre blíster aumenta la conductividad térmica de los ladrillos infiltrados permitiendo que se establezcan altas temperaturas en su interior. Estas temperaturas elevadas pueden inducir tensiones termo-mecánicas debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica



entre las fases infiltradas y la matriz refractaria. Este fenómeno puede ocasionar microgrietas y fracturas, debilitando la estructura refractaria y reduciendo su vida útil.

Además, el aumento de la temperatura de la mampostería refractaria infiltrada puede afectar las reacciones corrosivas en su interior, ya sea potenciando reacciones químicas entre las fases fundidas y el material refractario o incluso modificando la estabilidad de algunas fases. Esto puede acelerar los procesos corrosivos, causando la degradación prematura de los ladrillos refractarios.

Por último, el cobre blíster que se infiltra en los poros de los ladrillos puede incluso oxidarse cuando se exponen a altas presiones parciales de oxígeno, transformándose en cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y tenorita ( $\text{CuO}$ ). La formación de tenorita genera una expansión volumétrica del 75%, provocando una dilatación en el refractario entre el 5 y el 8%. Este efecto conduce a una desintegración de la microestructura del ladrillo, a la formación de grietas y a una pérdida de resistencia mecánica, además de una disminución importante de la resistencia a los choques térmicos o a los cambios bruscos de temperatura.

En esta investigación se analizan mecanismos fisicoquímicos, y de manera específica los que se asocian a la infiltración y mojabilidad de la fase fundida, que representan una de las causas más significativas al inicio del ciclo de desgaste, contemplando las interacciones químicas que contribuyen a la degradación. Otros efectos, como los térmicos o mecánicos, pueden ser adecuadamente estudiados mediante diversas pruebas como las de desgaste dinámico, pero están fuera del alcance de este trabajo de investigación.

## **2.2. Fundamentos de mojabilidad e infiltración**

Los fenómenos de mojabilidad e infiltración de refractarios por metales fundidos se basan en la interacción del sistema fundido - refractario y la energía superficial e interfacial del sistema, lo que determina el comportamiento fisicoquímico de los materiales refractarios en contacto con fases fundidas. La mojabilidad de materiales refractarios por metales fundidos puede ser reactiva o no reactiva, lo que determina también las interacciones entre los materiales base del refractario con el fundido.

### **2.2.1. Mojabilidad no reactiva de materiales refractarios por metales líquidos**

Para mejorar la comprensión del concepto de energía superficial [9], considere un sistema líquido de sección transversal unitaria en contacto con una fase vapor.

Dentro del líquido, las moléculas experimentan fuerzas atractivas por parte de sus moléculas vecinas. Cuando se forma una interfaz interna entre el líquido y el gas, las moléculas de la nueva superficie pierden la mitad de sus vecinas. Esto provoca una tendencia a minimizar el área superficial

debido a la atracción neta que actúa hacia el interior de la superficie. La cantidad de trabajo necesaria para reducir el área superficial se conoce como energía superficial del líquido  $\sigma$  y depende de las atracciones entre las moléculas del líquido. Esta energía se denomina también como la energía superficial en el sistema líquido-vapor [10], y para un líquido puro esta cantidad corresponde a la tensión superficial del líquido [11].

Por otro lado, cuando se tiene un sólido y un líquido en contacto, el cambio de la energía libre asociado a la separación de la interfase y como consecuencia la formación de dos nuevas superficies se conoce como energía de adhesión,  $W_a$ . La energía o trabajo de adhesión fue definida por Dupré [12] según la ecuación (1), donde  $\sigma_{SV}$  y  $\sigma_{SL}$  son las energías superficiales del sistema sólido/vapor y sólido/líquido, respectivamente. La magnitud de esta energía se refiere a la intensidad de las interacciones entre los átomos superficiales del líquido y el sólido en la interfase.

$$W_a = \sigma_{SV} + \sigma - \sigma_{SL} \quad (1)$$

Ahora, considérese el caso de un líquido no reactivo sobre un sólido plano, perfectamente liso y químicamente homogéneo, en presencia de una fase de vapor, donde el líquido no cubre completamente el sólido como se representa en la Figura 1a. En esta situación, la superficie del líquido interactúa con la superficie del sólido formando un ángulo de contacto,  $\theta$ , denominado ángulo de contacto. La ecuación clásica de Young [13] relaciona el ángulo de contacto de equilibrio,  $\theta_Y$ , con las energías superficiales, con lo cual se define el comportamiento de mojabilidad del líquido sobre el sólido en esta situación específica, según la ecuación (2).

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma} \quad (2)$$

Al combinar las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la ecuación de Young-Dupré, descrita en la ecuación (3). Esta última ecuación establece que el ángulo de contacto es el resultado de la competencia de dos fuerzas, la fuerza de adhesión del líquido sobre el sólido que induce la mojabilidad, es decir, que el líquido se extienda sobre el sólido, y la fuerza de cohesión del líquido que actúa en sentido contrario. Así, el ángulo de contacto es una representación del nivel de interacción superficial que existe entre los átomos de la interfase sólido – líquido, donde el tipo de enlace es un factor relevante, por lo que estará influenciado por la naturaleza de las fases en contacto.

$$\cos \theta_Y = \frac{W_a}{\sigma} - 1 \quad (3)$$

Además, para ángulos de contacto superiores a  $90^\circ$  el líquido no moja al sólido y tiende a formar una gota esférica. Por otro lado, para ángulos de contacto menores a  $90^\circ$ , el líquido se expande sobre el sólido mojándolo. En el caso de sólidos reales con rugosidad, como se esquematiza en la Figura 1b, el líquido entra en contacto con el sólido solo en algunos puntos cuando  $\theta_Y > 90^\circ$ , mientras que para  $\theta_Y < 90^\circ$  la mojabilidad es completa y el área de contacto es mucho mayor.

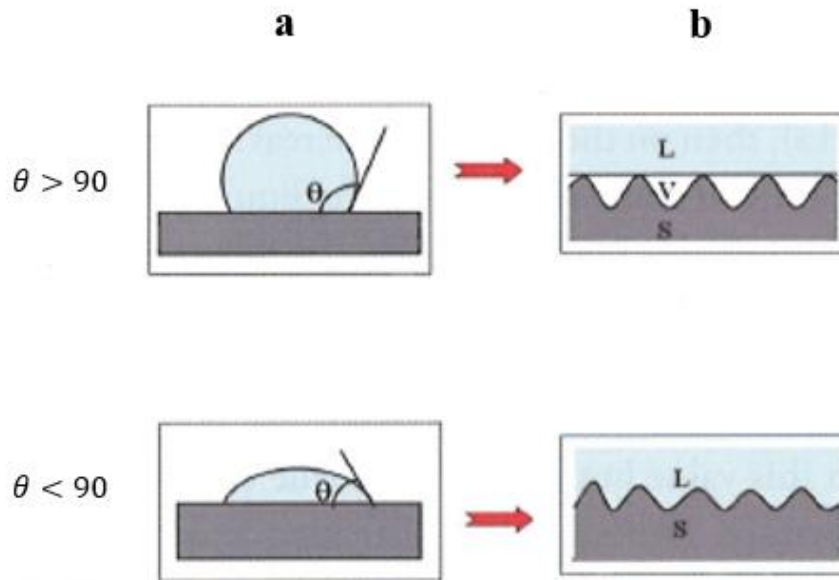


Figura 1. Representación esquemática de la mojabilidad, en términos del ángulo de contacto de equilibrio en sistemas trifásicos: sólido (S), líquido (L) y vapor (V). (a) Vista macroscópica del contacto y (b) configuración microscópica de la interfase sólido - líquido, formada sobre el sustrato rugoso [14].

Las ecuaciones anteriores son válidas en las condiciones ideales que se han supuesto, es decir, un sólido plano, perfectamente liso y homogéneo en contacto con el líquido que no reacciona con el sustrato. Sin embargo, esto no necesariamente concuerda con la realidad, pues los materiales refractarios son sólidos con superficie rugosa, con un alto contenido de poros y de composición heterogénea.

De esta forma, la rugosidad tiene efectos importantes sobre el ángulo de contacto. El primero, relacionado con el aumento del área superficial respecto del área plana de la interfase, lo que afecta, generalmente, a los sistemas con un ángulo de contacto real inferior a  $90^\circ$ , donde el ángulo de contacto observado,  $\theta_w$ , es aún menor. Este efecto se expresa según la ecuación de Wenzel (ecuación (4)), en la cual  $s_r$  es la razón entre el área real respecto del área del plano, que puede determinarse experimentalmente.

$$\cos(\theta_w) = s_r \cos(\theta_Y) \quad (4)$$

El segundo efecto es la fijación de la triple línea por efectos agudos, es decir, ocurre cuando la triple línea se sitúa justo sobre una protuberancia con ángulo agudo,  $\delta$ , lo que aumenta el ángulo de contacto observado tal que  $\theta_w = \theta_Y + \delta$ , como se esquematiza en la Figura 2. Normalmente, para ángulos de contacto bajos predomina el primer efecto, mientras que para ángulos superiores a  $90^\circ$  la fijación de la triple línea por efectos agudos tiene mayor relevancia.

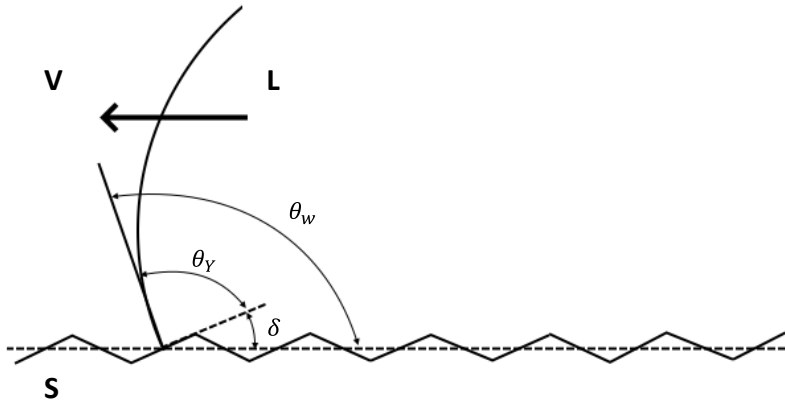


Figura 2. Representación de la fijación de la triple línea durante la mojabilidad de una superficie rugosa. V: vapor; L: líquido; S: sólido;  $\theta_w$ : ángulo de contacto observado;  $\theta_Y$ : ángulo de contacto de equilibrio;  $\delta$ : protuberancia con ángulo agudo [14].

En cuanto a la distribución heterogénea del sólido, Cassie [15] propuso la ecuación (5) para estimar el ángulo de contacto de equilibrio,  $\theta_Y$ , sobre una superficie heterogénea, para un sólido  $\alpha$  que contiene una distribución de partículas  $\beta$ , con una fracción volumétrica  $f_\beta$  en la superficie, tal que  $f_\alpha + f_\beta = 1$ .

$$\cos(\theta_Y) = f_\alpha \cos(\theta_\alpha) + f_\beta \cos(\theta_\beta) \quad (5)$$

Adaptando la ecuación anterior para un sólido poroso de fracción volumétrica de poros  $f_p$ , y haciendo que la distribución de partículas  $\beta$  sea la de los poros, es posible determinar el efecto de la porosidad sobre el ángulo de contacto observado. Si el ángulo de contacto de equilibrio real entre el sólido y el líquido es superior a  $90^\circ$ , la energía de adhesión del líquido justo por encima del poro es nula, por lo que  $\theta_\beta$  es igual a  $180^\circ$ . Por el contrario, si el ángulo de contacto es inferior a  $90^\circ$ , el líquido se infiltra y se produce el contacto entre la superficie compuesta tanto por el sólido ( $\theta_\alpha = \theta_Y$ ) como por el propio líquido ( $\theta_\beta = 0^\circ$ ). A partir de esto, se pueden obtener las ecuaciones (6) y (7) para un sólido poroso [14].

$$\text{Si: } \theta_Y > 90^\circ \quad \cos \theta_w = (1 - f_p) \cos \theta_Y - f_p \quad (6)$$

$$\text{Si: } \theta_Y < 90^\circ \quad \cos \theta_w = (1 - f_p) \cos \theta_Y + f_p \quad (7)$$

Si se combinan las ecuaciones anteriores, es posible obtener una ecuación general para estimar el ángulo de contacto de equilibrio para un sólido rugoso, heterogéneo (de  $n$  fases constituyentes) y poroso, como se muestra en las ecuaciones (8) y (9).

$$\text{Si: } \theta_Y > 90^\circ \quad \cos(\theta_Y + \delta) = \sum_{i=1}^n f_i \cos \theta_{Y_i} - f_p \quad (8)$$

$$\text{Si: } \theta_Y < 90^\circ \quad \cos \theta_w = s_r \cdot \left( \sum_{i=1}^n f_i \cos \theta_{Y_i} + f_p \right) \quad (9)$$

Donde:

$$\sum_{i=1}^n f_i + f_p = 1$$

Los materiales refractarios más comunes están compuestos por proporciones variables de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), magnesita ( $\text{MgO}$ ), cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), y en la Tabla 1 se presentan datos reportados en la literatura sobre el ángulo de contacto medido para el sistema Cu/refractario a temperaturas cercanas a las de trabajo en hornos pirometalúrgicos. Las mediciones son escasas y con una alta dispersión, siendo hasta el momento, los sistemas Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Cu/ $\text{SiC}$  los más estudiados. En particular, solo un estudio proporciona mediciones del ángulo de contacto del sistema cobre blíster/sustratos refractarios y concluye que la fase fundida moja a los refractarios estudiados.

### 2.2.2. Infiltración de materiales refractarios por metales fundidos

La infiltración de materiales porosos puede ser entendida inicialmente según la aproximación ideal de poro único, conocida también como la Teoría clásica de la penetración capilar propuesta por Wahsburn en su trabajo *The dynamics of capillary flow* [16]. Esta teoría supone que el refractario consta de un número determinado de cilindros capilares de radio interno  $r$ , como se muestra en la Figura 3. Existen tres vectores de presión que actúan sobre la columna de líquido en esos capilares:

Tabla 1. Datos experimentales reportados en la literatura especializada del ángulo de contacto entre componentes puros de los materiales refractarios con cobre fundido.

Sistema	Temperatura	Ángulo de contacto	Referencia
Cu/ $\alpha$ -SiC	1310 °C	129.45° $\pm$ 1.10°	[17]
Cu/ $\beta$ -SiC	1310 °C	142.00° $\pm$ 9.68°	[17]
Cu-1.5%CuO (0.3%O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250-1300 °C	93° $\pm$ 2°	[18]
Cu-1%Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250 °C	138°	[19]
Cu-1%Bi/MgO	1250 °C	124°	[19]
Cu-1%Bi/C	1250 °C	137°	[19]
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300 °C	130°	[20]
Cu/MgO	1300 °C	132°	[20]
Cu/SiO <sub>2</sub>	1300 °C	134°	[20]
Cu/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300 °C	112°	[20]
Cu blíster (99.2% Cu) /MgO mineral	1350 °C	70°	[21]
Cu blíster (99.2% Cu) /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mineral	1350 °C	69°	[21]

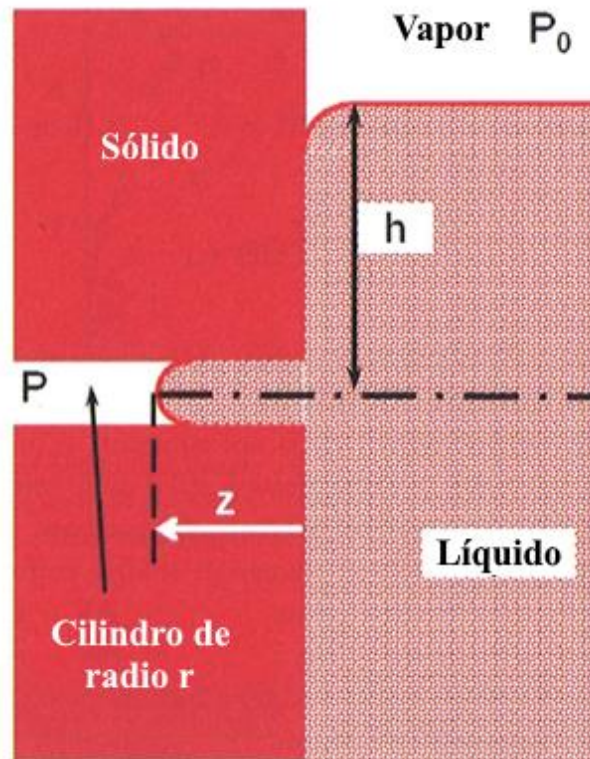


Figura 3. Representación esquemática de la aproximación ideal de la infiltración del poro único horizontal a una profundidad  $h$  respecto de la superficie de la masa fundida. [14]

1. La presión capilar ( $P_c$ ), que empuja el líquido hacia el interior si el líquido moja la pared interna del capilar (ángulo de contacto,  $\theta$ , menor a  $90^\circ$ ), y que empuja el líquido hacia el exterior del capilar cuando el líquido no moja la pared interna del capilar ( $\theta$  mayor que  $90^\circ$ ).

$$P_c = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r} \quad (10)$$

2. La presión debida a la gravedad, también llamada presión metalostática,  $P_h$ , que empuja el líquido hacia el interior del poro.

$$P_h = \rho gh \quad (11)$$

3. La diferencia de presión externa  $\Delta P = P - P_0$  que comúnmente se considera como nula o de baja contribución comparada con el resto de las presiones.

Calculando el cambio de la energía libre asociada al ingreso de la fase líquida al poro se establece la ecuación (12).

$$\Delta G_{(z=0)} = (\pi r^2 z) \rho gh + (P - P_0) \pi r^2 z + 2\pi r z \sigma \cdot \cos(\theta) \quad (12)$$

En la ecuación anterior,  $r$  es el radio del poro,  $z$  es la distancia infiltrada medida desde el borde del poro,  $h$  es la altura del baño fundido,  $\rho$  es la densidad de la fase fundida,  $P$  es la presión del gas dentro del poro lejos del frente de infiltración,  $P_0$  es la presión aplicada al líquido en la superficie,  $\sigma$  es la tensión superficial de la fase fundida y  $\theta$  es el ángulo de contacto de equilibrio entre la fase fundida y el sólido que conforma la pared del poro.

La condición de equilibrio se encuentra en el punto de mínima energía, es decir, cuando  $\frac{d\Delta G}{dz} = 0$ . En consecuencia, derivando la ecuación (12) respecto de  $z$  e igualando a cero, la columna de líquido penetrada en el capilar se encuentra en equilibrio si la suma de las tres presiones es cero (ecuación (13)).

$$0 = P_c + P_h + \Delta P = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r} + \rho gh + \Delta P \quad (13)$$

En esta situación existe una competencia entre la presión capilar y la metalostática. Si el ángulo de contacto es inferior a  $90^\circ$ , la infiltración es espontánea, ya que la presión capilar no opone resistencia a la infiltración, es decir, contribuye a la infiltración. Sin embargo, si el ángulo de contacto es mayor de  $90^\circ$ , la presión capilar empuja al fundido y se establecerá un radio de poro crítico, dependiente

de  $P_h$ , por debajo del cual no se producirá la infiltración. Reordenando la ecuación (13) y despreciando la presión aplicada, el radio crítico se obtiene mediante la ecuación (14).

$$r^* = -\frac{2\sigma \cos(\theta)}{\rho gh} \quad (14)$$

Por lo tanto, para que el refractario no sea infiltrado por la masa fundida, el ángulo de contacto con el fundido debe ser superior a  $90^\circ$  y todos los poros deben tener un radio inferior al radio crítico. Suponiendo el caso del cobre blíster en un convertidor, la altura del baño fundido es cercana a 1 m, con una densidad y tensión superficial de  $7500 \text{ kg/m}^3$  [22] y  $1.27 \text{ N/m}$  [23], respectivamente. Entonces, si el ángulo de contacto entre el refractario y el cobre blíster es de  $100^\circ$ , todos los poros deben tener un tamaño inferior a  $6 \mu\text{m}$  para que no sea infiltrado cuando el fundido se encuentra en reposo (nótese que si  $\theta = 120^\circ$ ,  $r^* = 17.3 \mu\text{m}$ ).

De este modo, el ángulo de contacto, la distribución y el tamaño de los poros del refractario contribuyen de manera importante en el desgaste y el comportamiento de estos materiales frente al cobre blíster.

Washburn además propuso una ecuación para la velocidad de penetración de un líquido en un capilar, como se muestra en la ecuación (15), basada en la ley de Poiseuille. La ecuación fue originalmente propuesta para determinar la tasa de penetración de un líquido de viscosidad  $\eta$ , a una distancia  $l$ , en un tiempo  $t$ . Un resultado similar puede ser obtenido desarrollando la ecuación de cantidad de movimiento para una geometría equivalente, suponiendo flujo laminar, incompresible y unidireccional.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sum P}{8\eta lr^2} (r^4 + 4\epsilon r^3) \quad (15)$$

En donde  $\sum P$  es la suma de la presión hidrostática, capilar y externa,  $r$  es el radio del capilar y  $\epsilon$  es un coeficiente de deslizamiento. Despreciando este último coeficiente, la ecuación se simplifica como sigue.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{(P_h + P_c)r^2}{8\eta l} \quad (16)$$

En otras palabras, la velocidad a la que un líquido penetra en cualquier capilar es directamente proporcional a la suma de las fuerzas que actúan sobre el líquido, e inversamente proporcional a la longitud ya llenada por el líquido y a su viscosidad. Integrando la ecuación (16) es posible definir el



avance de la infiltración a través del poro en un tiempo determinado, como se muestra en la ecuación (17).

$$l^2 = \frac{(P_h + P_c)r^2t}{4\eta} \quad (17)$$

De este modo, se identifica una relación proporcional de la longitud del poro infiltrada y la raíz cuadrada del tiempo. Ahora, para un sólido poroso, es factible suponer que la penetración de los poros por un líquido en el que está sumergido puede considerarse como equivalente a la penetración de  $n$  tubos capilares cilíndricos de radios  $r_1, r_2$ , etc. Para un poro cualquiera, el volumen infiltrado,  $V_p$ , se obtiene como:

$$V_p = \pi r^2 l = \pi r^2 \sqrt{\frac{(P_h + P_c)r^2t}{4\eta}} = \frac{\pi r^3}{2} \sqrt{\frac{(P_h + P_c)t}{\eta}} \quad (18)$$

Y por lo tanto el volumen total que penetre todos los poros,  $V_T$ , se obtiene como:

$$V_T = \sum r^2 l = \frac{\pi}{2} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{1/2} \cdot \sum r^3 \sqrt{(P_h + P_c)} \quad (19)$$

Para un cuerpo dado, bajo una presión motriz constante, esta ecuación tiene la forma:

$$V_T = k \left(\frac{t}{\eta}\right)^{1/2} \quad (20)$$

En el caso en que la presión metalostática sea despreciable en comparación con la capilar, condición que se establece en un ensayo de mojabilidad típico en que la masa de fundido es muy pequeña, se puede escribir:

$$V_T = k' \left(\frac{\sigma \cos(\theta)}{\eta}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (21)$$

Donde la constante cinética  $k'$  en  $m^{5/2}$  es independiente de la naturaleza del líquido y considera la distribución, tamaño y forma de los poros, así como el coeficiente de deslizamiento. Así, el grado de penetración del líquido es proporcional al producto de la raíz cuadrada del tiempo de infiltración por la tensión superficial y el coseno del ángulo de contacto dividido por la viscosidad. Esta ecuación es de gran utilidad pues solo requiere el dato experimental del ángulo de contacto para establecer una

relación entre el volumen infiltrado y el tiempo de infiltración, bajo los supuestos más importantes en los que se sustenta la ecuación.

Si bien la aproximación ideal de un poro único extendida a un cuerpo compuesto por varios poros de distintos diámetros es insuficiente para explicar la infiltración de un material refractario, esta aproximación permite comprender ampliamente el mecanismo de infiltración. De hecho, el modelo permite efectuar un análisis cualitativo y comparativo entre distintos materiales refractarios ensayados sin recurrir a un estudio detallado de la compleja geometría de la porosidad de estos materiales, sino que bastaría con contar con información relacionada con la distribución de tamaño de los poros.

Aun así, se destaca que existen autores que han desarrollado diversos métodos para corregir aspectos que se alejan de la idealidad. Para lo anterior, se han utilizado factores de corrección, capilares en zigzag de radios iguales, poros cilíndricos con radios que cambian periódicamente, entre otros. De estos modelos, el modelo de poros con radios que cambian periódicamente conduce a ecuaciones teóricas que describen en buena forma los diagramas de penetración determinados experimentalmente, aunque requiere la inclusión de parámetros geométricos de los capilares de radio variable (radio mínimo, máximo y periodo de cambio del radio en función de la altura) difíciles de obtener mediante pruebas experimentales [24].

Cabe destacar que los modelos que aquí se analizan no consideran el gradiente térmico que se establece comúnmente en los reactores industriales, bajo el cual suelen precipitar compuestos o incluso causar que se solidifique el fundido a lo largo de la mampostería, por lo que el análisis se limita únicamente al fenómeno de infiltración en la interfase de contacto y sus alrededores.

### **2.2.3. Mojabilidad reactiva**

Los fundamentos de mojabilidad e infiltración presentados hasta ahora son válidos en sistemas metal/refractario no reactivos. Sin embargo, el contacto de estos materiales podría estar acompañado por reacciones químicas en la interfase sólido-líquido, por ejemplo, la disolución del sólido en el líquido o la formación de una capa de producto.

#### **2.2.3.1. Mojabilidad con formación de una capa de producto**

La termodinámica y cinética de la mojabilidad reactiva con formación de una nueva fase en la interfase fueron consideradas en la formulación del modelo de control de productos de reacción (RPC) [2]. Este modelo plantea que el ángulo de contacto en un sistema de este tipo varía entre dos ángulos de contacto característicos: el ángulo de contacto inicial,  $\theta_0$  (sin reaccionar) y el ángulo de

contacto final,  $\theta_F$ . Este último, es el ángulo de contacto sobre el producto de reacción, P, que puede ser mayor o menor a  $\theta_0$ , dependiendo del sistema (Figura 4).

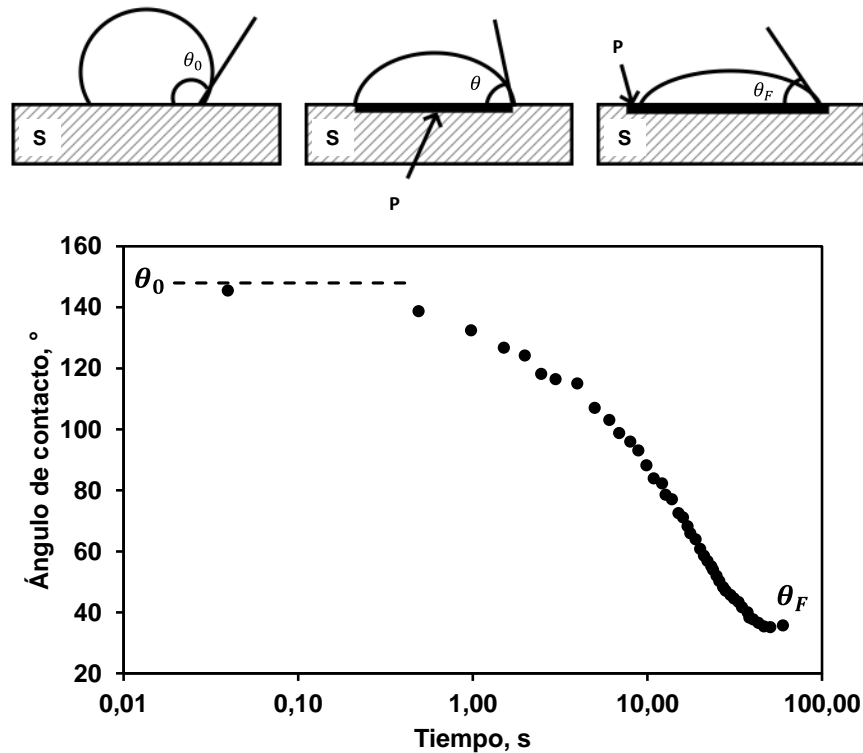


Figura 4. Evolución del ángulo de contacto estimado por el modelo de control por producto de reacción [25].

El tiempo de propagación de una gota (*spreading time*), definido como el tiempo necesario para que una gota de tamaño milimétrico alcance el ángulo de contacto de equilibrio en un sistema reactivo metal/cerámico varía entre 10 y  $10^4$  segundos. Estos valores son varios órdenes de magnitud superiores que los observados para sistemas no reactivos, los cuales son cercanos a  $10^{-2}$  s [25]. Por lo tanto, en un sistema reactivo  $t_{\theta_F} \gg t_{\theta_0}$ , lo que implica que la velocidad de propagación de la etapa reactiva está limitada por la propia velocidad de la reacción interfacial.

En la Figura 4 se representa el modelo de control del producto de reacción, en el cual se considera que el sustrato original no es mojado por el material fundido. En la figura, se representa el caso en que el ángulo de contacto inicial,  $\theta_0$  (mayor a  $90^\circ$ ) es el ángulo de contacto en la superficie del sustrato cerámico S sin reaccionar. Después de una etapa transitoria, se establece una configuración semiestable de la triple línea, donde el avance del líquido se ve obstaculizado por la presencia del sustrato S delante de la línea triple. Así, la única forma de avanzar es mediante el crecimiento lateral de la capa de producto de reacción, P, hasta que el ángulo de contacto macroscópico sea igual al ángulo de contacto de equilibrio  $\theta_F$  (menor a  $90^\circ$ ) del líquido sobre el

producto de reacción. En esta situación, el tiempo de expansión del líquido sobre el sólido es determinado por la velocidad de formación de la capa de producto.

### 2.2.3.2. Mojabilidad con disolución del sustrato

La disolución de un sólido en un líquido es un fenómeno que ocurre en muchos sistemas metal/refractario. Esta disolución puede reducir el ángulo de contacto asociado a lo siguiente: en primer lugar, disminuyendo la tensión superficial del líquido por el cambio en la concentración de un elemento y, en segundo lugar, formando bajo la gota un cráter que cause que el ángulo de contacto observado,  $\theta_{ap}$ , sea menor que el ángulo real,  $\theta_Y$ , formado en la triple línea (Figura 5).

Se ha comprobado experimentalmente que la disolución conduce a una mayor propagación del líquido en la superficie del sustrato. Según Protsenko [26], la propagación adicional del líquido se produce para mantener el equilibrio capilar en la triple línea. En consecuencia,  $\theta_F$  debería ser el ángulo de contacto intrínseco de un líquido B saturado en A sobre el sólido A medido sobre una superficie sólida inclinada.

En cuanto al tiempo de propagación, los valores experimentales de esta cantidad son mayores que para la propagación no reactiva, variando entre segundos y cientos de segundos, dependiendo de la solubilidad del sólido en el líquido, el tamaño de la gota, el ángulo de contacto y la temperatura [27]. De este modo, la cinética de mojabilidad de la etapa está controlada por el transporte de las especies en disolución fuera de la interfase.

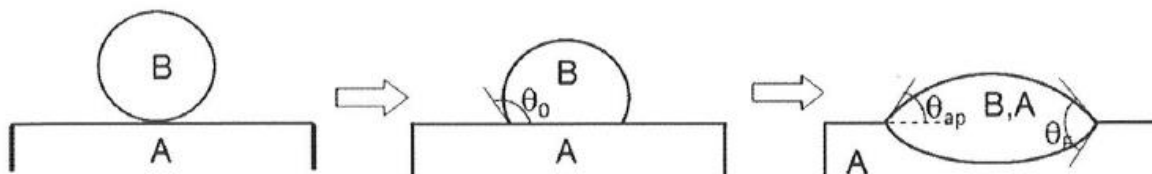


Figura 5. Evolución del proceso de mojabilidad disolutiva. [26]

### 2.2.4. Resumen del fenómeno de mojabilidad de materiales refractarios por fases fundidas

La mojabilidad de materiales refractarios por fases fundidas es un factor importante para comprender las interacciones entre ambas fases. En la interfase fase fundida/refractario, existe una competencia entre los vectores de presión que se aplican al fluido, es decir, la presión metalostática y la presión capilar. La dirección de la presión capilar depende del ángulo de contacto entre ambas fases, y limitará o promoverá la infiltración de la fase fundida.

Si el ángulo de contacto de una fase líquida sobre un refractario es mucho mayor a  $90^\circ$ , el líquido entra en contacto con el sólido solo en un número limitado de puntos y la presión capilar se opondrá a la presión metalostática. En este caso, la tensión térmica producida durante el enfriamiento del sistema conduce a un fácil desprendimiento del metal solidificado, es decir, evita la adherencia.

Por el contrario, para un ángulo de contacto menor a  $90^\circ$ , se establece un verdadero contacto en la interfase y la infiltración será espontánea. En este caso, durante el enfriamiento se puede producir la adherencia del material y grietas en el material refractario. [14]

La velocidad de penetración de la fase fundida puede calcularse en forma general mediante el modelo de tubos capilares cilíndricos con una distribución de radios determinada. Sin embargo, el modelo puede alejarse de la realidad debido a la compleja estructura interna del material refractario, ya que está constituido por grietas, fisuras y poros organizados en distintas direcciones y formas.

La interacción entre la fase fundida y el material refractario depende también de la naturaleza de ambas fases, ya que si existe afinidad entre sus componentes pueden reaccionar formando una nueva fase o directamente disolviéndose el refractario en el fundido. A lo anterior se le conoce como mojabilidad reactiva, como suele ocurrir durante el contacto entre los materiales refractarios y las escorias generadas durante los procesos pirometalúrgicos del cobre.

Fundamentalmente, todas las situaciones anteriores pueden ser estudiadas mediante ensayos de mojabilidad o *sessile drop tests*, acompañados de una inspección rápida y el planteamiento de las reacciones químicas, convirtiéndolo en una metodología rápida y eficiente para determinar la mojabilidad e infiltración de materiales refractarios por fases fundidas. El esquema de la Figura 6 resume estas bases fundamentales, mostrando los resultados esperados de cada situación en los ensayos.

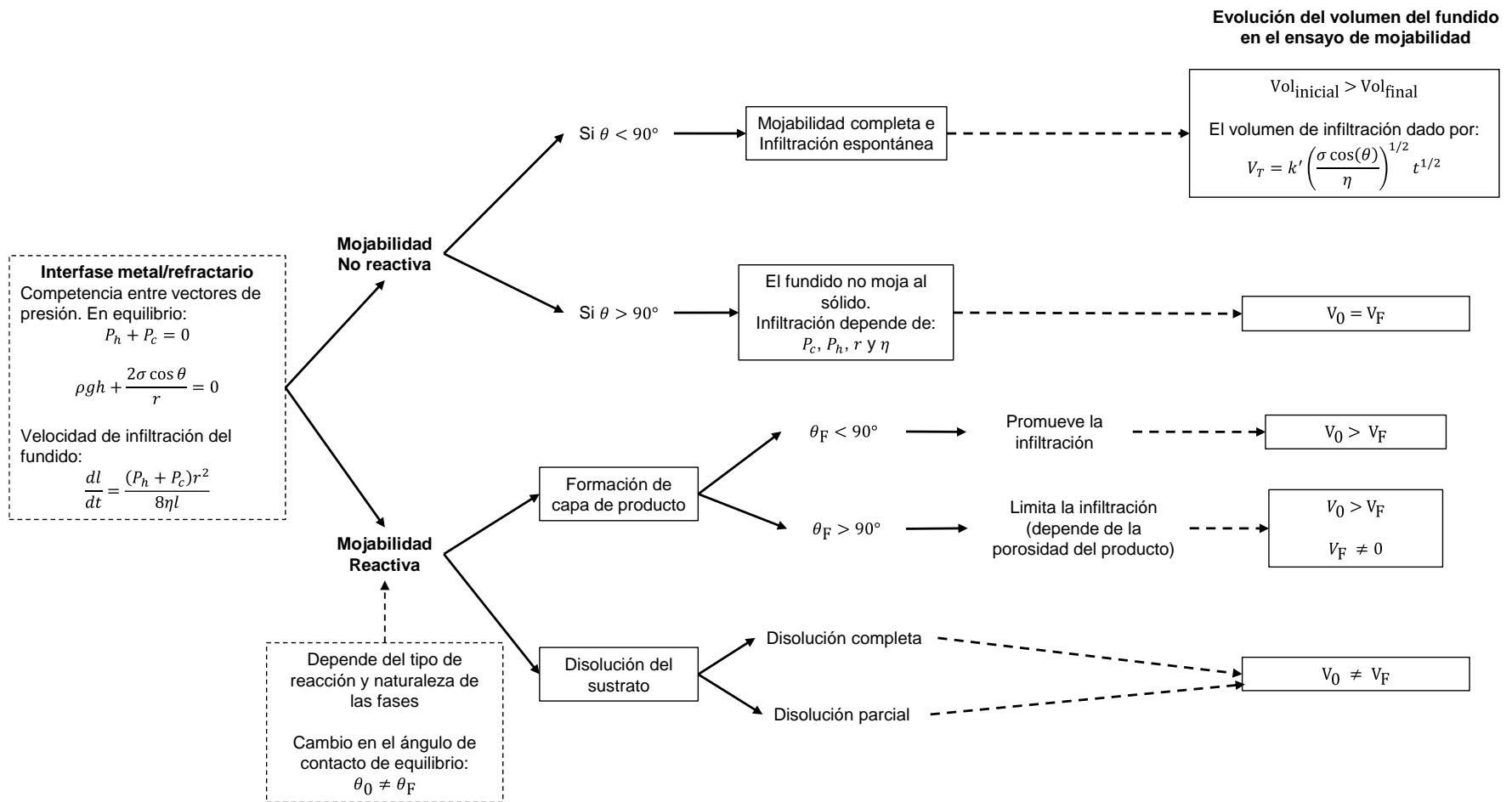


Figura 6. Resumen del fenómeno de mojabilidad de materiales refractarios por metales fundidas.  $P_h$ : presión metalostática;  $P_c$ : presión capilar;  $\rho$ : densidad del fundido;  $g$ : gravedad;  $h$ : altura del baño fundido;  $\sigma$ : tensión superficial del fundido;  $\theta$ : ángulo de contacto;  $r$ : radio de poro;  $l$ : distancia infiltrada;  $t$ : tiempo;  $\eta$ : viscosidad del fundido;  $\theta_0$  y  $\theta_F$ : ángulo de contacto al inicio y final durante la formación de una capa de producto;  $V_T$ : Volumen total infiltrado en el refractario;  $k'$ : constante del modelo de infiltración;  $V_0$  y  $V_F$ : volumen de la gota de fundido sobre el refractario al inicio y final del ensayo.

### 2.3. Estudios acerca de materiales refractarios alternativos

Con el objetivo de evaluar materiales alternativos para la pirometalurgia del cobre, se han realizado diversos estudios contactando materiales refractarios de distintas familias, diferentes a los de magnesia-cromita tradicionales, con cobre blíster,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mata y escoria. Las metodologías comúnmente empleadas consisten principalmente en ensayos de desgaste estático, dinámico y estudios *post-mortem* en hornos industriales, pero muy pocos estudios se han realizado utilizando ensayos de mojabilidad. En esta sección se resumen los resultados más importantes acerca de esta área de investigación.

Diversos autores [28, 29] han comparado el comportamiento de familias de ladrillos de alúmina - cromita y de magnesia - cromita en contacto con escoria, mata, cobre blíster y óxido de cobre fundidos. Los autores determinaron que estos óxidos presentan comportamientos diversos en función de la fase fundida con la que están en contacto. Por ejemplo, la alúmina es corroída preferentemente por la escoria, pero presenta mejor resistencia a la infiltración por la fase enriquecida en cobre, tal como se muestra en la Figura 7, en la que el volumen infiltrado de cobre final en el refractario de  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$  es superior al de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . En cambio, en presencia de escoria, los refractarios de magnesia se comportaron mejor cuando fueron contactados con la fase fundida.

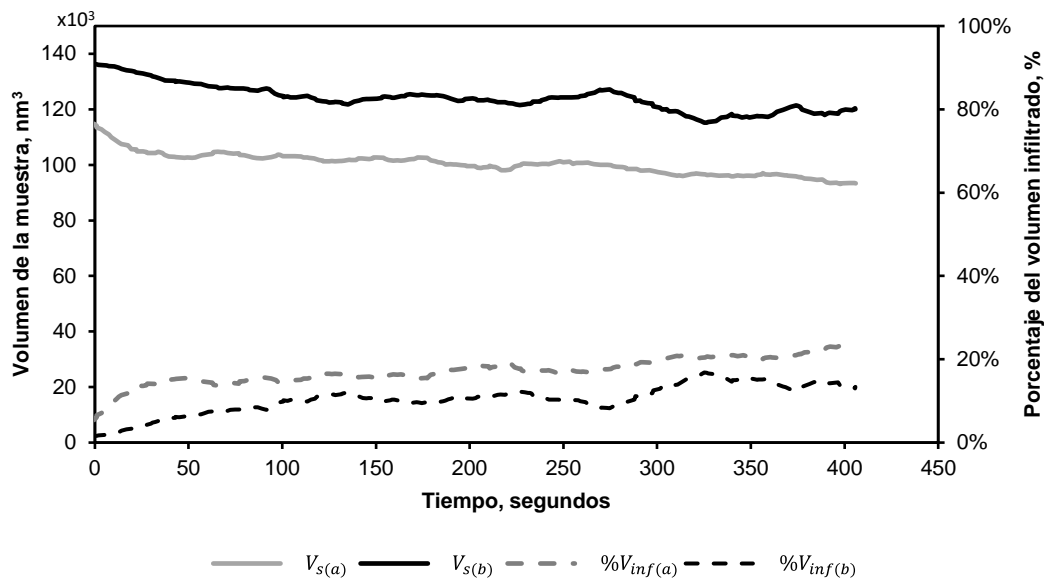


Figura 7. Evolución de la infiltración de cobre fundido, en términos del volumen de la muestra medido a partir de la silueta ( $V_s$ ) y porcentaje del volumen del cobre fundido infiltrado respecto de la muestra inicial ( $\%V_{inf}$ ), mediante el sessile drop test sobre refractarios de (a) alúmina-cromita y (b) magnesia-cromita. Adaptado de [21].

Jiang et al. [30] reportaron que los ladrillos refractarios formados por espinelas de magnesia - alúmina muestran una baja mojabilidad con la fase de cobre y un bajo grado de interacción con la mata de cobre, pero un alto grado de interacción con el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , formando  $(\text{Mg}, \text{Cu}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  con este último (Figura 8b y 8c). En la Figura 8 se muestran imágenes BEI de la interacción de estos refractarios con las fases fundidas de cobre. Se observa en la Figura 8a que el cobre blíster se desprendió del sustrato una vez finalizada la prueba, lo que indica que existió una baja mojabilidad con el material refractario. Por otro lado, Gropyyanov et al. [31] determinaron que no hay interacción química entre los materiales refractarios de base  $\text{CaO}$  en contacto con el cobre blíster, sin embargo, se presenta una fuerte interacción con los óxidos de cobre.

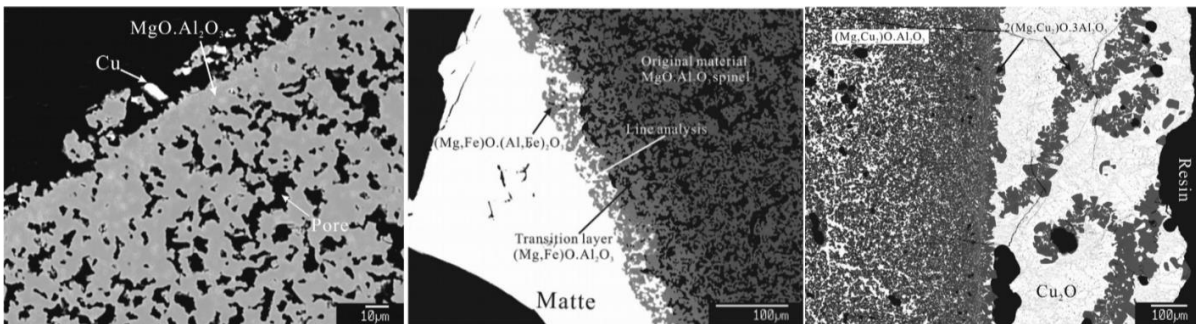


Figura 8. Imágenes BEI de la interacción de espinelas de magnesia-alúmina con a)  $\text{Cu}$  blíster, b) mata de cobre y c)  $\text{Cu}_2\text{O}$  [30].

Chen et al. [32] estudiaron el comportamiento de ladrillos refractarios con base de carburo de silicio, aglutinados con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y aluminosilicato, en contacto con mata (72% $\text{Cu}$ ),  $\text{Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Utilizando ensayos estáticos, los autores determinaron que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el  $\text{SiC}$  pueden formar una escoria silicatada (Figura 9a), sin embargo, el segundo refractario presentó una mejor resistencia a la corrosión al estar en contacto con las tres fases portadoras de cobre (Figura 9b).

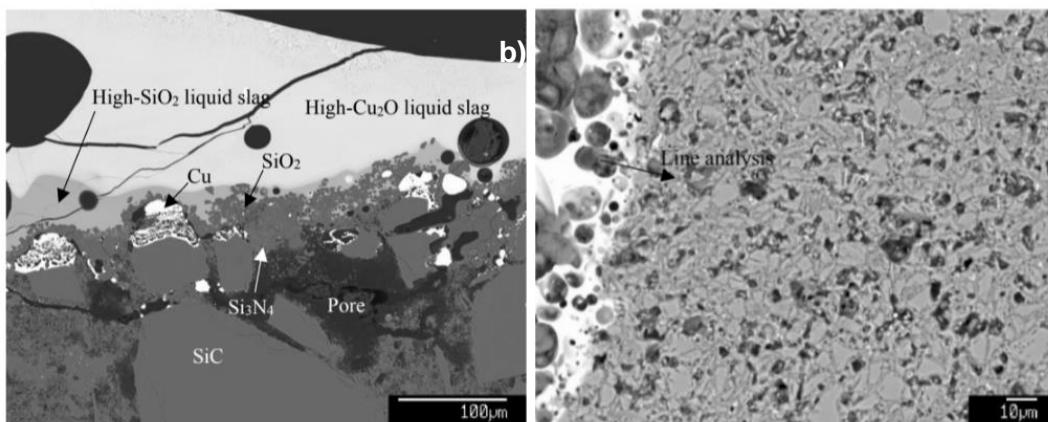
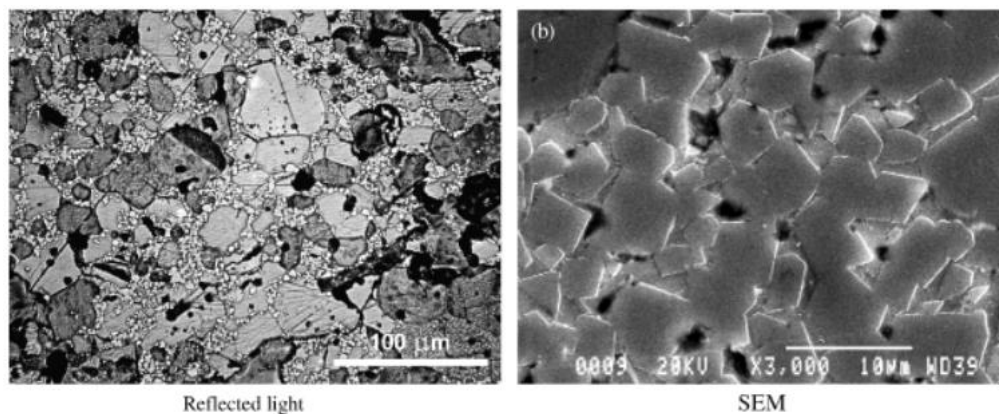


Figura 9. Imágenes BEI de la interacción de refractarios en base a carburo de silicio aglutinados con a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , en contacto con mata, cobre y  $\text{Cu}_2\text{O}$  [32].



Debido a la preocupación por los riesgos medioambientales del cromo hexavalente [33, 30, 34, 35, 36, 37], se ha desarrollado una línea fuerte de investigación basada en el uso de ladrillos libres de cromo que han sido probados en contacto con diferentes fases de cobre mediante diversas técnicas. Entre los materiales refractarios evaluados, los investigadores sugieren que los ladrillos de enlace directo de espinela tienen mejor rendimiento que los ladrillos de  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ . La técnica conocida como espinela reforzada, que consiste en la introducción de espinela fina cristalina en la matriz de magnesia, es una buena opción para sustituir a los ladrillos convencionales [33, 34].

Petkov et al. [33] explicaron que la alta infiltración de los ladrillos convencionales se debe principalmente a la magnesita, debido a su bajo ángulo de contacto con las fases fundidas del proceso pirometalúrgico del cobre. En su trabajo, los autores sugirieron que la adición de espinelas disminuye la infiltración por su mayor ángulo de contacto con la fase fundida, siempre y cuando se forme una red continua en toda la microestructura refractaria, como en los refractarios de espinelas de cromita secundaria en los ladrillos de  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$  [38]. Esto se logra con el método de espinela reforzada (Figura 10), no obstante, esta técnica aumenta considerablemente el costo de fabricación de los materiales refractarios, por lo que los autores indican que no es una alternativa viable para el reemplazo de los ladrillos refractarios convencionales.



*Figura 10. Microestructura de refractario magnesia espinela reforzada en la investigación de Guo et al., A) Luz reflejada, b) SEM [38].*

La diversidad de enfoques y estudios reportados en la literatura sobre la degradación de los materiales refractarios en contacto de fases fundidas revela que aún no se ha llegado a un consenso sobre los materiales más adecuados que reemplacen a los de magnesia-cromita. Hasta el momento, no se cuenta con una base de datos unificada sobre el comportamiento de todas las diferentes familias de refractarios, lo que ha impedido establecer con seguridad aquellos que pudieran

finalmente extender la vida útil de la mampostería de los hornos industriales bajo las condiciones a las cuales operan.

Es importante destacar que la evaluación de los refractarios en este contexto es intrínsecamente compleja debido a la multitud de factores interdependientes involucrados. Las metodologías utilizadas hasta ahora para evaluar el rendimiento de los refractarios son en su mayoría laboriosas y complejas.

En este estudio, se abordan estas limitaciones y se presenta un método innovador para evaluar preliminarmente el comportamiento de los materiales refractarios en contacto con fases fundidas. El objetivo es identificar materiales que puedan servir como reemplazo para los tradicionales ladrillos de magnesia-cromita, mediante un método simple, rápido y de fácil acceso. A través de esta estrategia, se busca contribuir al avance del conocimiento en el estudio de materiales refractarios en contacto con fases fundidas, para proveer soluciones más eficientes y sostenibles en la pirometalurgia del cobre.

### 3. Descripción experimental

La presente tesis de magíster se basó en el ensayo de seis materiales refractarios comerciales con cobre blíster a 1250 °C, evaluando la interacción fisicoquímica entre las fases en contacto con el fin de identificar potenciales alternativas de reemplazo a los actualmente empleados en la pirometalurgia del cobre. Para ello se diseñó un ensayo de desgaste estático conocido como ensayo de mojabilidad, utilizado ampliamente para determinar el ángulo de contacto y la mojabilidad e infiltración de fases fundidas en sistemas a alta temperatura. Es por lo anterior que se describirá de manera muy general el ensayo, diseño y procedimiento utilizado para cumplir con el objetivo planteado.

#### 3.1. Ensayo de mojabilidad

El ensayo de mojabilidad, también conocido como *sessile drop test* [39], consiste en contactar una masa sólida del material a ensayar sobre un sustrato del refractario y, mediante un ciclo de calentamiento, lograr la fusión de la muestra y mantener el sistema completo a la temperatura de operación durante un período lo suficientemente largo hasta que no se aprecien cambios en las mediciones.

Todo el proceso es monitoreado por una cámara que permite el análisis termoóptico de los contornos de la muestra a caracterizar durante el calentamiento. Como resultado del ensayo, se adquieren imágenes y parámetros geométricos de la evolución de la silueta del cobre blíster sobre el sustrato refractario, como se muestra en la Figura 11. Estos parámetros son el ángulo de contacto formado por la gota de la fase fundida con el sustrato sólido estudiado, así como sus dimensiones, que permiten estimar la evolución del volumen de fundido sobre el sustrato.

El equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos de mojabilidad fue un microscopio de calentamiento modelo EM301 de la empresa Hesse Instruments (Figura 12), provisto de una cámara de alta resolución para el monitoreo y registro, y un *software* especializado para el procesamiento de las imágenes que permite medir el volumen de la fase fundida en cada momento y su evolución sobre el sustrato refractario.

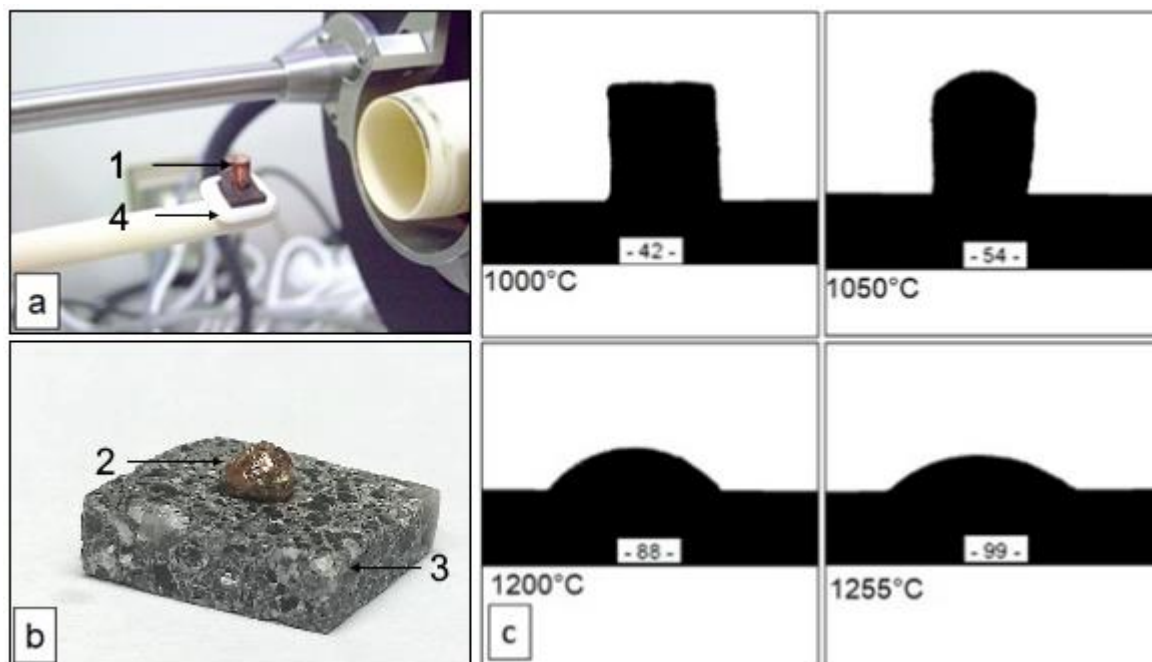


Figura 11. Sistema experimental para los ensayos de mojabilidad del sistema cobre blíster/refractario. a) Componentes del sistema sobre el portamuestras. b) Muestra ensayada de cobre blíster/refractario. c) Ejemplo de imágenes de la evolución de la silueta del cobre refractario/blíster durante el calentamiento. 1 y 2 cobre blíster, 3 sustrato refractario, 4 briqueta de alúmina de protección.

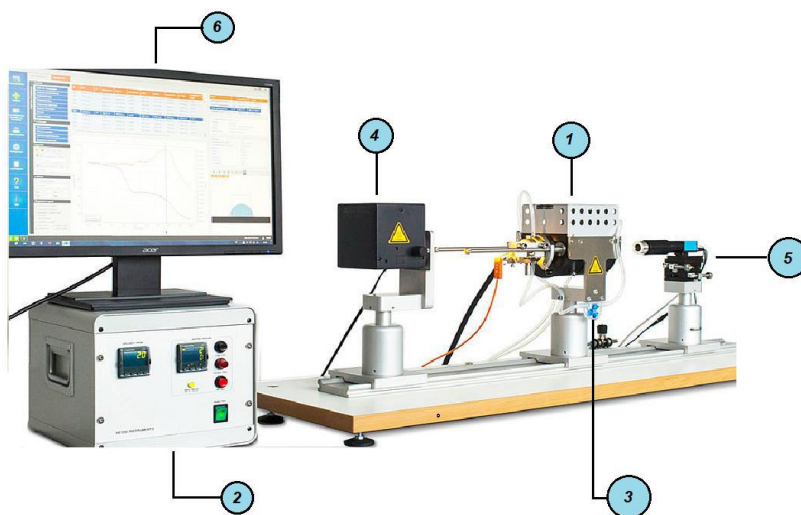


Figura 12. Microscopio de calentamiento EM01. 1 horno eléctrico de calentamiento (elementos de MoSi<sub>2</sub>), 2 sistema de control del calentamiento, 3 entrada de gas para control de la atmósfera, 4 fuente de luz y control de intensidad, 5 cámara de alta resolución para grabación de contornos, 6 PC para el control del sistema y software para el procesamiento y análisis de las imágenes [40].

### 3.2. Diseño experimental

El interior de los hornos de conversión y refinación es expuesto a condiciones de operación variables por la existencia de zonas que se encuentran a diferente temperatura, de presión parcial de oxígeno, en contacto con diversas fases e incluso moviéndose a distinta velocidad. Lo anterior causa que en el mismo reactor se establezcan entornos que exponen al revestimiento refractario de soporte a diversas exigencias químicas, térmicas y mecánicas.

Es importante tomar en consideración que la operación de los reactores de conversión de matas de cobre o de refinación de cobre blíster se basa en la inyección de oxígeno o aire enriquecido con oxígeno a través de las toberas para eliminar el azufre y otras impurezas presentes en el baño. Entonces, en las zonas cercanas a la inyección del gas oxidante, el potencial de oxidación es muy alto, que disminuye considerablemente hacia las zonas más alejadas del sistema reactivo.

Para reproducir lo anterior, se realizaron ensayos de mojabilidad bajo dos condiciones distintas de oxidación, clasificándolas en dos sets de pruebas. El primer set se realizó bajo el suministro continuo de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte controlada, mientras que, el segundo set, solo en presencia de aire atmosférico, para promover condiciones oxidantes en el sistema. Se debe destacar que el horno microscopio de calentamiento no es completamente hermético, por lo que para mantener una condición inerte fue necesario suministrar continuamente un flujo de nitrógeno. Por este mismo motivo, durante los ensayos en condición oxidante no fue inyectado nitrógeno como gas de proceso.

Además, dado que la temperatura de operación en estos reactores es relativamente constante y cercana a los 1250 °C, todos los ensayos de mojabilidad se realizaron a esta temperatura.

Los materiales refractarios ensayados pertenecen a las familias de alta magnesia, alúmina-carburo de silicio (con y sin carbono), alúmina-sílice y alúmina-circonita, todos libres de cromita. Además, se usó como patrón de referencia el refractario más utilizado actualmente por las fundiciones de cobre chilenas de la familia magnesia-cromita.

En la Tabla 2, se presenta la composición química de los refractarios ensayados provista por los fabricantes. La fase fundida contactada con estos materiales refractarios fue cobre blíster de grado industrial, cuya composición química obtenida por Fluorescencia de Rayos X (FRX) fue 98.2% en peso de Cu, 0.8% en peso de S, 165.0 ppm de Fe y 40.0 ppm de Ca.

Tabla 2. Composición química de ladrillos refractarios comerciales ensayados (información proporcionada por proveedores).

Nombre comercial	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	ZrO <sub>2</sub>
Radex 60 SD*	60.0	18.9	6.3	11.9	1.1	-	1.8	-	-
Cuprumax 85	80-90	-	< 6.0	< 2.0	< 2.0	-	-	> 4.0	-
Carbolic 33 SC P	-	-	> 60.0	< 1.5	< 0.3	< 20.0	< 10.0	-	-
Carbolic 32 A	-	< 0.6	> 63.0	< 0.5	< 2.5	< 24.0	< 8.0	< 1.5	-
Carbodyr 50/5 6 Zr	-	-	> 50.0	< 1.2	< 0.2	-	< 27.0	> 5.0	> 5.0
TRL MagZir 15*	80.1	-	0.4	0.5	-	-	5.5	-	13.5

\* Normalizado desde la información en las fichas técnicas proporcionada por proveedores.

Por la alta sensibilidad registrada en las mediciones de mojabilidad a alta temperatura en sistemas metálicos/cerámicos [39], y considerando que los materiales refractarios son sistemas heterogéneos, se realizaron ensayos de mojabilidad en cada caso por cuadruplicado. De este modo se obtuvieron valores del ángulo de contacto entre el cobre blíster fundido y el material refractario evaluado.

El criterio principal empleado para determinar la validez de un ensayo de mojabilidad fue la simetría de los ángulos de contacto en los extremos izquierdo y derecho de la muestra, y la diferencia debió ser mínima entre ambos valores. De este modo, se consideró que el ángulo de contacto medido no fue influenciado porque el fluido se encontrara situado sobre una superficie con protuberancias agudas.

Por otro lado, para reducir la posibilidad de crear tensiones térmicas en el material refractario que pudieran agrietarlo o fracturarlo, los ensayos se realizaron bajo un ciclo de calentamiento de tres etapas, el cual se muestra en la Figura 13. El primer proceso de calentamiento se realizó desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C a una tasa de 60 °C/min, e inmediatamente comenzó el segundo desde esta temperatura hasta alcanzar los 1180 °C a una rapidez de 30 °C/min, para calentar directamente el sistema hasta la temperatura de la prueba de 1250 °C, nuevamente a 60 °C/min. Cabe destacar que cuando se alcanzó la temperatura de operación final (1250 °C), el sistema permaneció bajo esta condición estándar durante 30 minutos, hasta que se registraran valores de temperatura estables y sin alteraciones en la silueta del sistema fundido/refractario.

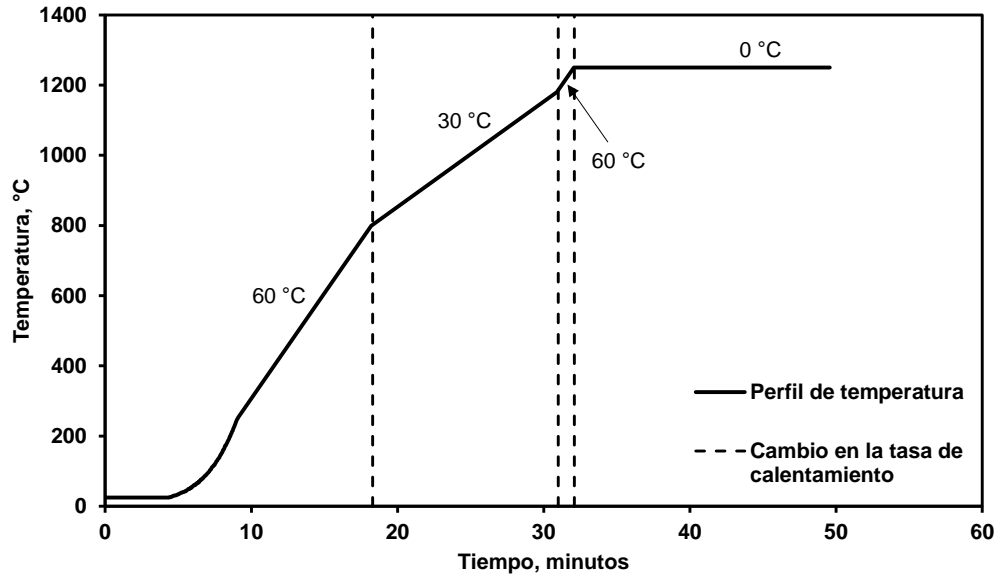


Figura 13. Gráfica del ciclo de calentamiento utilizado en los ensayos de mojabilidad.

En resumen, el diseño experimental consideró un total de 48 ensayos de mojabilidad, utilizando los seis diferentes materiales refractarios y las dos condiciones respecto de la composición de la fase gaseosa, realizadas por cuadruplicado. Entonces, el diseño fue un arreglo experimental completo de 6x2x4 como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental de los ensayos de mojabilidad.

Variable de estudio	Valores
Material refractario	6 tipos
Gas de proceso	1.5 l/min de N <sub>2(g)</sub> y Aire atmosférico
Repeticiones por condición	4

### 3.3. Procedimiento experimental

Con el fin de realizar cada una de las experiencias de forma segura y consistente, y, por lo tanto, para obtener resultados confiables y reproducibles, se diseñó e implementó el siguiente procedimiento para cada ensayo de mojabilidad.

- 1. Preparación mecánica de la muestra:** de los ladrillos refractarios comerciales, se tomaron muestras de dimensiones 12 mm x 10 mm x 5 mm (ancho x largo x alto) empleando una herramienta de corte provista con disco de diamante y evitando el desprendimiento de

granos. Las muestras de refractarios fueron lijadas y pulidas en la superficie a ensayar para disminuir, tanto como fuera posible, su rugosidad. Finalmente, se utilizó un baño ultrasónico de acetona para eliminar impurezas al interior de los poros. El polvo de cobre blíster se compactó para lograr una muestra cilíndrica de 3 mm x 3 mm (diámetro x altura).

2. **Montaje de la muestra en el microscopio de calentamiento:** se colocó una briqueta de alúmina sobre el portamuestras del horno, tal como se detalla en la Figura 14. Luego, se ubicó el material refractario a ensayar con el cilindro de cobre blíster sobre la briqueta de alúmina y se procedió al cierre y sellado del horno. Posteriormente, se ajustó la inclinación del portamuestras para mantener el sistema en posición horizontal. Finalmente se encendió el sistema de enfriamiento del microscopio de calentamiento, que permite mantener la integridad de los componentes externos del horno.

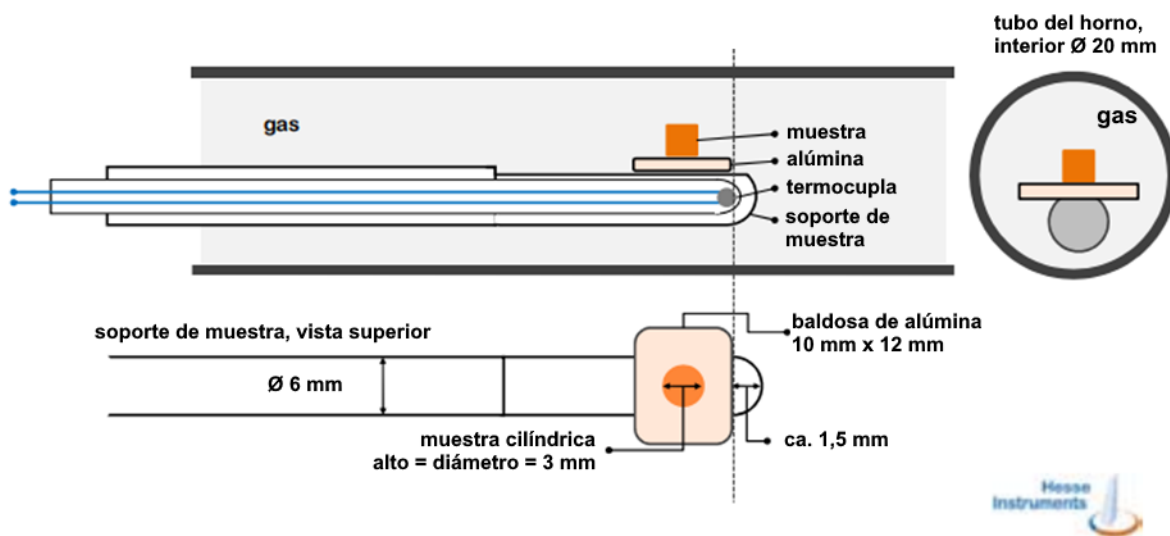


Figura 14. Esquema de la posición correcta de la muestra sobre el sustrato [40].

3. **Control de atmósfera:** para el primer set de pruebas del diseño experimental, se alimentó un flujo controlado de nitrógeno de 1.5 l/min para establecer condiciones de atmósfera inerte. En el segundo set de pruebas, no se suministraron gases. En esta condición, el ambiente dentro del horno se asemeja a la composición atmosférica del exterior, ya que la estructura del horno no permite un sellado completo. Por lo tanto, se estableció una condición de atmósfera oxidante con una presión parcial de oxígeno de 0.21.
4. **Ajuste de parámetros en el software EMI301:** se ingresaron los datos de identificación de la prueba y se ajustaron los parámetros del ciclo de calentamiento del ensayo. Luego, se



realizó el ajuste de la intensidad de luz para obtener una buena definición del contraste de la silueta y se inició la prueba.

5. **Enfriamiento de la muestra:** al finalizar el ciclo de calentamiento, se abrió la compuerta del horno con cuidado, se extrajo la muestra y se enfrió rápidamente en agua.
6. **Montaje de la muestra para análisis:** las muestras obtenidas del ensayo de mojabilidad fueron montadas en resina epóxica, luego cortadas por la mitad empleando un disco de diamante y nuevamente montadas en resina para obtener el corte transversal de la zona del refractario que posiblemente sería infiltrada por el cobre blíster. Lo anterior con el objeto de reducir el desprendimiento de granos durante el corte. Finalmente, las muestras fueron lijadas y pulidas para su posterior análisis por microscopía óptica y Qemscan®.

### 3.4. Caracterización de las muestras ensayadas

Se realizó la caracterización química y mineralógica de muestras selectas de los materiales refractarios originales mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (XRD). Además, mediante un analizador de superficie y tamaño de poro de alta velocidad se caracterizó la porosidad abierta de estos materiales usando el proceso de absorción de gases. Por otro lado, la composición química del cobre blíster se obtuvo mediante espectroscopía de absorción atómica y FRX.

Tanto los materiales refractarios originales como las muestras obtenidas de los ensayos de mojabilidad se analizaron visualmente, con imágenes de electrones retrodispersados (BEI) y con un análisis semicuantitativo Qemscan® de las fases de interés, basado en la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

### 3.5. Procesamiento de los datos

El *software* del microscopio de calentamiento EMI301 proporciona información continua sobre la evolución de los parámetros geométricos de la silueta del fundido sobre el sustrato refractario. El análisis de la fase fundida se realizó considerando como momento inicial el punto en que la silueta del cobre blíster presentó la forma de una semiesfera, denominado el *punto de hemisferización*. El método supone que en esta situación el cobre blíster se fundió completamente, lo que ocurrió en todos los casos a una temperatura cercana a 1185 °C que fue medida mediante una termocupla interna del portamuestras. En este instante, se consideró como el volumen inicial de la muestra fundida ( $V_{\text{inicial}}$ ). Luego, el volumen de la muestra medido a partir de su silueta cambió, pues en ciertos casos disminuyó debido a la infiltración del material fundido a través del refractario, mientras

que en otros casos aumentó por la ocurrencia de reacciones con la respectiva formación de productos.

Para calcular el volumen del material fundido sobre el sustrato a partir de los datos experimentales de la silueta, se asumió la formación de un casquete esférico como el que se presenta en la Figura 15. De esta forma, el volumen del material fundido se pudo estimar en función del radio ( $r$ ) y la altura ( $h$ ) empleando la ecuación (22) [41].

$$V = \pi h \left( \frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{6} \right) \quad (22)$$

Por otro lado, Sommers y Jacobi [42] propusieron un método para calcular el volumen del casquete esférico en función del ángulo de contacto como se muestra en la ecuación (23). Esta ecuación es válida únicamente para valores de ángulos de contacto menores a  $90^\circ$ , caso usual de óxidos mojados por metales líquidos.

$$V = \left( \frac{\pi r^3}{3} \right) \left( \frac{2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)}{\text{sen}^3(\theta)} \right) \quad (23)$$

El porcentaje en volumen de cobre blíster infiltrado ( $\%V(t)_{\text{infiltrado}}$ ) se calculó de acuerdo con la ecuación (24), y se utilizó como criterio cuantitativo para evaluar la infiltración del fundido para cada uno de los refractarios:

$$\%V(t)_{\text{infiltrado}} = \left( 1 - \frac{V(t)}{V_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (24)$$

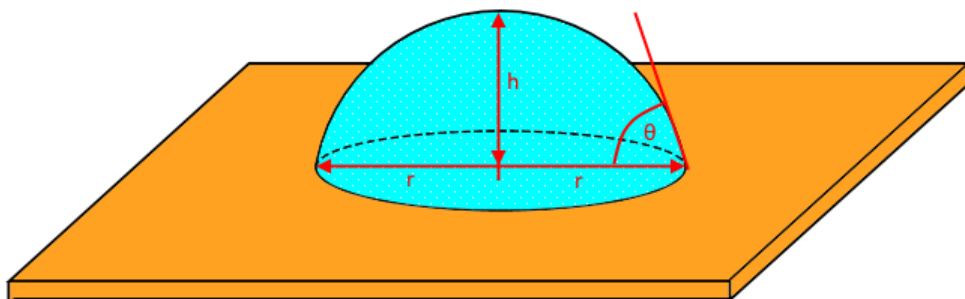


Figura 15. Representación esquemática del casquete esférico formado por el cobre blíster fundido sobre el sustrato sólido.

Dado que los parámetros geométricos se obtuvieron mediante una cámara infrarroja, existió la posibilidad de efectuar mediciones con desviaciones importantes asociadas a la definición

automática del *software* de la línea divisoria entre el fundido y sustrato refractario a partir de las cuales se estiman las dimensiones del casquete esférico. Es por esto que, tanto las curvas de evolución del volumen infiltrado como la de los ángulos de contacto fueron suavizadas utilizando el método de Savitzky–Golay [43].

El algoritmo de Savitzky-Golay se basa en un proceso conocido como convolución, ajustando subconjuntos sucesivos de puntos de datos adyacentes con un polinomio de bajo grado mediante el método de mínimos cuadrados lineales. Dado que los puntos están igualmente espaciados, se encontró una solución analítica para las ecuaciones de mínimos cuadrados en la forma de un solo conjunto de coeficientes de convolución que se pueden aplicar a todos los subconjuntos de datos. De este modo se definieron estimaciones de la señal suavizada (o derivadas de la señal suavizada) en el punto central de cada subconjunto.

Este método fue implementado para cada uno de los casos utilizando un algoritmo programado en Python, evitando la omisión de información sobre el comportamiento del fundido tomando como base la evolución de las imágenes de la silueta.

## 4. Resultados

### 4.1. Caracterización de refractarios originales

Se caracterizaron los ladrillos refractarios comerciales usados en los ensayos de mojabilidad para conocer su composición química, mineralógica, además de su estructura. Esta información se tomó como referencia para evaluar la degradación de los refractarios tras los ensayos.

Los refractarios fueron analizados mediante SEM-EDS en Qemscan®, y mediante una semicuantificación de fases mineralógicas mediante DRX y FRX. Además, la porosidad de estos materiales fue determinada mediante un analizador de tamaño de poro y área superficial de alta velocidad, cuyos resultados serán presentados en las secciones siguientes.

#### 4.1.1. Refractario de magnesia-cromita

La Figura 16 presenta la microestructura del refractario comercial compuesto principalmente de magnesia-cromita ( $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ ), fabricado a partir de magnesia sinterizada y cromita, el cual es actualmente utilizado en una gran cantidad de hornos pirometalúrgicos en la industria del cobre.

Se observa que el material refractario está constituido por una matriz granular de distinta composición y tamaño. Los principales granos analizados se encuentran marcados en la figura y corresponden a cromita, Chr, ( $\text{Mg}(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_4$ ), periclasa, Pc, ( $\text{MgO}$ ) y granos de magnesia-cromita electrofundida (Mc-ef), cuya composición es variable.

En la matriz, los granos de cromita y periclasa se encuentran bien definidos y se distribuyen en todo el material refractario. Por otro lado, los granos de Mc-ef, además de formar parte de la matriz, se ubican entre los granos formando la liga del refractario. Los granos de Mc-ef están compuestos por dos fases dispersas, una con mayor cantidad relativa de magnesio respecto de su contenido de cromo (fase oscura en la expansión A de la Figura 16), y otra, con un contenido mayor de cromo respecto del de magnesio (fase clara mostrada en la expansión A de la Figura 16). Los datos cuantitativos de la composición de todas las fases se muestran en la Tabla 4.

La forma en que se distribuyeron ambas fases de Mc-ef varió, pues la fase rica en cromo se encuentra dispersa en la fase de magnesia ya sea como círculos en los granos grandes, o bien con hábito acicular como parte de la matriz. Esta diferencia se debe principalmente al método de fabricación del ladrillo, ya que la magnesia-cromita se utiliza tanto como material base para la matriz, así como para formar parte de la liga.

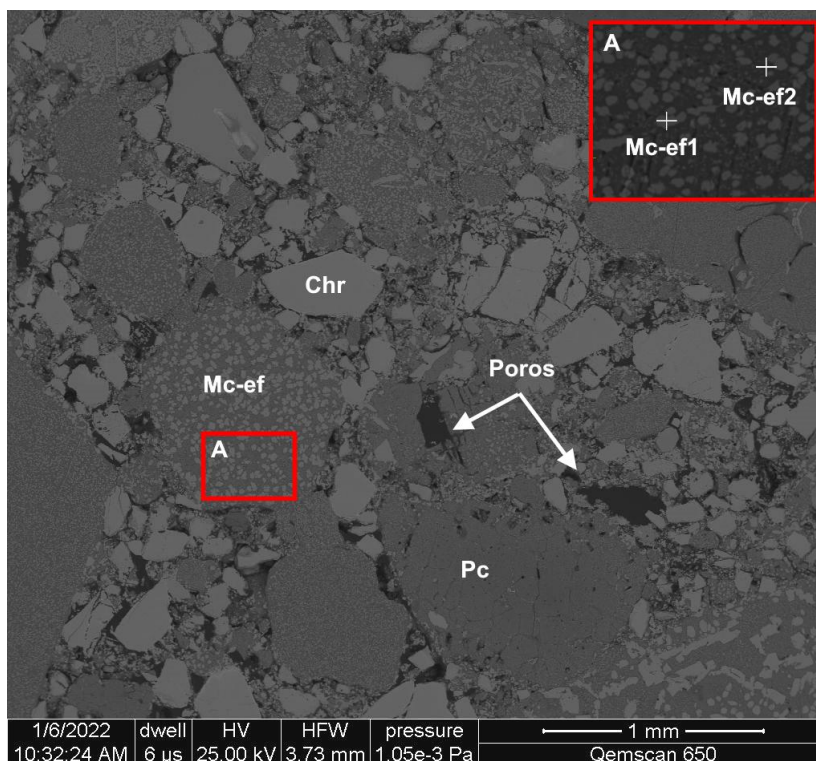


Figura 16. Imagen BEI del refractario original de magnesia-cromita, Mg-Cr. Mc-ef: magnesia-cromita electro fundida, Chr: cromita, Pc: periclasa.

Tabla 4. Análisis SEM-EDS de las fases mayoritarias del refractario original mostrado en la Figura 16. (composición química en porcentaje en peso).

Fase	Cr	Mg	O	Al	Fe
Pc	-	65.5	34.6	-	-
Chr	60.0	14.7	14.0	5.4	5.9
Mc-ef 1	49.3	20.6	13.0	10.1	7.0
Mc-ef 2	5.2	74.6	12.0	-	7.1

Para complementar la caracterización microestructural, se realizó el análisis de la muestra mediante DRX (Figura 17) y FRX. Se detectó la presencia, principalmente, de periclase (MgO) y una fase de magnesia-cromita ( $Al_{7.42}Cr_{8.15}Fe_4Mg_5Ni_{0.02}O_{32}Zn_{0.03}$ ).

En cuanto a la caracterización mediante fluorescencia de rayos X, los principales óxidos identificados fueron MgO (53.1% en peso),  $Cr_2O_3$  (25.3% en peso),  $Fe_2O_3$  (10.6% en peso) y  $Al_2O_3$  (3.98% en peso). Ambos análisis indican que el material refractario está compuesto principalmente por óxidos de Mg, Cr, Al y Fe con algunas impurezas menores.

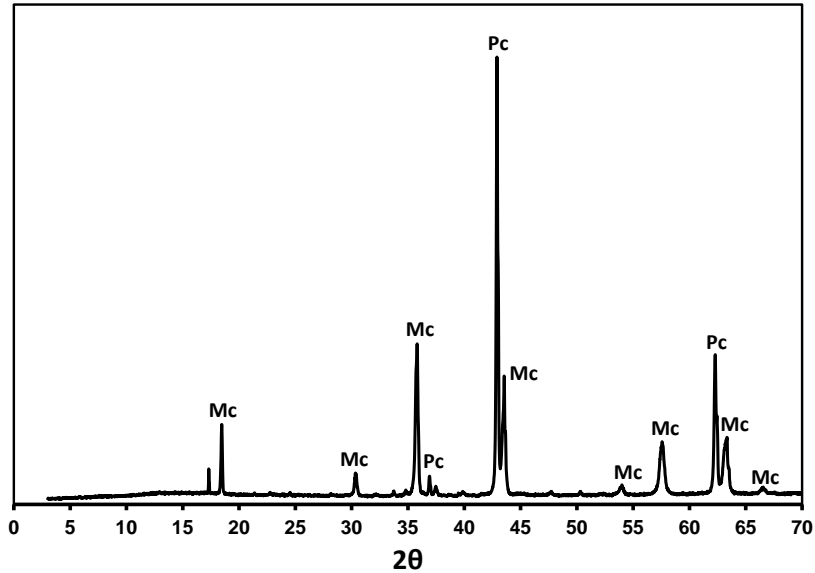


Figura 17. Difractograma de rayos X del refractario magnesia-cromita. Pc: periclase, Mc: Magnesia-cromita.

#### 4.1.2. Refractario alta magnesia

La magnesia electrofundida se caracteriza por tener una baja energía de hidratación, estructura compacta, buena resistencia química y a la infiltración de escorias y a los choques térmicos, además de presentar un alto punto de fusión cercano a los 2800 °C [44]. Estas características hacen que sea utilizada ampliamente en muchas industrias [45] como la pirometalúrgica, construcción, vidrio, petroquímica, cemento, defensa nacional, etc., como materia prima para los ladrillos refractarios, siendo China el principal productor de magnesia de alto grado [46].

Los refractarios con base de magnesia se han utilizado ampliamente en los hornos rotatorios para la producción de cemento y para el refinado de acero, principalmente por su excelente resistencia a las altas temperaturas, a los choques térmicos y a las escorias [47].

El refractario de alta magnesia utilizado en este trabajo corresponde a un ladrillo comercial de magnesia-carbono aglomerado y fabricado a partir de magnesia fundida de alta calidad (>98% en peso), logrando una estructura de baja porosidad aparente.

La Figura 18 presenta imágenes de la microestructura del refractario comercial de magnesia de alta calidad. Este refractario posee una estructura densa de baja porosidad, compuesta principalmente de magnesia sinterizada, con trazas de alúmina, calcio y sílice ubicados en zonas intersticiales.

La fase oscura predominante es magnesia distribuida en todo el refractario. Las impurezas son óxidos de aluminio, calcio y silicio provenientes de la materia prima, que se encuentran en muy baja proporción (Imp1 e Imp2). La composición química de estas fases se incluye en la Tabla 5.

Los resultados del análisis DRX de la Figura 19 indican que la fase mineralógica mayoritaria en este refractario es la magnesia y posiblemente carbono, pues de acuerdo con información proporcionada por el fabricante, se encuentra en una proporción mayor al 4% en peso.

Por otro lado, el análisis FRX indicó que el refractario está compuesto principalmente de MgO (82.4% en peso), además de otros óxidos menores como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.1% en peso), SiO<sub>2</sub> (4.0% en peso) y CaO (1.1% en peso).

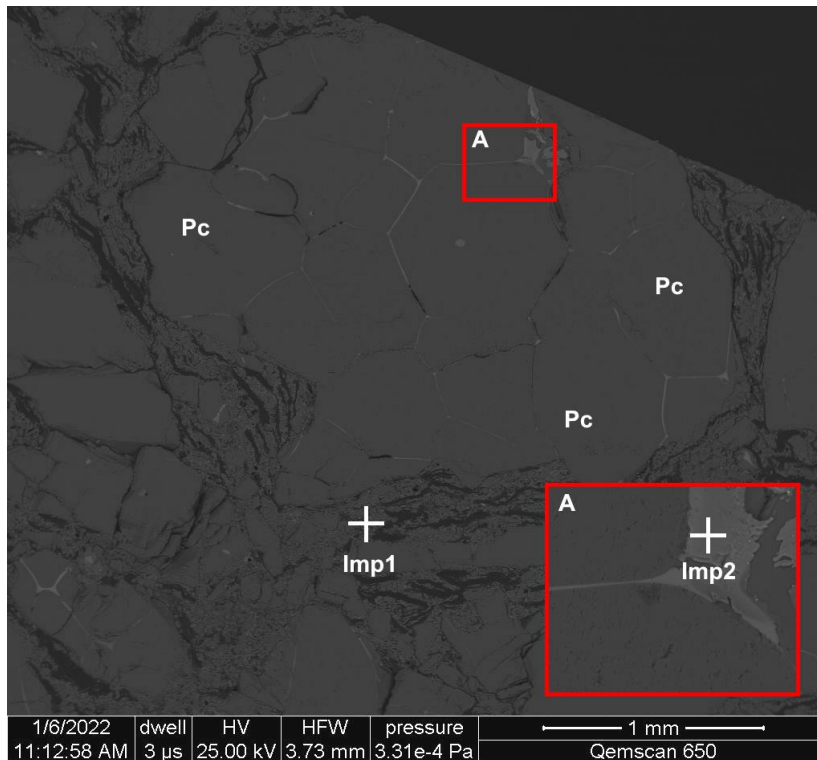


Figura 18. Imagen BEI del refractario original de alta magnesia. Pc: periclase, Imp1: óxidos de Si, Ca y Al, Imp2: óxidos de Si y Ca.

Tabla 5. Análisis mediante SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 18, (unidades en porcentaje en peso).

Fase	Mg	O	Al	Ca	Si
Pc	66.1	33.9	-	-	-
Imp1	6.3	55.4	3.4	32.9	1.9
Imp2	9.8	46.4	-	31.4	12.4

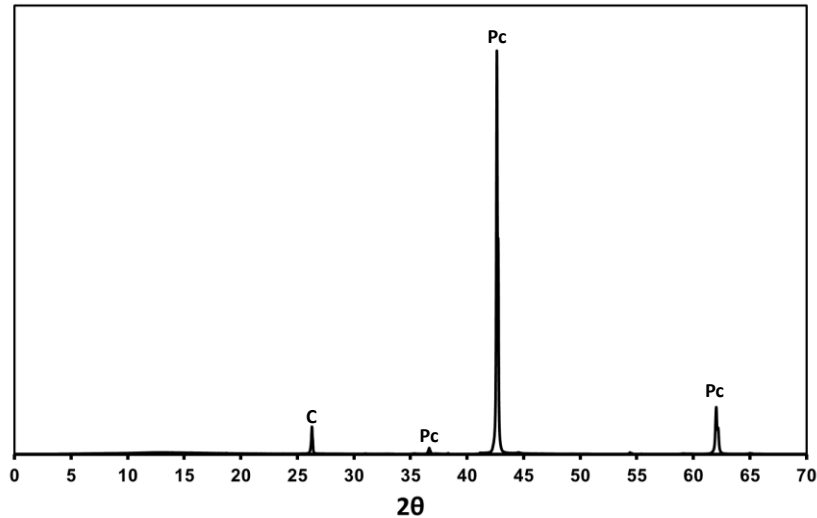


Figura 19. Difractograma de rayos X del refractario de alta magnesia. Pc: periclasa, C: carbono (fase posible).

#### 4.1.3. Refractarios de alúmina-carburo de silicio

El SiC tiene algunas características únicas y deseables como alta dureza, tenacidad, estabilidad química y térmica y, en particular, una baja mojabilidad con los metales fundidos del proceso pirometalúrgico del cobre [32]. Los refractarios basados en SiC se han propuesto como material alternativo para los hornos de refino y cucharas, por lo que fue seleccionado para efectos de este estudio.

Se utilizaron dos materiales refractarios compuestos de alúmina y carburo de silicio, siendo el método de fabricación la principal diferencia entre ambos refractarios empleando bauxita y corindón como los minerales de aporte de la alúmina. En general, ambos refractarios poseen una muy buena resistencia al choque térmico, abrasión, al ataque de escorias ferrosas y cobre fundido, y son utilizados principalmente en canales de escorias y metales no ferrosos.

La Figura 20 muestra la microestructura del primer refractario identificado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 1, además de una imagen de microscopía óptica de la misma zona analizada. Este refractario presenta una matriz compacta, con granos de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) grandes y con granos de SiC de menor tamaño. La liga está compuesta tanto de mullita como de carburo de silicio (SiC). Además, la porosidad del refractario se presenta en los límites de grano y en la estructura de formación de la liga. En la Tabla 6, se presenta la composición química de cada una de las fases identificadas. Debe considerarse que para la medición en Qemscan® la superficie de las muestras se carboniza para promover la conductividad eléctrica, por lo que no fue posible cuantificar el carbono del refractario, por lo que la composición química de la fase de carburo de silicio fue descrita en términos solo del Si.



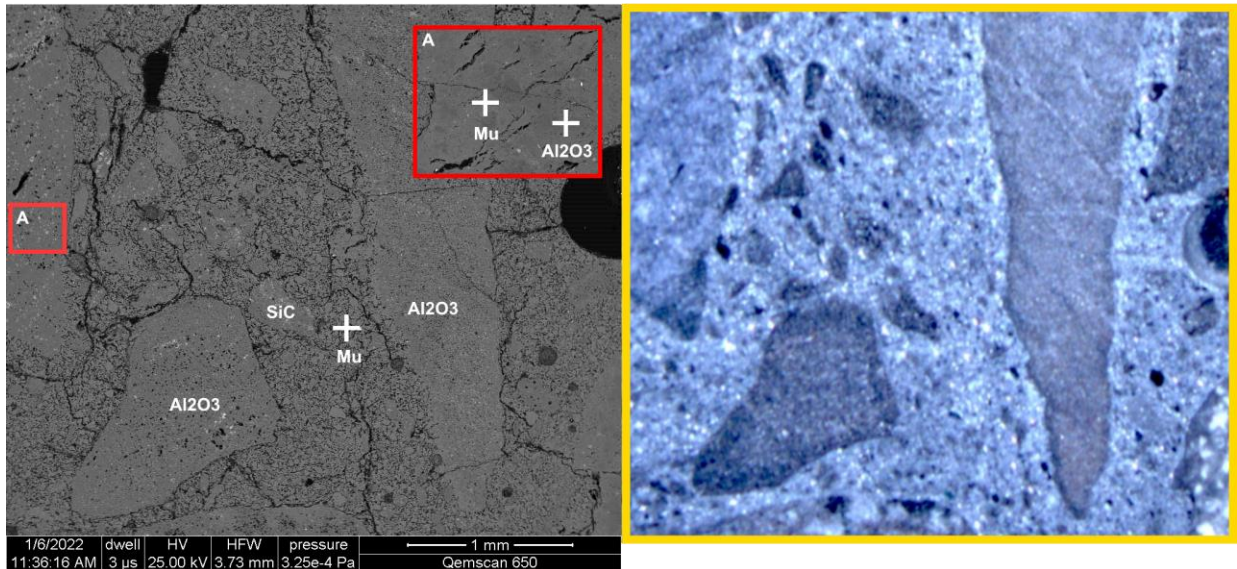


Figura 20. Izquierda: Imagen BEI del refractario original  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  1. Mu: mullita, SiC: carburo de silicio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : alúmina. Derecha: Imagen de microscopía óptica de la misma sección del refractario.

Tabla 6. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 20 (unidades en porcentaje en peso). Mu\*: mullita de la sección A ampliada.

Fase	Al	O	Si	Ti
Mu	43.4	42.5	11.3	2.9
Mu*	45.5	41.3	13.3	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	57.9	42.1	-	-
SiC**	-	-	100	-

\*\* La técnica SEM-EDS utiliza carbono para recubrir la superficie de las muestras, por lo que la determinación de este elemento conduciría a sobreestimaciones en la composición.

Mediante el análisis DRX (Figura 21 A) se identificó la presencia de alúmina (51.9% en peso), mullita,  $\text{Al}_{4.8}\text{O}_{9.6}\text{Si}_{1.2}$  (27.4% en peso) y carburo de silicio (20.7% en peso). Por otro lado, el análisis FRX indicó la presencia de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 42.7% en peso), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , 51.6% en peso) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , 1.8% en peso). Considerando que en los análisis SEM-EDS realizados en Qemscan® no se identificó la presencia de  $\text{SiO}_2$ , lo que coincide exactamente con la información obtenida mediante DRX, el óxido de silicio identificado mediante FRX en realidad corresponde al silicio asociado a la mullita y al SiC.

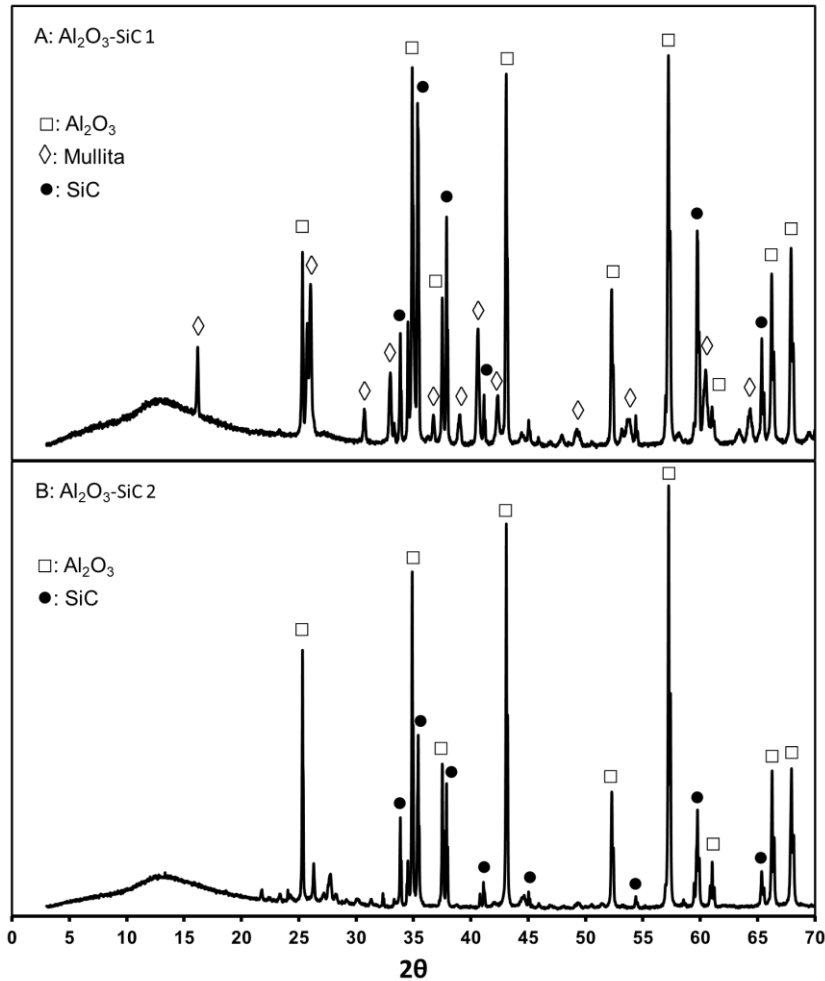


Figura 21. Difractogramas de rayos X de los refractarios A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 1 y B: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2. □: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◇: Mullita (Al<sub>4.8</sub>O<sub>9.6</sub>Si<sub>1.2</sub>), ●: SiC.

Por otro lado, la Figura 22 muestra imágenes de la microestructura del segundo refractario identificado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2. Este refractario está formado principalmente de granos de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de carburo de silicio (SiC) de menor tamaño. En ciertos casos, los granos de alúmina presentaron trazas de calcio y titanio (Al-Ca en la ampliación de la Figura 22 de composición Al: 48.7% en peso, O: 43.7% en peso, Ca 5.2% en peso y Ti: 2.5% en peso), además de zirconita (identificada como Zr-Ti en la figura, cuya composición es Zr: 73.2% en peso, O: 21.3% en peso y Ti: 5.5% en peso). La heterogeneidad de este material se asocia a la menor calidad en las materias primas utilizadas en su fabricación.

Cabe destacar que, en este material, no se detectó la presencia de mullita en la liga, por lo que su proceso de fabricación fue distinto que el refractario anterior. Esto es reforzado por los resultados

mostrados en el difractograma de la Figura 21 B a partir del cual se detectó solo la presencia de alúmina (84.8% en peso) y carburo de silicio (15.2% en peso).

Por otra parte, el análisis FRX mostró la presencia de óxidos de aluminio (46.0% en peso), silicio (46.5% en peso), calcio (2.6% en peso), titanio (0.7% en peso), cromo (0.6% en peso) y zirconio (0.3% en peso).

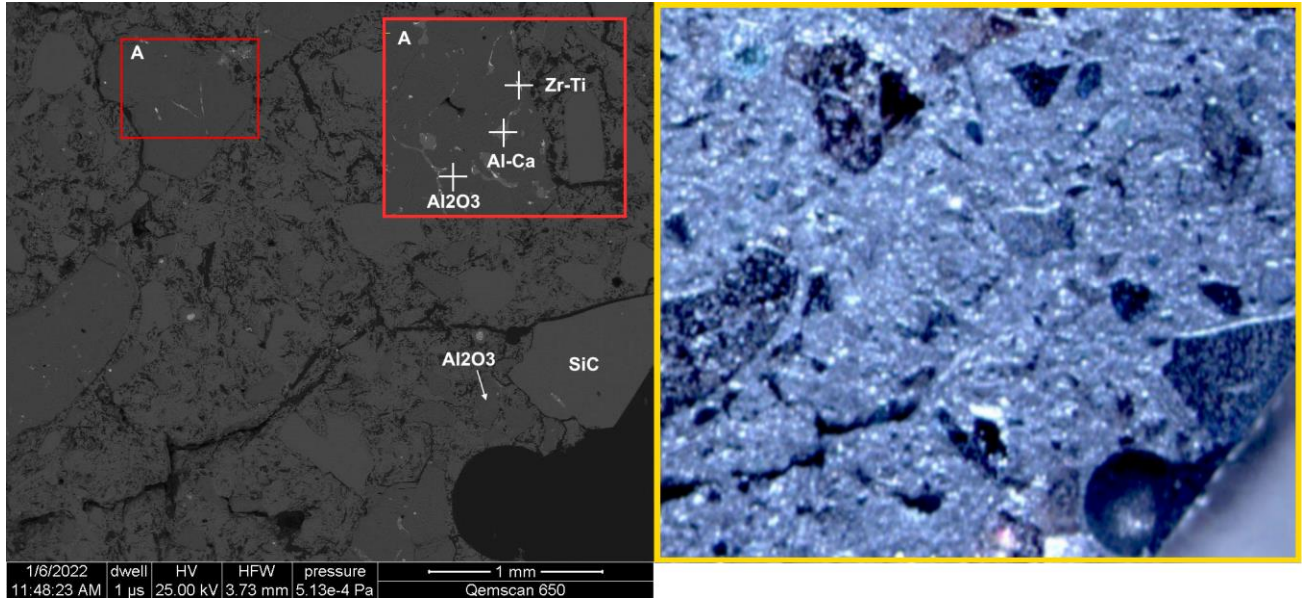
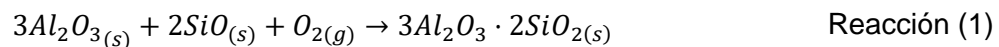


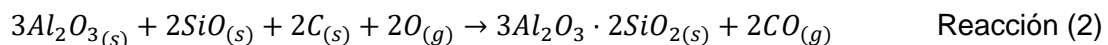
Figura 22. Izquierda: Imagen BEI del refractario original  $Al_2O_3$ -SiC 2.  $Al_2O_3$ : alúmina, SiC: carburo de silicio, Al-Ca: alúmina con impurezas de calcio, Zr-Ti: zirconita con impurezas de titanio. Derecha: Imagen microscópica de la misma posición de la imagen BEI izquierda.

En la Figura 21 se evidencia la diferencia en la composición de ambos materiales refractarios a partir de la comparación de los difractogramas de los dos materiales refractarios de alúmina-carburo silicio. Las diferencias en las señales adquiridas son atribuibles a la presencia de mullita en la estructura del primer material.

Lian et al. [48] reportaron que la formación de las distintas fases de mullita depende de las materias primas utilizadas, así como de la temperatura y presión parcial de  $O_{2(g)}$  y  $CO_{(g)}$  durante la sinterización. Las reacciones de formación de mullita (reacciones 1 y 2) son altamente factibles de efectuarse en los sistemas Al-Si-O-C a las temperaturas de fabricación de los refractario.



$$\Delta G^0 = -1592555 + 505.85T [J]$$



$$\Delta G^0 = -1813637 + 326.46T \text{ [J]}$$

De acuerdo con los diagramas de predominancia del sistema Al-Si-O-C de la Figura 23, se identifica un amplio intervalo de condiciones de  $P_{O_2}$  y  $P_{CO}$  en el que la mullita y el carburo de silicio coexisten.

Es importante destacar que, no se identificaron estudios en la literatura que relacionaran la resistencia a la corrosión de materiales refractarios conteniendo mullita con cobre blíster, por lo que se desconoce su efecto sobre el comportamiento de estos refractarios. Pese a ello, Lian et al. [48] demostraron que los refractarios que contienen dicha fase poseen mejores propiedades termomecánicas, lo cual puede traer beneficios operacionales.

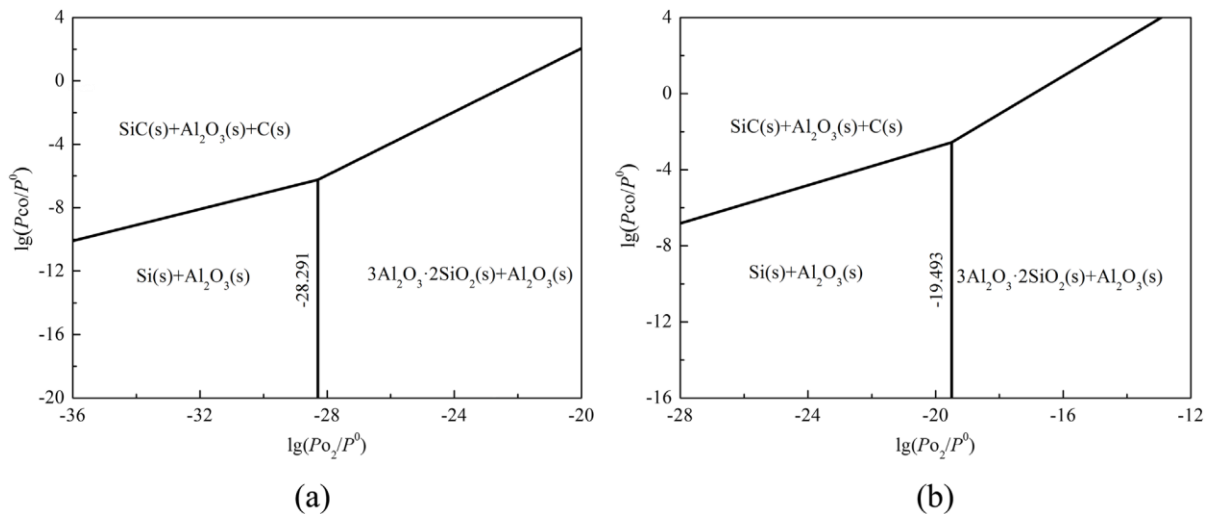


Figura 23. Diagramas de predominancia del sistema Al-Si-O-C a diferentes temperaturas: (a) 1000 °C, (b) 1400 °C. [48]

#### 4.1.4. Refractarios con zirconita

En este trabajo de investigación, se utilizaron también dos refractarios con zirconita. Los refractarios de zirconita estabilizada poseen propiedades para ser utilizados en el revestimiento de hornos pirometalúrgicos, por ejemplo, en los hornos de fusión de arco eléctrico [49], y en hornos de fusión de vidrio y para la colada continua de acero [50]. La zirconita tiene una temperatura de fusión de 2715 °C, alta dureza y tenacidad, así como una buena resistencia al desgaste y al choque térmico [51].

Los minerales base de los refractarios de zirconita investigados fueron magnesia o alúmina, por lo que se identificarán como refractarios Mg-Zr y Al-Zr. Los refractarios del tipo alúmina-zirconita (y mullita) han sido ampliamente utilizados en hornos de fundición de vidrio y poseen una alta resistencia a la corrosión por elementos alcalinos y alcalinotérreos [52].

En la Figura 24 se presentan imágenes de la microestructura del refractario Al-Zr. Se observan granos de mullita con diferentes proporciones de alúmina y una amplia distribución de tamaños. A lo largo de la matriz refractaria, se observa una fase compuesta de zirconita con una cierta proporción de sílice en forma de óvalos. Se logran apreciar, además, poros con un diámetro aproximado de  $10^{-1}$  mm. La composición química de estas fases se describe en la Tabla 7.

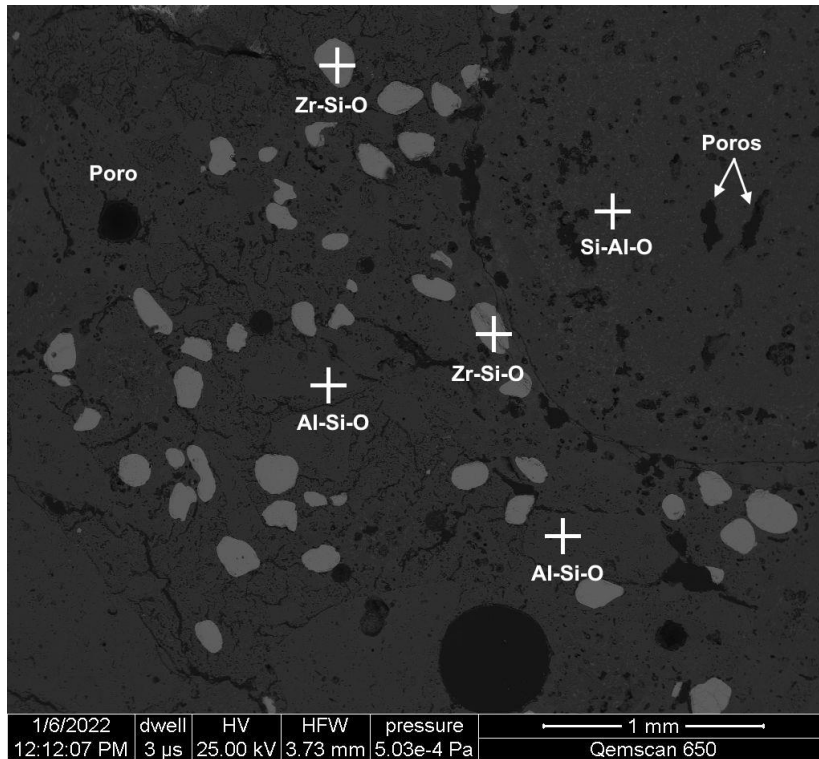


Figura 24. Imagen BEI del refractario original Al-Zr. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Si-Al-O: fase de sílice con alúmina, Zr-Si-O: zirconita con impurezas de sílice.

Tabla 7. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 24 (unidades en porcentaje en peso).

Fase	Zr	Si	O	Al
Zr-O-Si	57.1	14.7	28.2	-
Si-Al-O	-	32.0	42.5	25.5
Al-Si-O	-	14.2	42.8	43.0

Los resultados del análisis de DRX mostrados en la Figura 25 A indican la presencia de alúmina, mullita y zirconita con sílice. Por otro lado, el análisis de FRX confirmó la existencia de alúmina y sílice en una proporción del 82% en peso de la muestra, un 7% de zirconita y trazas de óxidos de hierro y titanio.

El refractario Mg-Zr es un ladrillo sinterizado de magnesita y circonio, utilizado principalmente en hornos de cuba de vidrio. La microestructura de este refractario se muestra en la Figura 26, que

exhibe una matriz con granos de magnesita y otros de zirconita con trazas de magnesio de menor tamaño distribuidos en toda la estructura refractaria, y cuya composición se muestra en Tabla 8. La liga del refractario se encuentra compuesta por las mismas fases, considerando además algunos granos de magnesita y sílice. Si bien, se observa una matriz compacta, existe un número considerable de poros en los límites de grano que componen al refractario.

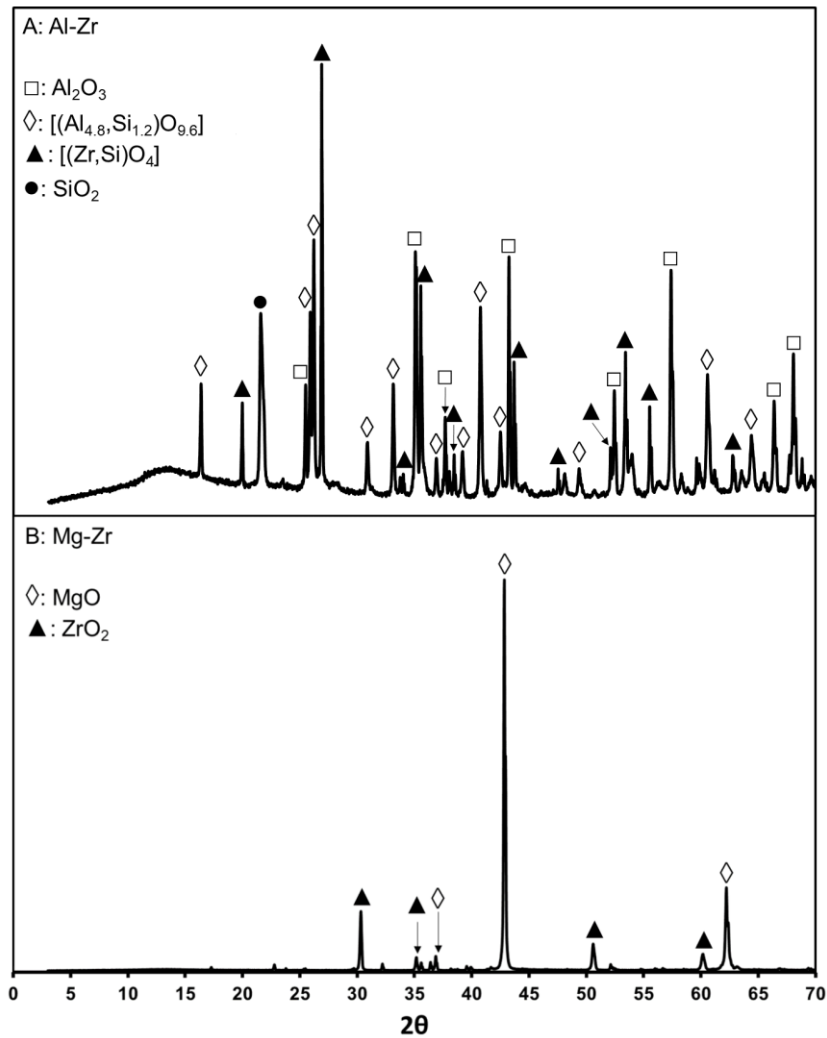


Figura 25. Difractogramas de rayos X de los refractarios con zirconita. A: Refractario Al-Zr.  $\square$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\diamond$ : Mullita ( $\text{Al}_{4.8}\text{O}_{9.6}\text{Si}_{1.2}$ ),  $\blacktriangle$ :  $[(\text{Zr}, \text{Si})\text{O}_4]$ ,  $\bullet$ :  $\text{SiO}_2$ . B: Refractario Mg-Zr.  $\diamond$ :  $\text{MgO}$   $\blacktriangle$ :  $\text{ZrO}_2$ .



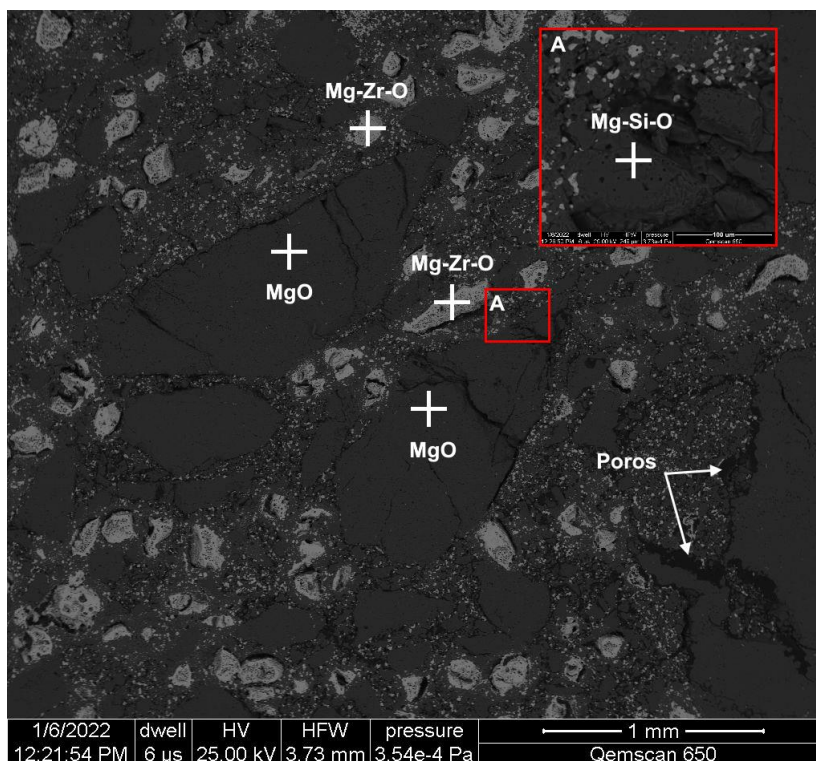


Figura 26. Imagen BEI del refractario original Mg-Zr. MgO: magnesita, Mg-Si-O: fase compuesta de magnesita y sílice, Mg-Zr-O: zirconita con impurezas de magnesita.

Tabla 8. Análisis SEM-EDS de las fases mostradas en la Figura 26 (unidades en porcentaje en peso).

Fase	Mg	O	Zr	Si
MgO	64.0	36.0	-	-
Mg-Zr-O	2.90	23.3	73.8	-
Mg-Si-O	40.8	39.6	-	19.6

A partir de los análisis de DRX se detectó solo la presencia de magnesita (87.1% en peso) y zirconita (12.9% en peso). Tal como se observa en los difractogramas de la Figura 25, se obtuvieron señales de baja intensidad relativa que posiblemente corresponden a olivino [(Mg<sub>1.62</sub>, Si, Fe<sub>0.38</sub>) O<sub>4</sub>]. En contraste, los resultados del análisis de FRX indican que este refractario tiene la siguiente composición química en porcentaje en peso: 75% de magnesita, 16% de zirconita, 6% de sílice y 1% de óxidos de hierro, estando estos últimos posiblemente relacionados con la presencia del olivino.

#### 4.1.5. Caracterización de la porosidad

Características microestructurales adicionales de los materiales refractarios fueron analizadas con la técnica BET (Brunauer–Emmett–Teller), específicamente en el equipo Quantachrome NOVA 2200e, un analizador de tamaño de poros y de área superficial de alta velocidad. El procedimiento se detalla a continuación:

1. Secado de la muestra en a temperatura constante de 110 °C durante 24 horas.
2. Desgasificación en vacío profundo a una temperatura de 350 °C durante 18 horas.
3. Medición con nitrógeno en 40 puntos (con un paso  $\Delta P/P_0 = 0.05$ ), para la adsorción y desorción de gas.

Para todas las pruebas, los pasos dos y tres se realizaron en duplicado. Este método permite conocer el área superficial específica interna del refractario (SSA, por sus siglas en inglés), así como la distribución de tamaños de microporos ( $d_{poro} < 2$  nm) y mesoporos ( $d_{poro}$  entre 2 nm y 50 nm). La teoría BET se puede aplicar sobre una presión relativa ( $\Delta P/P_0$ ) de 0.05 a 0.35 en el intervalo válido de la isoterma de adsorción en la forma de monocapas, a partir de lo cual se obtiene el valor del área superficial específica (SSA).

Una explicación general del método y sus alcances para usos prácticos fue dada por Bardestani et al. [53], mientras que, el detalle del comportamiento de las isotermas de equilibrio de fisisorción del gas (nitrógeno como adsorbato) se puede encontrar en el trabajo de Gregg y Sing [54].

En la Figura 27, se muestran los resultados de las mediciones BET realizadas. Las barras muestran el porcentaje relativo de cada medición respecto del valor máximo de su categoría, las cuales incluyen mediciones del área superficial específica, microporosidad, mesoporosidad y macroporosidad. El material refractario con mayor valor de SSA corresponde al refractario de MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que los refractarios con menor SSA corresponden a los refractarios de Alta MgO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC. Una tendencia similar se observó en los resultados de la microporosidad por el método HK (radio de los poros <1 nm) y mesoporosidad DFT (radio de los poros de 1-18 nm).

Los resultados obtenidos de la medición de la mesoporosidad BJH (para radios de poro de 1 a 400 nm) indican que el refractario con mayor índice es el Mg-Zr, manteniéndose el refractario Alta MgO de entre los más bajos. Similares resultados se obtienen para la medición de la macroporosidad, aunque el refractario con el índice más alto corresponde en este caso al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC 1.

Por otro lado, las curvas de adsorción y desorción de gas mostradas en el Anexo 8.2, sugieren que los refractarios de Mg-Cr y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC 2 presentan histéresis, es decir que el mecanismo de desorción es distinto que el de la adsorción, lo que tiene estrecha relación con la condensación capilar en los mesoporos. El comportamiento de la gráfica en forma de bucle se asocia principalmente con la geometría del poro, correspondiendo, en este caso, a poros cilíndricos y alargados.

En resumen, como se observó en las imágenes BEI de más arriba, el refractario de alta magnesia se caracteriza por la mínima área reactiva, microporosidad HK y mesoporosidad DFT, formando una



estructura compacta de baja porosidad. En contraste, el refractario de magnesia-cromita se caracteriza por su alto valor relativo de área superficial específica, microporosidad HK y mesoporosidad DFT, mostrando una estructura de mesoporos largos y delgados.

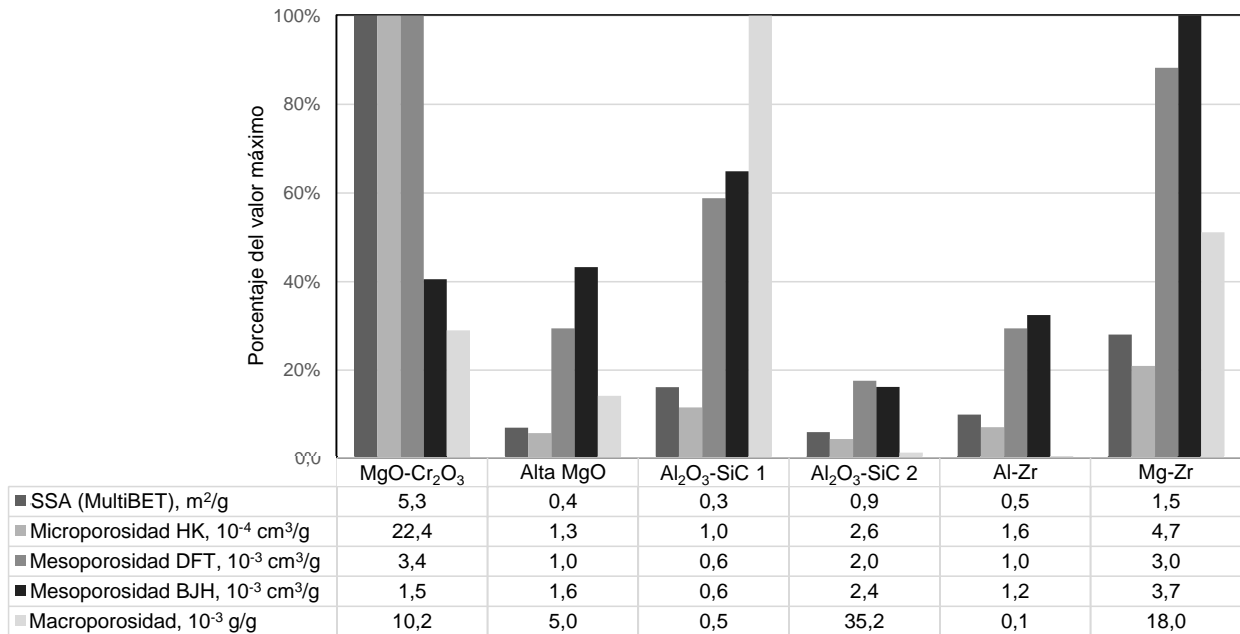


Figura 27. Resumen resultados de porosidad y área superficial. Barras expresan el porcentaje del valor máximo de su categoría.

En términos generales, en esta sección se caracterizaron los refractarios ensayados mediante análisis Qemscan, DRX y FRX, además de obtener información de la microestructura de los poros. Se verificó que el refractario de referencia (MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contiene mayoritariamente óxidos de Mg, Cr y Fe, los cuales se distribuyen en granos de periclasa, cromita, y magnesia-cromita electrofundida. Además, entre los refractarios estudiados, el de MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizó por tener la mayor porosidad y área superficial específica.

Se confirmó también que el refractario de Alta MgO está compuesto principalmente por periclasa y posee una baja porosidad. En cuanto a los refractarios de alúmina-carburo de silicio, se demostró que el refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 1 contiene, además de alúmina y carburo de silicio, mullita (Al<sub>4,8</sub>O<sub>9,6</sub>Si<sub>1,2</sub>). Esta última fase no fue detectada en el refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2.

En cuanto a los refractarios con zirconita, se distinguieron por sus minerales base de fabricación. En el refractario del tipo alúmina-zirconita se detectó la presencia de mullita, alúmina, sílice y zirconita con sílice. En contraste, se corroboró que el refractario del tipo magnesia-zirconita posee granos de magnesia, zirconita con magnesita y una fase oxidada compuesta de magnesia y sílice. Este refractario mostró también altos valores de porosidad.

## 4.2. Ensayo de mojabilidad

Tal como se precisó anteriormente, se efectuaron ensayos de mojabilidad en condiciones neutra y oxidante, con el fin de estudiar el comportamiento de los materiales refractarios en contacto con cobre blíster bajo situaciones ideales, así como en condiciones equivalentes bajo los que se efectúa la operación de los hornos industriales de conversión y refino, es decir, con la inyección de un gas oxidante. En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de estos ensayos, así como la semicuantificación de las fases formadas mediante Qemscan®.

### 4.2.1. Refractario de magnesia-cromita

En la Figura 28, se presenta la evolución del volumen infiltrado y el ángulo de contacto izquierdo y derecho medido durante los ensayos de mojabilidad del refractario de magnesia-cromita. En la Figura 29, se incluyen, además, imágenes de la silueta de cobre blíster sobre el refractario adquiridas en tiempos característicos de la prueba, así como fotografías del corte transversal del refractario montado en resina epóxica para su análisis.

Tanto los gráficos de infiltración y de ángulo de contacto como las imágenes muestran que el cobre blíster se infiltró completamente en la matriz del refractario, avanzando con mayor rapidez durante el ensayo en condiciones oxidantes. Los ángulos de contacto izquierdo y derecho fueron similares para ambas pruebas, por lo que los resultados se asocian al fenómeno de interacción interfacial estudiado.

Bajo condiciones de atmósfera neutra, el cobre blíster se infiltró rápidamente durante la primera mitad del ensayo (80% del volumen inicial), y de acuerdo con los resultados, la infiltración se efectuó de manera más gradual durante la segunda mitad de la prueba (20% del volumen de la muestra inicial).

Desde el inicio, el ángulo de contacto fue menor que  $90^\circ$ , y disminuyó sostenidamente por la deformación de la gota causada por la presión capilar que ejerció el fundido al interior de los poros. Si bien, se observa una disminución continua del ángulo de contacto, a los 450 s se registró un aumento en su valor de  $30^\circ$  a  $40^\circ$ , que descendió rápidamente hasta los  $10^\circ$ . En este instante, se asume que los poros se saturaron en cobre blíster, desplazando axialmente a la gota fundida (Figura 30) lo que fue causado por la presión capilar ejercida en los poros circundantes aún no saturados.

Por otro lado, bajo condiciones oxidantes, la velocidad de infiltración fue significativamente mayor y de acuerdo con los resultados, la masa total de cobre blíster se infiltró en menos de 50 s desde el inicio de las mediciones. El ángulo de contacto disminuyó de manera prácticamente instantánea

hasta alcanzar un valor nulo. La secuencia de imágenes mostradas en la Figura 29 inferior derecha, muestra que el cilindro de cobre blíster no se fundió completamente al inicio de la prueba, sin embargo, conforme el material lograba fundirse, se infiltró rápidamente en el refractario. Por este motivo, no fue posible adquirir información válida de la evolución del ángulo de contacto bajo estas condiciones.

En general, no se identificó evidencia de reacción química entre ambas fases, por lo que su interacción se puede describir como mojabilidad no reactiva con infiltración espontánea ( $\theta < 90^\circ$ ) tanto en ambiente oxidante como neutro, aunque el oxígeno aumentó considerablemente la velocidad de infiltración.

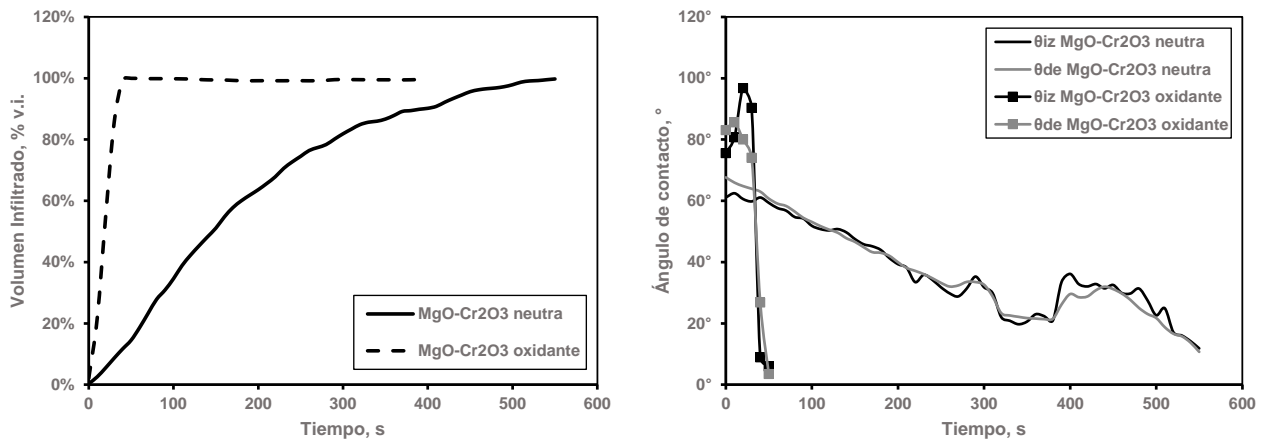


Figura 28. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario magnesia-cromita en condiciones neutra y oxidante. Izquierda: Evolución del volumen infiltrado. Derecha: Evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.

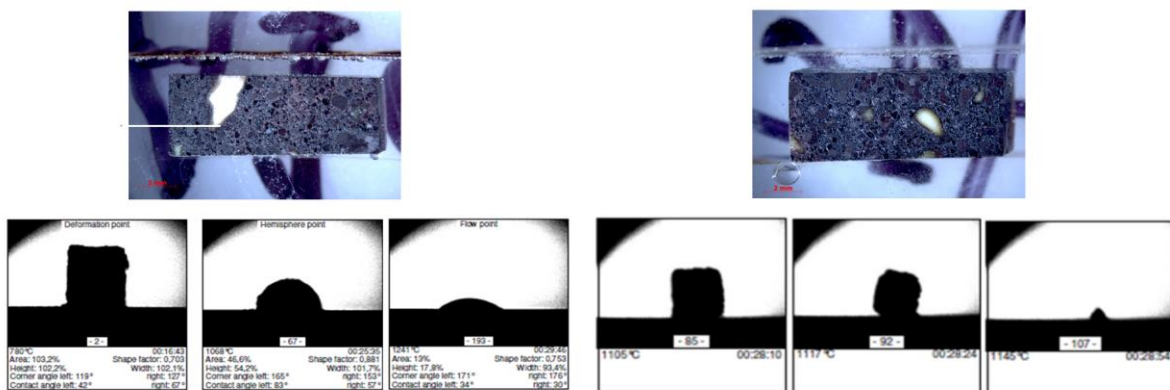


Figura 29. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario magnesia-cromita ensayado bajo condiciones neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.

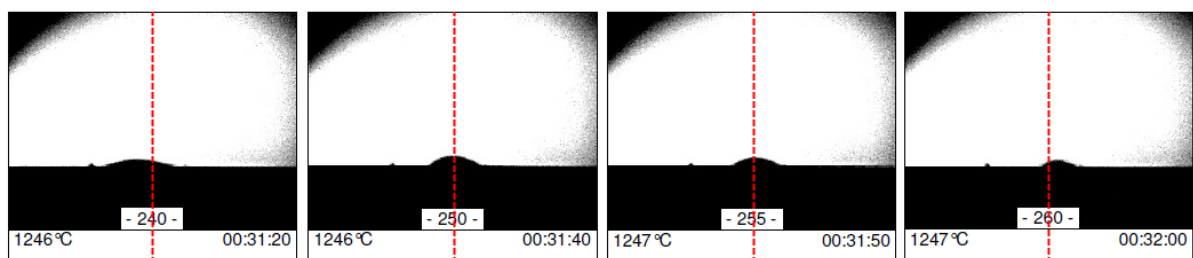


Figura 30. Silueta del cobre blíster fundido sobre el refractario  $MgO - Cr_2O_3$  durante el ensayo de mojabilidad ensayado bajo condición de atmósfera neutra, en la cual se aprecia el desplazamiento axial de la gota fundida.

Tomando en consideración el alto grado de infiltración del fundido en el refractario durante ambos ensayos, es pertinente analizar las interacciones entre ambas fases, lo que se realizó a partir de las imágenes de electrones retrodispersados (BEI) y el análisis semicuantitativo Qemscan® de las fases de interés.

En la Figura 31, se muestra una imagen BEI del refractario del ensayo en atmósfera inerte, en la cual se observa que el cobre blíster logró infiltrarse hasta la zona inferior del material. Al expandir la zona de la interfase (zona A de la Figura 32), se observa que el blíster avanzó a través de los poros más pequeños, causado por la presión capilar alta que se genera en este tipo de poros.

Al analizar la composición de la fase metálica alrededor de los granos, se detectó la presencia de cromo y hierro entre 1% y 4% en peso indicando la interacción química del cobre blíster y los constituyentes del refractario.

En la ampliación B de la Figura 32, se analizan tres puntos selectos de un grano de cromita, en los cuales se detectaron cantidades de cobre de 27% en peso en la interfase, y de 1.5% y 0.6% en peso en posiciones internas del grano de cromita.

Del mismo modo, se determinó la presencia de cobre al interior de las partículas de periclasa (5% en peso en la interfase y 2% al interior del grano) mientras que en el grano de magnesia-cromita electrofundida entre 3.5% en peso en la interfase y 0.3% en peso al interior del grano.

En cuanto al ensayo realizado en ambiente oxidante, fue similar al ensayo anterior (Figura 33), así como la concentración de hierro y cromo en cobre blíster infiltrado. De igual modo, se analizaron tres puntos al interior de los granos del refractario, así como en la interfase en contacto con el cobre blíster.

Los resultados muestran que, bajo condiciones oxidantes, los granos de cromita presentaron un menor contenido de cobre (0.6% a 2.3% en peso de Cu) respecto de lo observado en atmósfera

neutra, siendo los granos de periclasa y magnesia-cromita electrofundida los que mayor cambio en su composición experimentaron por su contacto con la fase fundida, tal como se resume en la Tabla 9.

Tabla 9. Contenido de cobre al interior de los granos del refractario de magnesia-cromita en condiciones oxidantes y neutras. Chr: cromita, Pc: periclasa y Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida

Grano	Atmósfera neutra		Atmósfera oxidante	
	Interfase	Interior	Interfase	Interior
Chr	27.0	0.6	2.3	0.6
Pc	5.0	2.0	26.0	22.0
Mc-ef	3.5	0.3	19.3	18.0

En consecuencia, tanto la velocidad de infiltración como la interacción con los granos implican una evidente diferencia entre ambas condiciones estudiadas, resultado que será discutido en la sección siguiente.

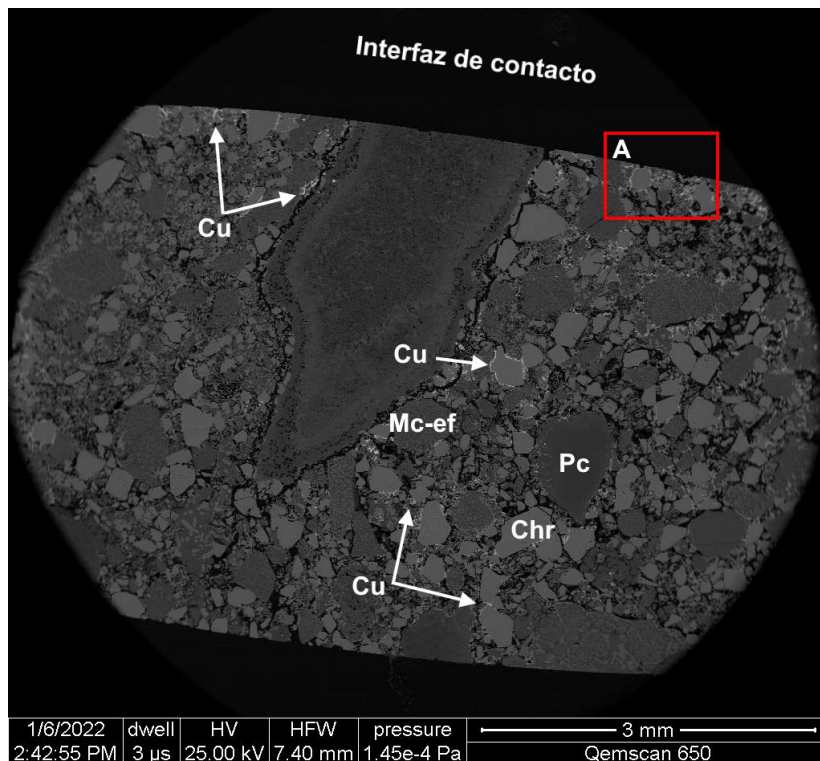


Figura 31. Imagen BEI del refractario de magnesia-cromita posterior al ensayo de mojabilidad bajo atmósfera neutra. Cu: cobre blíster, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclasa, Chr: cromita.

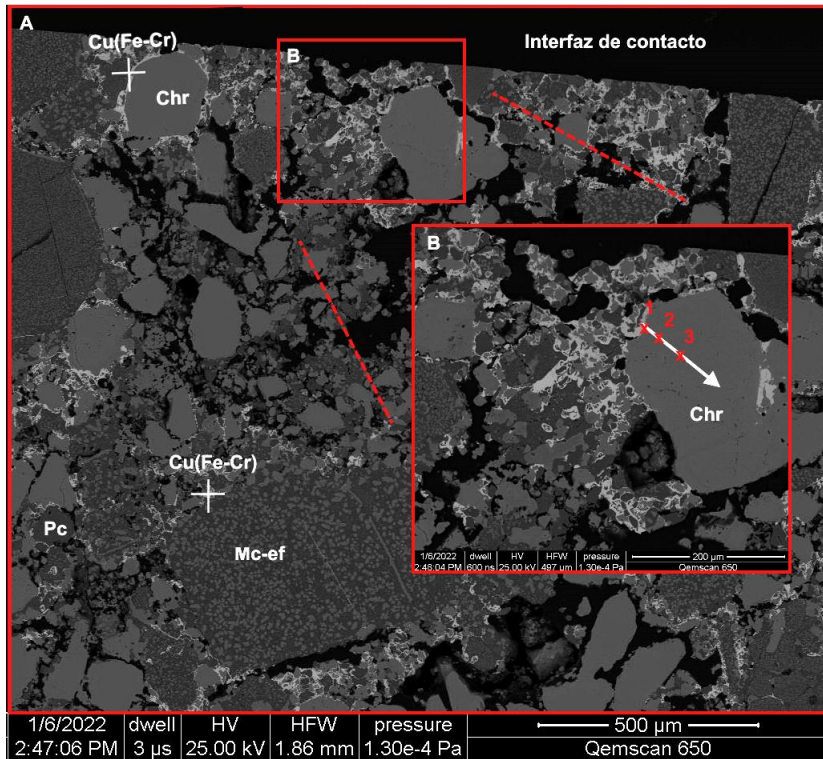


Figura 32. Ampliación A de la imagen BEI de la Figura 31 (refractario MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ensayado bajo atmósfera neutra). Cu(Fe-Cr): fase de cobre blíster con hierro y cromo, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclase, Chr: cromita.



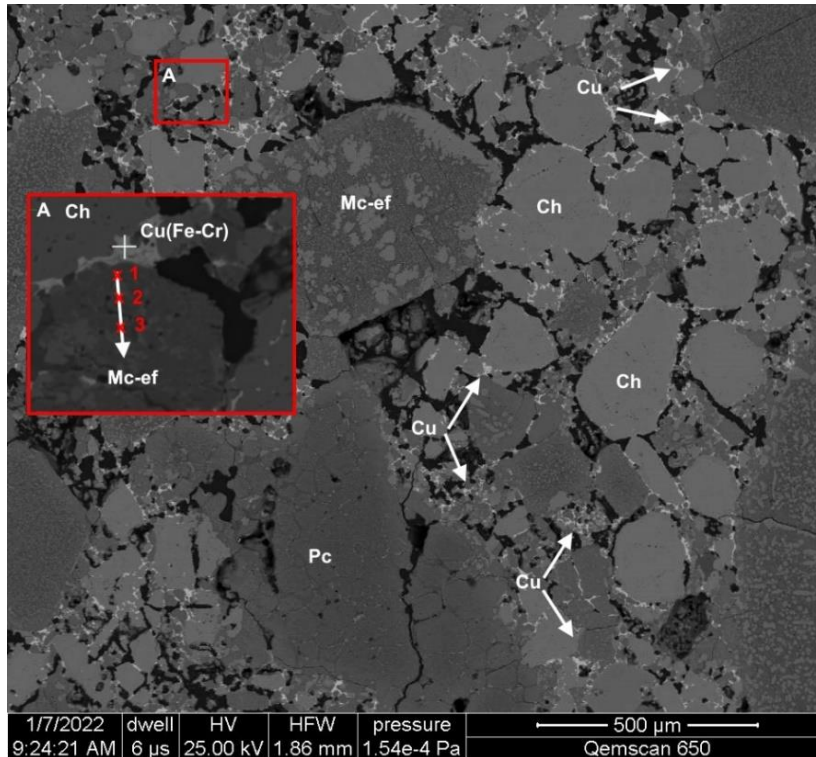


Figura 33. Imagen BEI del refractario de magnesia-cromita posterior al ensayo de mojabilidad bajo atmósfera oxidante. Cu: cobre blíster, Cu(Fe-Cr): cobre blíster con hierro y cromo, Mc-ef: magnesia-cromita electrofundida, Pc: periclase, Chr: cromita.

#### 4.2.2. Refractario de alta magnesia

En general, el refractario de alta magnesia presentó una excelente resistencia a la infiltración durante todos los ensayos. En la Figura 34 se muestra la evolución del volumen de infiltrado y del ángulo de contacto izquierdo y derecho de los ensayos en atmósfera oxidante y neutra.

El refractario no presentó infiltración en ninguno de los casos, tal como se observa en la Figura 35. En esta figura, se presenta la evolución de la silueta en tiempos relevantes durante los ensayos, además de un corte transversal del refractario montado en resina epóxica para su posterior análisis.

Se observa que, tanto para el ensayo en atmósfera neutra como bajo condiciones oxidantes, el cobre blíster se retuvo íntegramente sobre la superficie del refractario, formando una esfera con un orificio central causado por el enfriamiento súbito con agua. Además, mediante la inspección visual del refractario se verificó que permaneció inalterado tras los ensayos en ambas condiciones.

En cuanto al ángulo de contacto, por la similitud de las curvas de evolución de los ángulos izquierdo y derecho se asume que el ensayo representa correctamente al fenómeno superficial que se pretende estudiar. Además, se observa que, bajo ambas condiciones de la atmósfera, el ángulo de contacto es mayor que  $90^\circ$ , asociado a la baja mojabilidad del refractario por la fase fundida. Sin

embargo, en presencia de oxígeno, el ángulo de contacto se redujo desde 105° hasta 95°, aproximadamente, como se aprecia en la Figura 34 derecha. Pese a la reducción observada del ángulo de contacto durante el ensayo, en ningún caso fue inferior a 90°, por lo que no ocurrió infiltración espontánea.

En general, debido al comportamiento de la fase fundida sobre el refractario durante los ensayos, se puede aseverar que la interacción entre el cobre blíster y el refractario de alta magnesia es del tipo mojabilidad no reactiva con un ángulo de contacto mayor a 90°, dado que no se observa infiltración durante ambos ensayos. Este tipo de interacción evita tanto la infiltración (dependiendo de la altura del baño fundido) como la degradación de la mampostería refractaria, por lo que resulta en un aumento de la vida útil de la mampostería y, por lo tanto, mejora directamente la disponibilidad operacional del reactor.

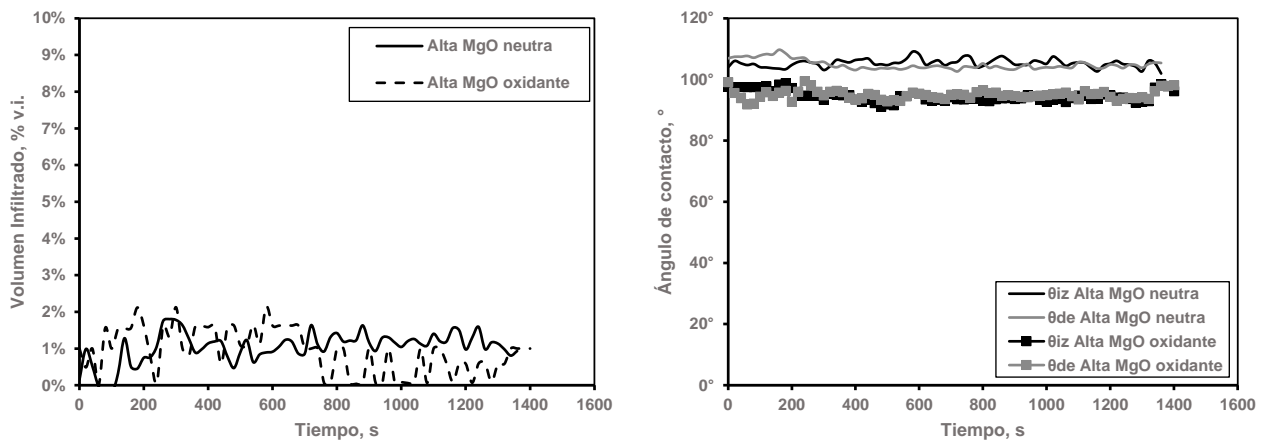


Figura 34. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de alta magnesia bajo condiciones neutras y oxidantes. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.



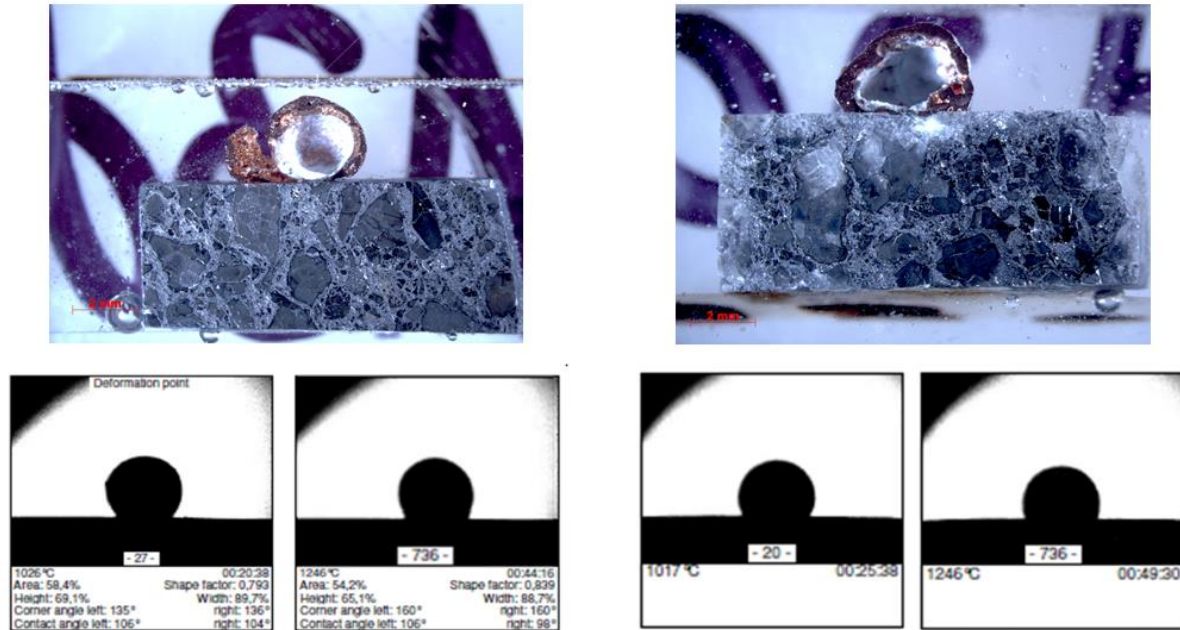


Figura 35. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de alta magnesia bajo condiciones neutras y oxidantes. Imagen superior: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imagen inferior: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos.

Los refractarios ensayados también fueron analizados mediante SEM, con el objetivo de identificar infiltraciones e interacciones químicas entre las fases. En la Figura 36 se muestra una imagen BEI del refractario de alta magnesia ensayado en atmósfera neutra. Se observa que tanto los constituyentes como la estructura del refractario permanecieron sin cambios evidentes y no se identifica la presencia de cobre blíster en su interior.

Similarmente, la Figura 37 muestra una imagen BEI del refractario luego del ensayo realizado en condiciones oxidantes, en la cual se observa que el cobre blíster permaneció en la parte superior y que los granos de periclasa terminaron sin alteraciones. Para profundizar en el tema, se analizó la composición química de una sección cercana (menor a 3  $\mu\text{m}$ ) a la interfase cobre blíster-refractario.

En la ampliación de la zona A definida en la Figura 37, se observa que el cobre blíster se encuentra separado del refractario por la baja energía de adhesión entre las fases y la baja mojabilidad del blíster con este tipo de refractario. No se detectó evidencia experimental de disolución del cobre blíster en la matriz refractaria o viceversa.

Por otro lado, en la ampliación de la zona B, se observa una mayor interacción entre el cobre y el refractario. Incluso, en la interfase, el contenido de cobre en la periclasa fue del 18% en peso. Sin embargo, de acuerdo con los resultados, este fenómeno fue estrictamente interfacial, al encontrarse limitado a 10  $\mu\text{m}$  respecto de la interfase cobre blíster-refractario.

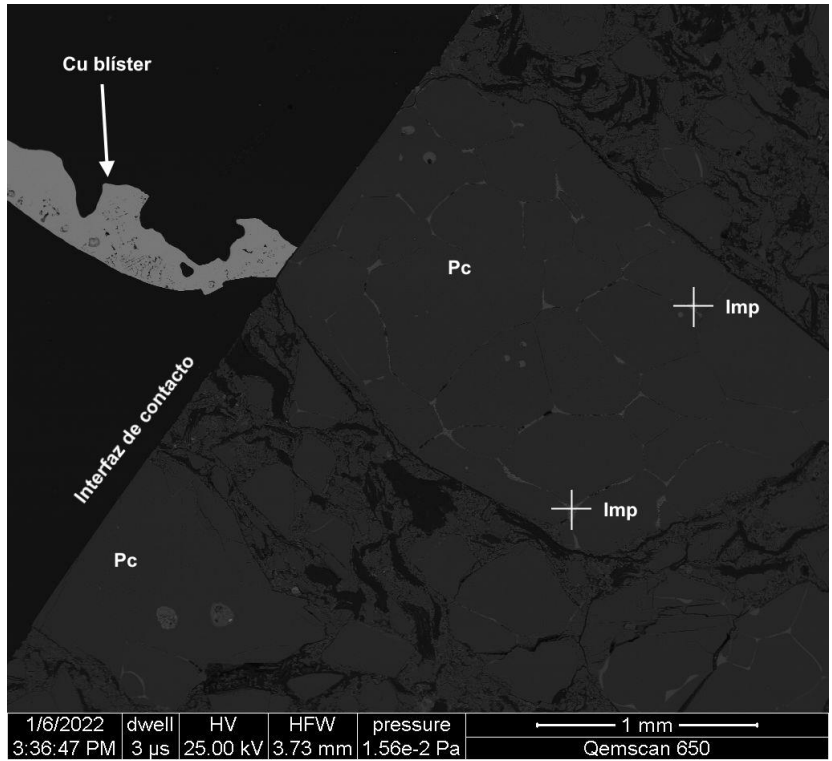


Figura 36. Imagen BEI del refractario de alta magnesia posterior al ensayo de mojabilidad bajo condición neutra. Cu: cobre, Pc: periclase, Imp: impurezas.

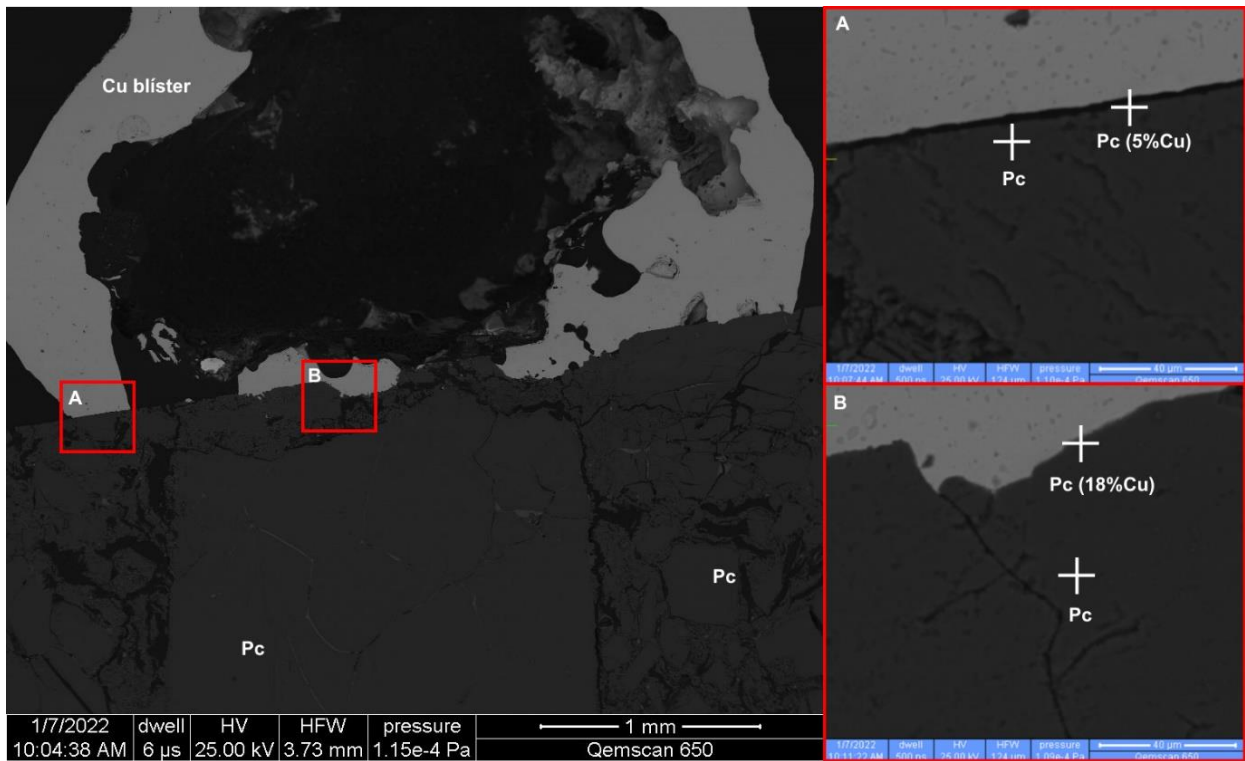


Figura 37. Imagen BEI del refractario de alta magnesia posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Cu: cobre blíster, Pc: periclase.

### 4.2.3. Refractarios alúmina-carburo de silicio

En esta sección, se analizan los resultados obtenidos durante los ensayos con los refractarios de alúmina-carburo de silicio. En la Figura 38, se muestra la evolución del volumen infiltrado y del ángulo de contacto del refractario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  1, tanto en ambiente oxidante como neutro.

Bajo condiciones neutras en la atmósfera, el refractario no fue infiltrado por la fase fundida, y el ángulo de contacto fue mayor que  $100^\circ$  durante todo el ensayo. Si bien, existe una diferencia cercana a  $10^\circ$  entre los valores del ángulo de contacto izquierdo y derecho, ambos evolucionan siguiendo la misma tendencia. Una posible explicación de lo anterior sería que, físicamente, el punto triple se situó sobre fases distintas (mullita, alúmina o carburo de silicio), sin embargo, este comportamiento se reprodujo en los cuatro ensayos realizados con este refractario, por lo que se considera que esta diferencia es representativa del ensayo.

De manera consistente con lo observado respecto de los valores del ángulo de contacto medidos en ambiente neutro, que fueron superiores a  $90^\circ$  (Figura 39), el refractario no fue infiltrado por la fase fundida, formándose una esfera casi perfecta sobre el sustrato, tal como se observa en las imágenes mostradas en la Figura 38. Aunque en estas imágenes se aprecia que el fundido se inclinó axialmente, esto ocurrió durante la etapa de enfriamiento y es ajeno a la interacción de las fases que se pretende estudiar en los ensayos, lo que se puede sustentar a través de las imágenes de la silueta del fundido sobre el refractario. Con base en lo anterior, la interacción del refractario de alúmina-carburo de silicio en contacto con cobre blíster bajo condiciones de atmósfera inerte, se puede clasificar como mojabilidad no reactiva con ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$ .

Por otro lado, el volumen del fundido infiltrado disminuyó al comienzo de las pruebas en ambiente oxidante, adquiriendo incluso valores negativos, mientras que, en la segunda mitad, aumentó hasta alcanzar valores positivos del 50% respecto del volumen inicial. Lo anterior es explicado pues desde la fusión de la fase metálica, reaccionó con ciertos componentes del refractario, aumentando de esta forma su volumen. Esto se valida con las imágenes mostradas en la Figura 39 de la evolución de la silueta del fundido. Inicialmente, el material fundido comenzó a extenderse sobre la superficie del refractario, y posteriormente, reaccionó, se infiltró y luego se saturó, formando una capa de productos de la reacción entre ambas fases. Al final de la prueba, estos productos formaron una semiesfera que se situó en una posición distinta respecto de la original.

El comportamiento observado del ángulo de contacto entre el refractario y el cobre blíster bajo condiciones de atmósfera oxidante no entrega información, aunque al ser menor que  $90^\circ$  y en conjunto con las variaciones del volumen de la silueta sobre el refractario permiten determinar que la interacción fue mojabilidad de tipo reactiva entre las tres fases en contacto (fundido, atmósfera y

refractario). Las imágenes del corte transversal muestran la formación de una capa de reacción, promovida en parte por la disolución del sustrato considerando los cambios en la silueta del fundido.

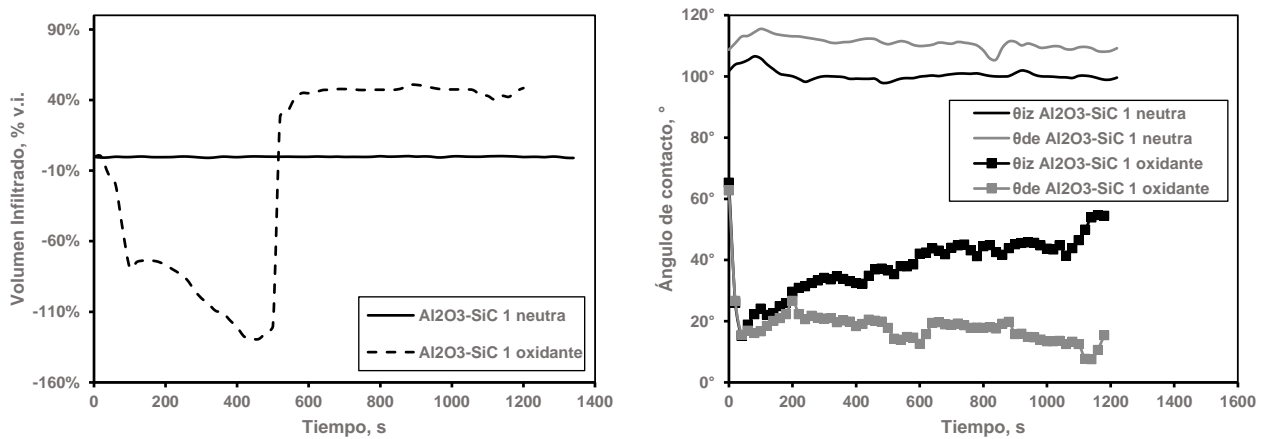


Figura 38. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario  $Al_2O_3-SiC$  1 en condiciones neutra y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.

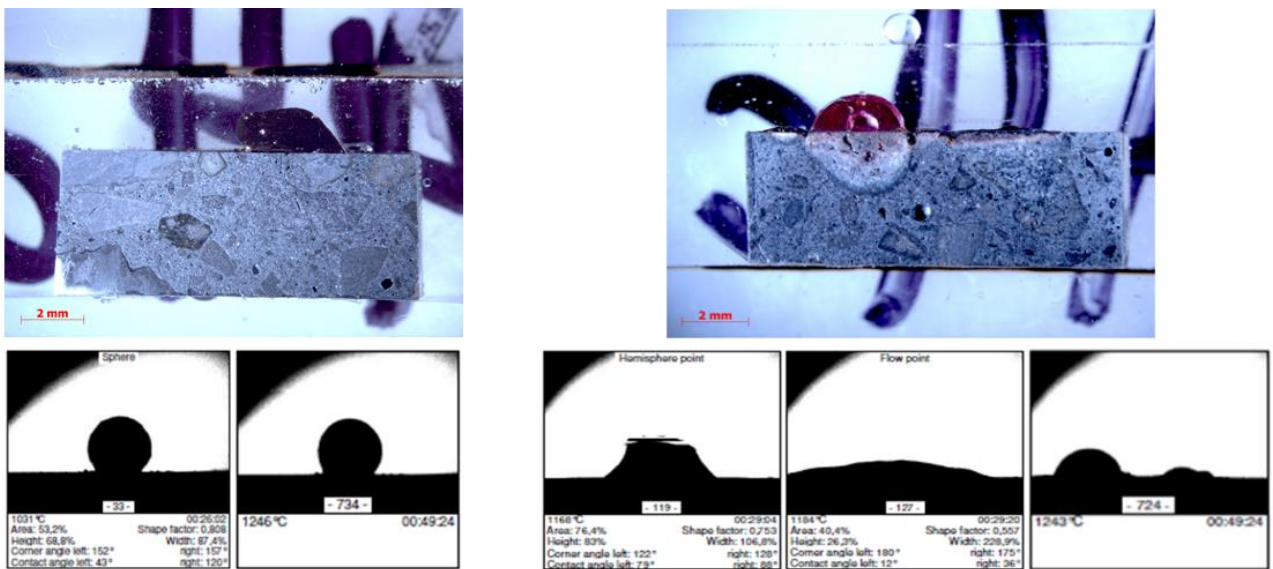


Figura 39. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de  $Al_2O_3-SiC$  en condiciones neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blister fundido sobre el refractario durante los ensayos.

Las imágenes BEI del ensayo con suministro continuo de nitrógeno (Figura 40), confirman la ausencia de cobre al interior del refractario, con sus especies constituyentes inalteradas. Sin embargo, como se observa en la ampliación A de esta figura, en la interfase se detectaron especies

que se produjeron a partir de la interacción entre el cobre blíster y el carburo de silicio y la mullita, en una distancia menor a 50  $\mu\text{m}$ .

Respecto de la estabilidad química del carburo de silicio, se identificaron granos con un contenido de cobre cercano al 2% en peso. Además, en los poros de los granos más próximos a la interfase, se formó una nueva fase compuesta principalmente de cobre (mayor al 90% en peso), con sílice, alúmina y oxígeno como principales impurezas en diferentes proporciones.

Lo anterior sustenta la interacción química entre la fase metálica fundida, la mullita y el carburo de silicio, sin embargo, considerando que estos ensayos se realizaron en ausencia de oxígeno, estas reacciones se condujeron solamente en la cercanía de la interfase, donde el potencial de oxígeno es relativamente alto.

Ahora bien, como se discutió previamente, en presencia de oxígeno ambiental, la interacción entre el fundido y el refractario fue considerable como se aprecia en la Figura 39.

En este ensayo se generó una capa de reacción desde la zona de contacto con el fundido y que se extendió hacia la matriz interna del refractario. Además, se identificó que, sobre el refractario, se formó un producto de reacción constituido principalmente de dos fases (Figura 41 derecha), la primera y la más abundante, compuesta de cobre (38% en peso), oxígeno (28% en peso), sílice (15% en peso), aluminio (13% en peso) y trazas de Ca, Ti y Fe. Además, en menor proporción, se formó una segunda fase compuesta de alúmina, cobre (1% a 12% en peso) y silicio (1% a 4% en peso).

Estos productos se generaron por la interacción química del fundido metálico con los constituyentes del material refractario en presencia del oxígeno ambiental. Por otro lado, en la matriz refractaria se detectó la presencia de cobre hasta del 9% en peso en la mullita además de impurezas como calcio, y cobre infiltrado en los poros de la estructura.

Lo anterior se ajusta en buena forma con los datos de evolución del volumen infiltrado de la fase fundida mostrados en la Figura 38, relacionado con la formación de productos que causaron la expansión del fundido desde el inicio de la prueba, que se infiltraron en la matriz del refractario y continuaron reaccionando.



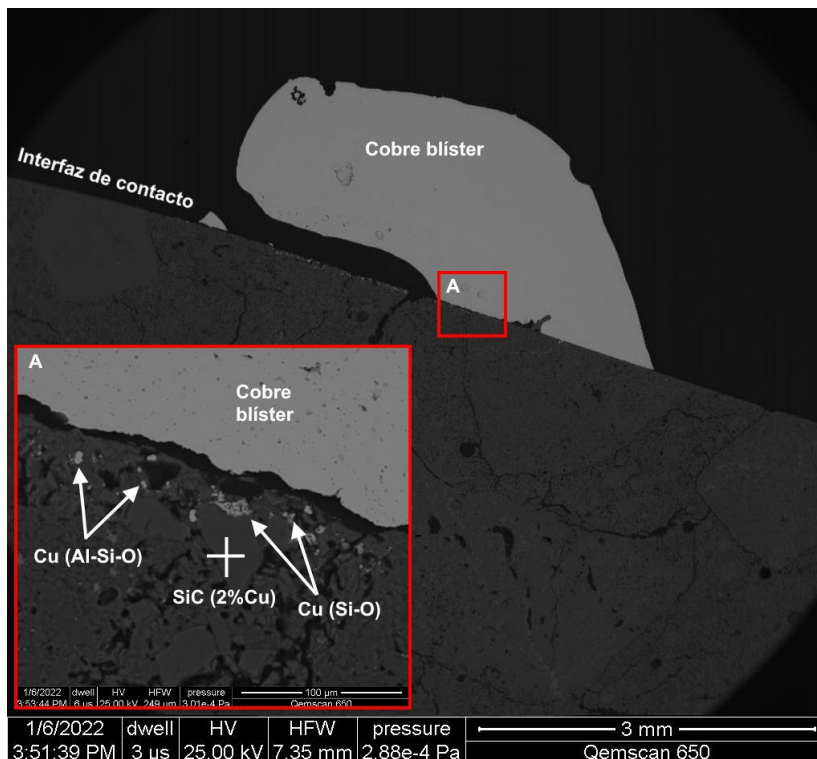


Figura 40. Imagen BEI del refractario de  $Al_2O_3$ -SiC 1 posterior al ensayo de mojabilidad en condiciones neutras. SiC: carburo de silicio, Cu: cobre, Cu (Si-O): fase de cobre con silicio y oxígeno, Cu (Al-Si-O): fase de cobre con aluminio, silicio y oxígeno.

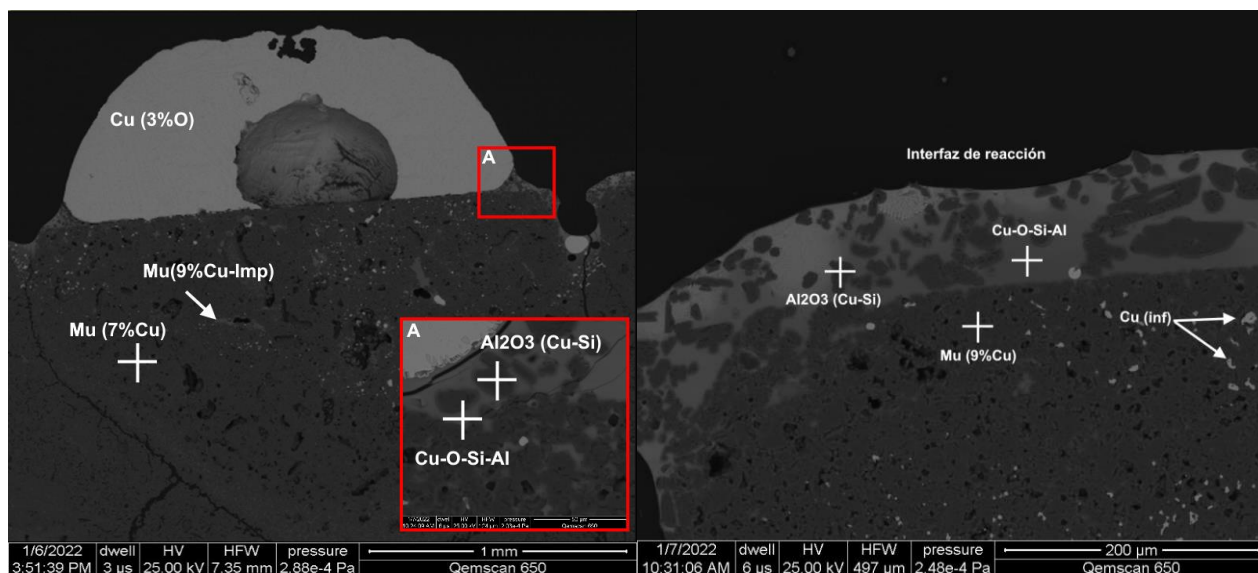


Figura 41. Imagen BEI del refractario de  $Al_2O_3$ -SiC 1 posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Cu (3%O): cobre blíster, Mu: mullita,  $Al_2O_3$ : alúmina, Cu-O-Si-Al: fase de cobre, oxígeno, silicio y aluminio, Cu (inf): cobre infiltrado en el refractario.

En la Figura 42, se muestra la evolución del volumen infiltrado y del ángulo de contacto para los ensayos realizados con el refractario  $Al_2O_3$ -SiC 2 en condiciones oxidante y neutra. Bajo condiciones

de atmósfera neutra, es decir, con el suministro continuo de  $N_{2(g)}$ , el refractario no fue infiltrado por la fase fundida de cobre, pues el ángulo de contacto inicial supera los  $100^\circ$ , disminuyendo levemente a lo largo del ensayo. En general, el ángulo de contacto izquierdo y derecho se comportan de manera similar finalizando en un valor constante de  $98^\circ$ .

Las imágenes de la evolución de la silueta del fundido se muestran en la Figura 43, en la cual se incluye, además, una imagen microscópica de la sección transversal del refractario ensayado. En la figura se observa que el cobre blíster solidificado se desprendió del sustrato refractario, indicando una baja energía de adhesión entre el sólido y el fundido.

En la Figura 44, se muestra una imagen BEI del refractario ensayado bajo condiciones de atmósfera neutra, a partir de la cual se determinó que los constituyentes del sustrato permanecieron sin alteraciones durante el ensayo. Solo en la interfase, se detectó cobre con bajo contenido de silicio, debido posiblemente a la mayor mojabilidad del SiC por la fase fundida. Aun así, en ausencia de oxígeno, la presencia de cobre en la matriz del refractario puede considerarse como despreciable. En este sentido, la interacción del material refractario  $Al_2O_3$ -SiC 2 con cobre blíster en atmósfera neutra puede clasificarse como mojabilidad no reactiva con ángulo de contacto mayor que  $90^\circ$ .

En contraste, los ensayos realizados con este material refractario en atmósfera oxidante condujeron a una fuerte interacción química entre las fases. En la Figura 42 (izquierda), se incluyen los valores de la evolución del volumen del fundido metálico sobre el refractario medidos a partir de que se alcanzó la temperatura de fusión del cobre blíster. El volumen del metal fundido disminuyó rápidamente, aumentando finalmente a valores sobre el valor inicial. Este comportamiento es un indicador de la ocurrencia de reacciones químicas que generan productos de mayor volumen que las especies iniciales, tal como se observa en la Figura 43 (superior derecha).

Los ángulos de contacto fueron consistentemente menores a  $50^\circ$  indicando que, desde el principio de la prueba, el refractario fue mojado por el fundido, corroborando la fuerte interacción entre ambas fases bajo las condiciones oxidantes en que se desarrolló el experimento.

Al analizar la imagen BEI del sustrato (Figura 45), se observa que la capa de reacción permaneció sobre el refractario, sin que lograra infiltrarse hacia la matriz. En general, se detectaron dos fases en la capa de reacción. La primera, de tonalidad oscura, corresponde a una fase compuesta de cobre (50% en peso), aluminio (12% en peso), silicio (12% en peso) y oxígeno (25% en peso). En cambio, la segunda fase que es significativamente más clara corresponde mayoritariamente a cobre (92% en peso), con un bajo contenido de silicio (5% en peso) y oxígeno (3% en peso), formada por la interacción entre el blíster y el carburo de silicio. Es importante precisar que, mediante SEM no es

posible cuantificar el contenido de carbono, por lo que la composición asignada a esta fase no incluye a este elemento.

Con base en lo observado experimentalmente, el ensayo de este material refractario en ambiente oxidante resultó en la interacción química del cobre blíster con la alúmina y el carburo de silicio de la matriz, formando una capa de producto que reacciona a menor velocidad, por la saturación de la capa en cobre. De este modo, la interacción de este refractario con cobre blíster y oxígeno atmosférico se puede clasificar como mojabilidad reactiva con formación de capa de producto y disolución del sustrato.

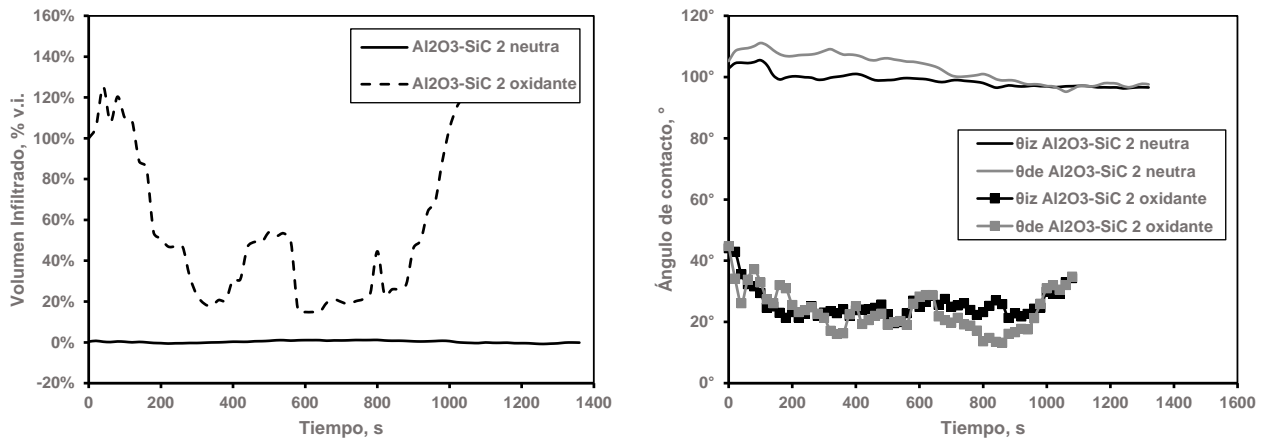


Figura 42. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de  $Al_2O_3-SiC 2$  en ambiente neutro y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.

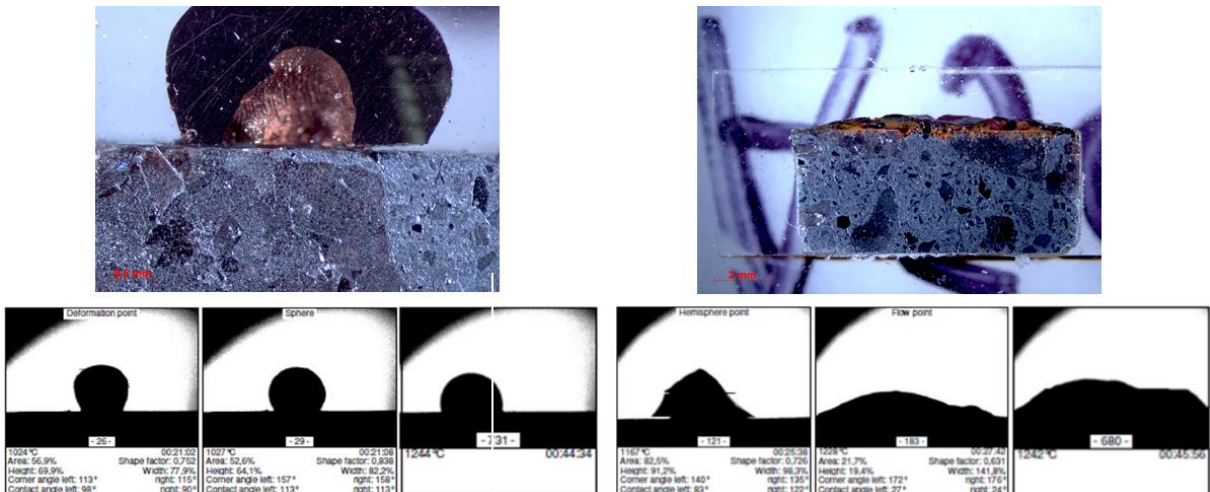


Figura 43. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de  $Al_2O_3-SiC 2$  en ambiente neutro y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos.



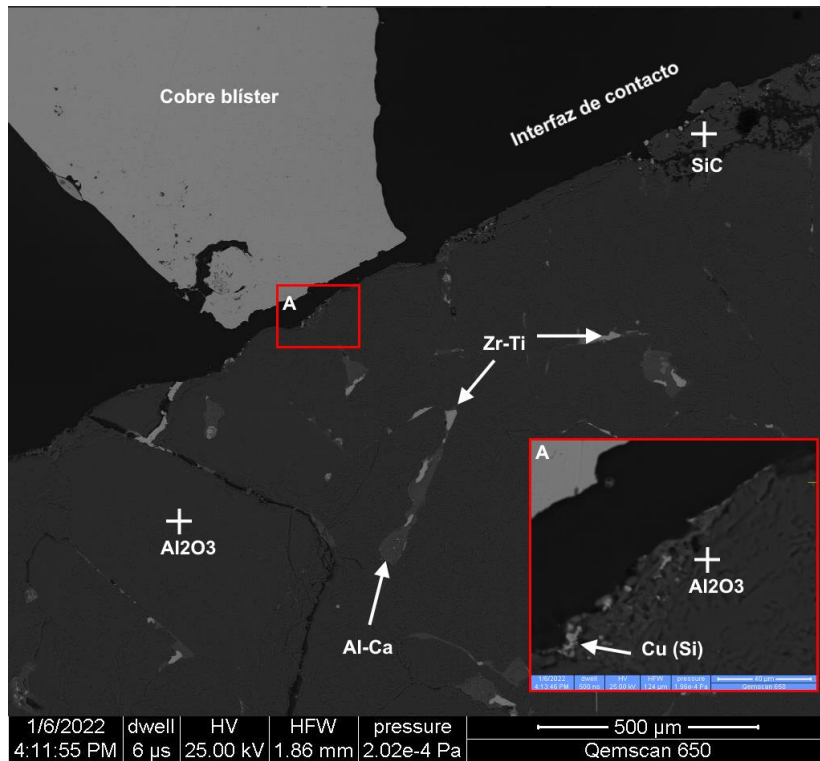


Figura 44. Imagen BEI del refractario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC 2}$  posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente neutro. SiC: carburo de silicio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : alúmina, Zr-Ti: zirconita con titanio, Al-Ca: alúmina con calcio, Cu (Si): cobre con bajo contenido de silicio.

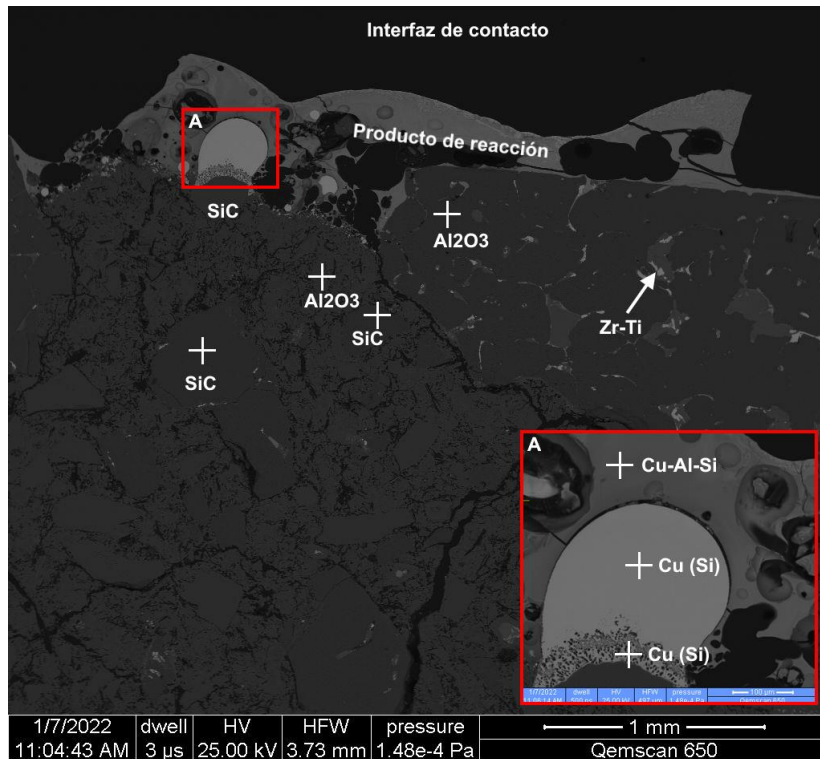


Figura 45. Imagen BEI del refractario de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2 posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. SiC: carburo de silicio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: alúmina, Zr-Ti: zirconita con titanio, Cu-Al-Si: fase de cobre, aluminio, silicio y oxígeno, Cu (Si): cobre con bajo contenido de silicio.

#### 4.2.4. Refractarios con zirconita

En esta sección, se analizan los resultados obtenidos con los refractarios con zirconita (Al-Zr). En la Figura 46, se muestra la evolución del volumen infiltrado y el ángulo de contacto del refractario de Al-Zr medidos durante los ensayos realizados en condiciones neutras de la atmósfera, es decir, con la inyección continua de nitrógeno. De acuerdo con los resultados, el refractario no fue infiltrado por la fase fundida, pues el volumen relativo de infiltración se mantuvo consistentemente en valores cercanos a cero durante todo el ensayo.

Pese a lo anterior, el fundido formó una semiesfera sobre el sustrato con un ángulo de contacto menor a 90°. Se observa además que los ángulos de contacto izquierdo y derecho disminuyen hasta 70° al final de la prueba. Al observar la imagen microscópica del corte transversal del refractario ensayado que se muestra en la Figura 47, se identifica la formación de una capa de reacción distribuida uniformemente a lo largo de la interfase. El ángulo de contacto menor a 90° se relaciona con algún tipo de interacción entre ambas fases, aun cuando el metal fundido no se haya infiltrado masivamente posiblemente por la baja microporosidad del refractario.

En la Figura 48, se incluye una imagen BEI de la sección transversal del refractario ensayado en atmósfera inerte. Se observa en primer lugar que el cobre blíster forma una semiesfera en la parte superior adherida al sustrato. El análisis del punto triple mostrado en la ampliación A de la figura indicó que la fase Al-Si-O contiene, aproximadamente, 10% en peso de cobre. Se observa, además, una leve infiltración de cobre hacia la sección externa de dicho punto.

Aunque los granos en el seno del material permanecieron sin alteraciones, en una región cercana a la interfase se identifica la formación de una capa de reacción como se muestra en la ampliación B de la figura.

Se analizó la composición química en tres posiciones distintas respecto de la interfase hacia el seno del sustrato (300  $\mu\text{m}$  de distancia), con especial énfasis en el contenido de cobre en las fases Al-Si-O y Si-Al-O, que fueron definidas previamente en la sección de caracterización de los refractarios originales y los resultados se presentan en la Tabla 10. Se determinó que el contenido de cobre en estas fases disminuye con la distancia de separación con la interfase. La fase Si-Al-O mostró el contenido de cobre más alto y, por lo tanto, es la fase más atacada químicamente por la fase fundida.

Considerando que no se identificó evidencia de infiltración del fundido a través de la porosidad del refractario, es posible que la interacción entre las fases ocurriera por la disolución del cobre en la fase sólida, y que este se difundiera posteriormente hacia el interior.

Integrando la información anterior, la interacción del material refractario de Al-Zr con cobre blíster fundido en condiciones de atmósfera neutra se puede clasificar como mojabilidad reactiva con formación de una capa de reacción que podría inhibir la infiltración, con un ángulo menor a  $90^\circ$ .

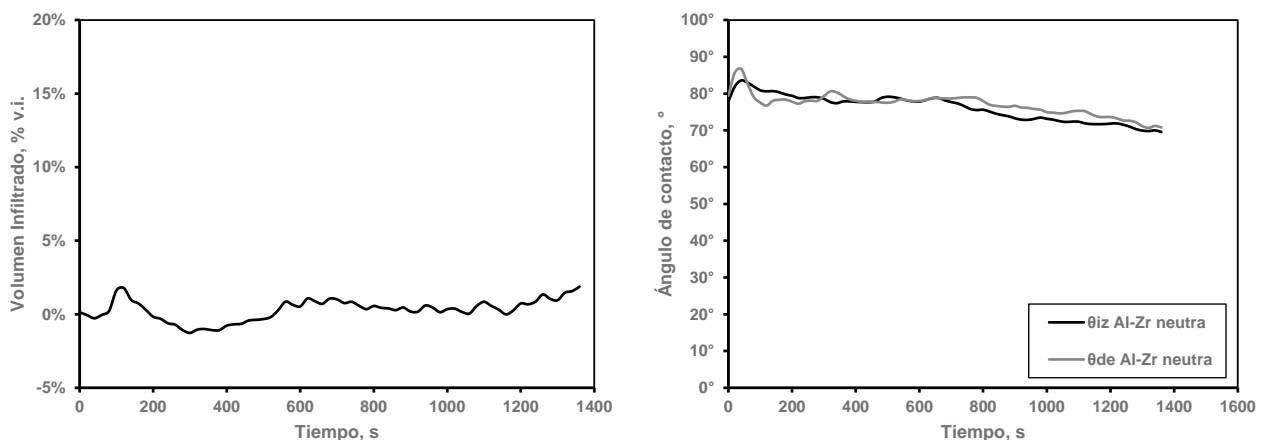


Figura 46. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.

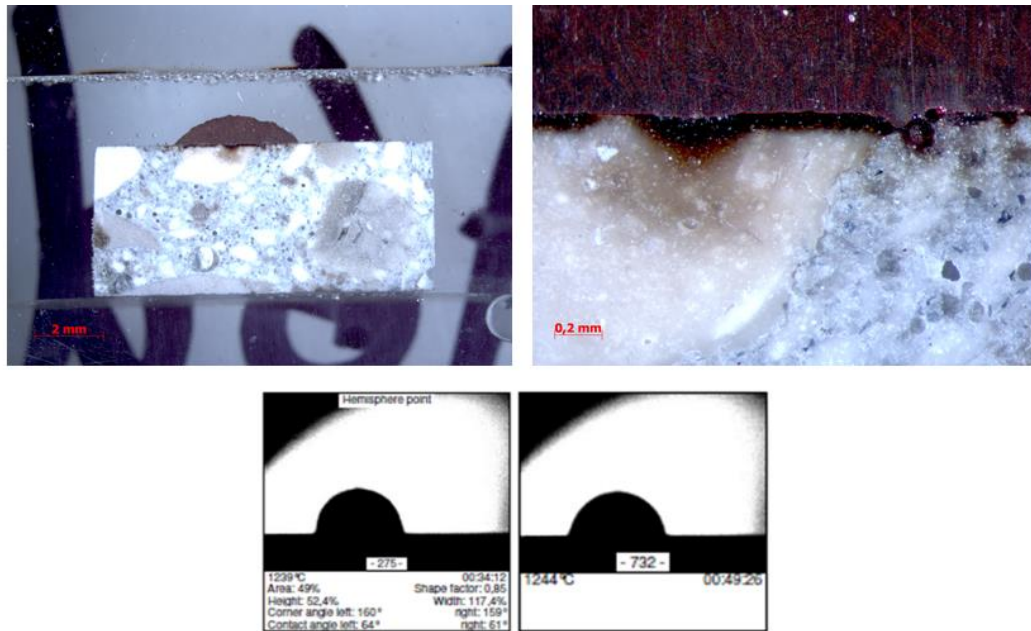


Figura 47. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster fundido sobre el refractario durante los ensayos.

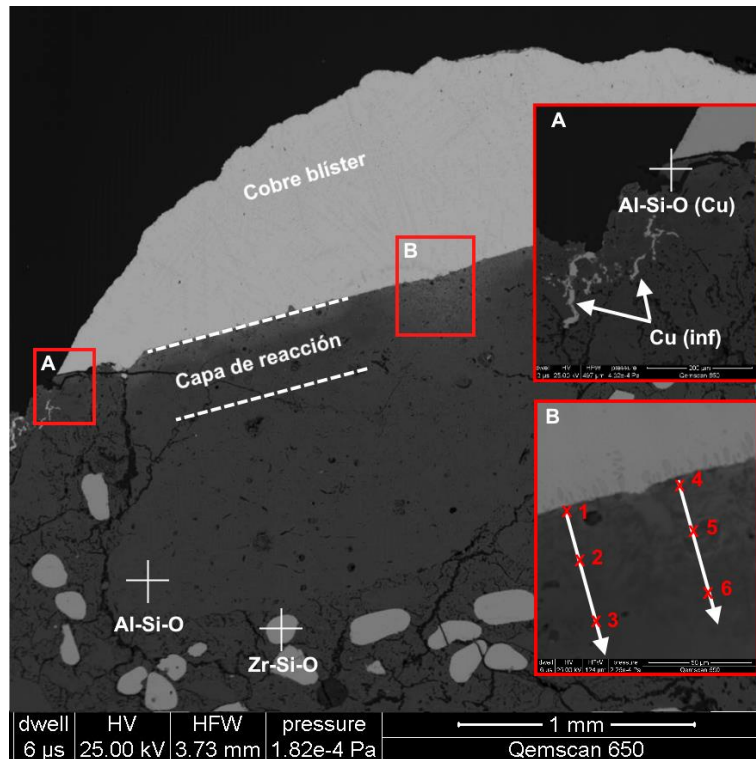


Figura 48. Imagen BEI del refractario de Al-Zr posterior al ensayo de mojabilidad bajo condiciones de atmósfera neutra. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Zr-Si-O: zirconita con sílice, Cu (inf): cobre infiltrado, puntos 1 a 3: granos de Si-Al-O, puntos 4 a 6: granos de Al-Si-O.

Tabla 10. Composición química de los puntos 1 a 6 indicados en la Figura 48 del refractario de Al-Zr ensayado bajo condiciones de atmósfera neutra.

	Composición de la fase Si-Al-O, %-peso					Composición de la fase Al-Si-O, %-peso			
	Cu	Al	Si	O		Cu	Al	Si	O
<b>1</b>	36	10	17	32	<b>4</b>	14	34	12	39
<b>2</b>	20	19	23	37	<b>5</b>	12	24	24	40
<b>3</b>	5	20	23	37	<b>6</b>	8	27	24	40

En contraste, al realizar el ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante, el refractario reaccionó de manera importante con la fase fundida. En la Figura 49, se muestra el cambio del área relativa de la silueta del fundido sobre el sustrato en función de la temperatura, respecto del área de la silueta al inicio del ensayo. Este tipo de gráfica se utiliza únicamente en este caso para representar que partir de 1000 °C, antes del punto de fusión del cobre blíster y aun sin formar una semiesfera, el área de la fase metálica disminuye, y reacciona rápidamente para formar un producto de reacción que causa un aumento significativo de la fase metálica respecto de su valor inicial. Incluso, la forma de la silueta

de la fase metálica no permite evaluar correctamente el ángulo de contacto, por lo que su evolución no se presenta gráficamente.

En la Figura 50, se muestran imágenes de la evolución de la silueta del fundido sobre el sustrato y de la sección transversal del refractario ensayado. Resulta evidente el cambio en la silueta de la fase metálica, así como la formación de una capa de producto sobre el sustrato. Se observa también la degradación del refractario que ocurre inicialmente en la interfase y que se extendió completamente por la superficie expuesta al fundido.

Para profundizar en lo anterior, en la Figura 51 se muestra una imagen BEI del corte transversal del refractario ensayado. Se observa la formación de una capa amorfa de producto originado por reacciones químicas entre la fase fundida, el refractario y el oxígeno ambiental. El análisis EDS de las zonas del refractario mostradas en la ampliación A de la imagen indica que esta capa está constituida por dos fases: la primera, Cu-Al-Si-O, compuesta de cobre (47% en peso), silicio (12% en peso), aluminio (13% en peso) y oxígeno (47% en peso), y la segunda, Cu-(Al-Si), cuyo componente principal es el cobre (90% en peso), y en menor proporción de aluminio y silicio (ambos en una proporción del 4% en peso).

De manera similar, en la ampliación B de la misma figura, se analiza un grano ovalado y estable de zirconita con sílice muy cercano a la capa de reacción. El análisis composicional de esta fase estableció que el contenido de cobre fue de solo 2% en peso, mientras que la composición de la fase circundante (Cu-Si-Al-O) fue de 37% en peso de cobre, además de silicio (14% en peso), aluminio (14% en peso) y oxígeno (32% en peso). Tomando en cuenta que en la capa de producto no se detectó zirconita, se asume que esta fase fue resistente al ataque del cobre blíster en las condiciones estudiadas.

Finalmente, se destaca que las zonas más internas del refractario permanecieron inalteradas tras el ensayo, lo que podría atribuirse a la mayor velocidad de las reacciones químicas comparada con la velocidad de infiltración. De esta forma, el cobre blíster posiblemente se transformó en las fases mineralógicas de la capa de reacción inhibiendo de esta forma, el avance significativo del fundido.

Con base en los resultados anteriores, la interacción del refractario de Al-Zr con cobre blíster en atmósfera oxidante es descrita como mojabilidad reactiva con formación de una capa de producto que consumió gran parte del blíster inicial, provocando el ataque químico principalmente a las fases con sílice y alúmina del refractario.



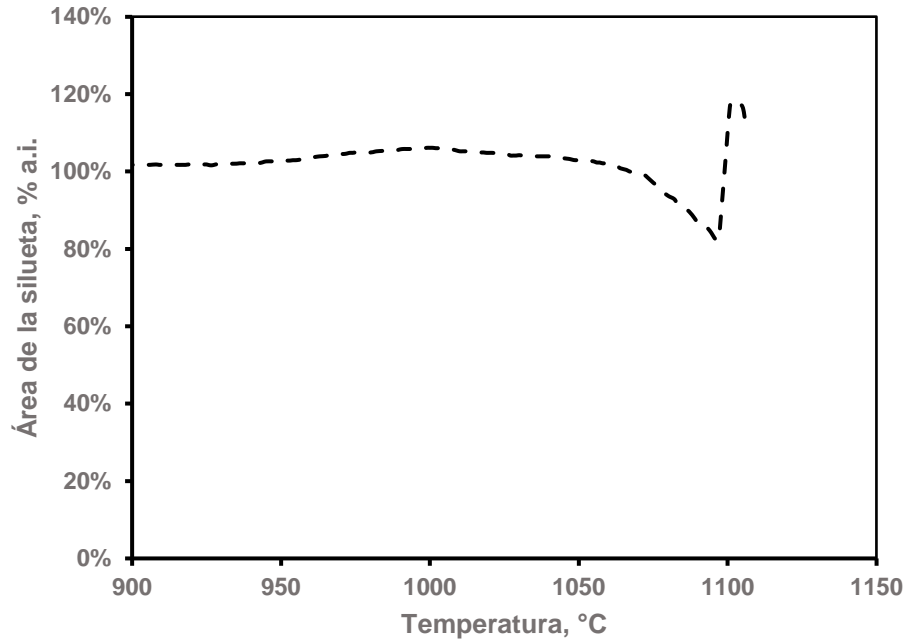


Figura 49. Evolución del área de la silueta de cobre blíster sobre el refractario de Al-Zr durante el ensayo de mojabilidad en atmósfera oxidante.

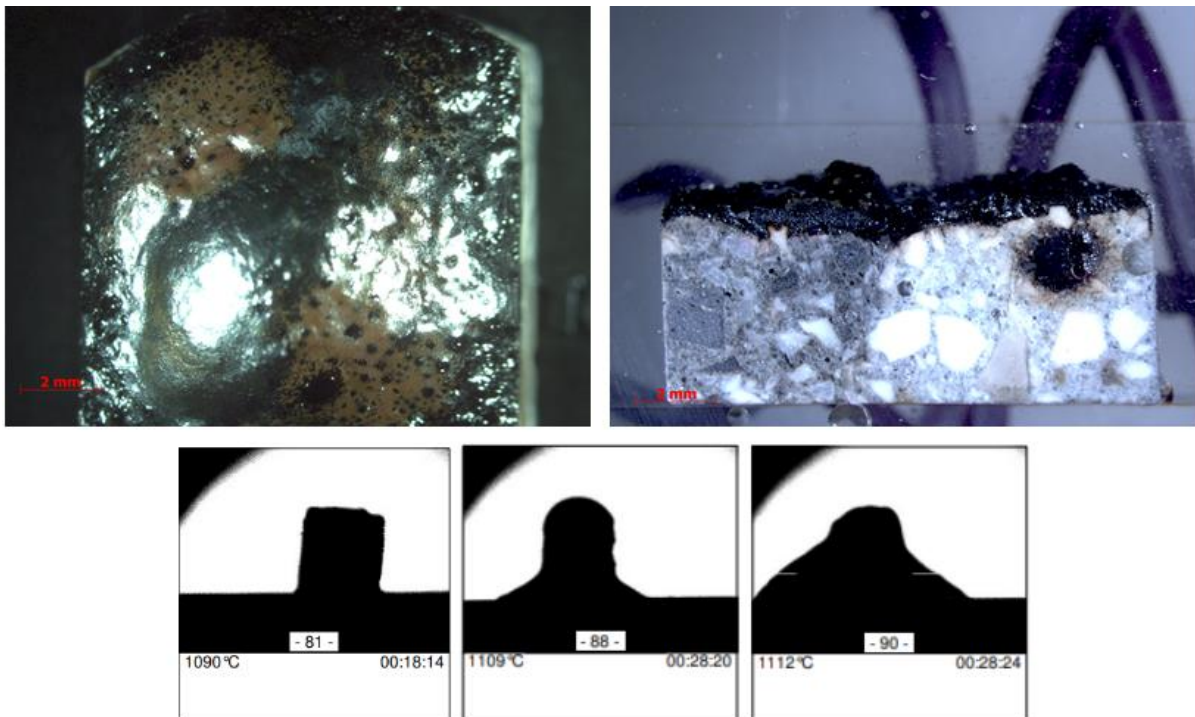


Figura 50. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Al-Zr en condiciones oxidantes. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.

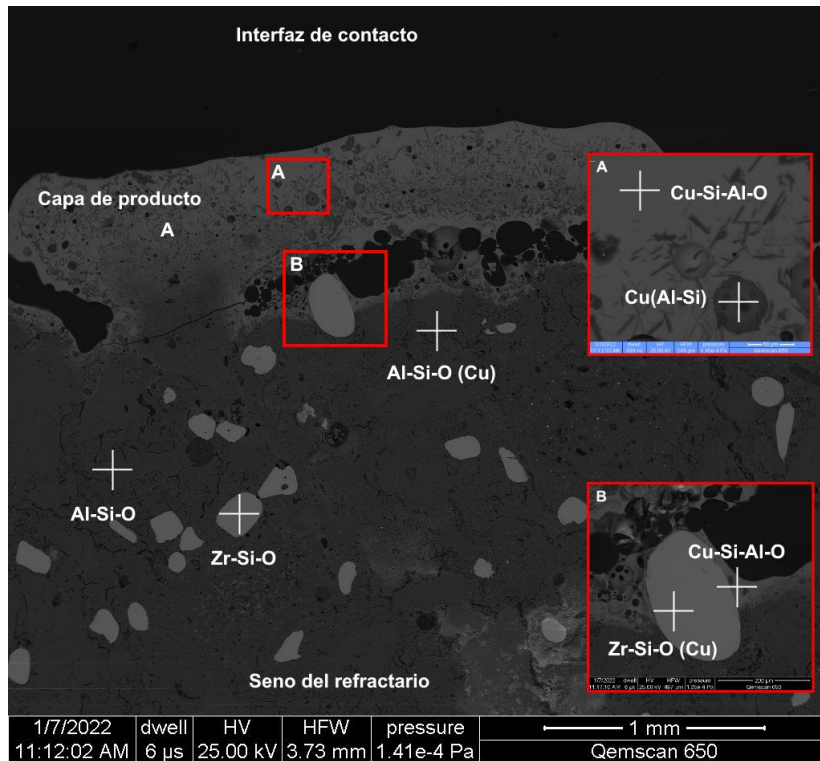


Figura 51. Imagen BEI del refractario de Al-Zr posterior al ensayo de mojabilidad en ambiente oxidante. Al-Si-O: fase de alúmina con sílice, Zr-Si-O: zirconita con sílice, Cu-Si-Al-O: fase de cobre, silicio, aluminio y oxígeno, Cu(Al-Si): fase de cobre con aluminio y silicio.

Finalmente, se presentan los resultados de los ensayos de mojabilidad realizados con el refractario de zirconita (Mg-Zr). El comportamiento de este refractario fue similar al refractario de Al-Zr anterior en atmósfera inerte, sin embargo, bajo condiciones oxidantes, el refractario fue infiltrado rápidamente sin reacción aparente en la superficie del refractario.

En la Figura 52, se muestran los datos de evolución del volumen infiltrado y del ángulo de contacto del metal fundido con el refractario Mg-Zr para los ensayos en atmósfera inerte y oxidante. Bajo condiciones de atmósfera inerte, el volumen infiltrado no superó el 10% respecto del volumen inicial, mientras que los ángulos de contacto izquierdo y derecho en estas condiciones fueron similares y superiores a 90°.

En la Figura 53, se muestran imágenes de la evolución de la silueta del fundido sobre el sustrato, así como de la sección transversal del refractario ensayado. Las imágenes muestran que el cobre blíster fue retenido durante todo el ensayo sobre la superficie del refractario, además que el ángulo de contacto se mantuvo por sobre 90° de acuerdo con las imágenes de la silueta.



Al analizar el interior del refractario mediante BEI del corte transversal de la Figura 54, no se aprecia infiltración de cobre blíster. No obstante, del análisis EDS de la interfase mostrada en las ampliaciones A y B de esta figura, se observa que tanto la magnesia como la zirconita del refractario interactuaron con el cobre blíster, con contenidos de cobre del 2.6% en peso en la magnesia y de 1.7% en peso en la zirconita. En la ampliación B se presenta, además, un grano de zirconita en el cual el cobre blíster difundió hacia su interior, disminuyendo la concentración de cobre desde valores de 1.4% en la interfase hasta 0.6% en peso en el interior.

En resumen, la interacción del cobre blíster con el refractario de Mg-Zr en atmósfera inerte se identifica como mojabilidad no reactiva, con ángulo de contacto mayor que 90° con disolución y difusión de cobre en la interfase de contacto hacia el interior del refractario.

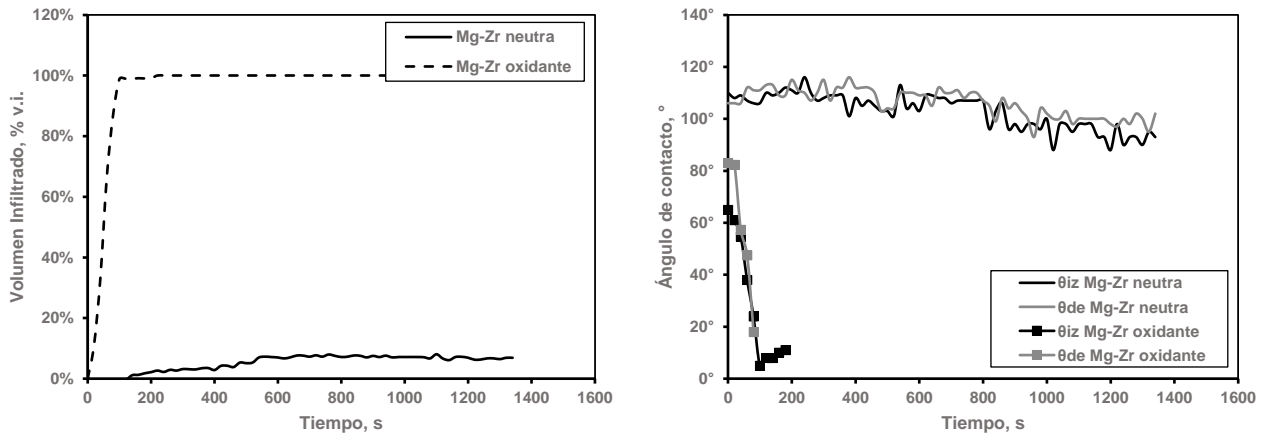


Figura 52. Resultados del ensayo de mojabilidad del refractario Mg-Zr bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante. Izquierda: evolución del volumen infiltrado. Derecha: evolución de los ángulos de contacto izquierdo y derecho.

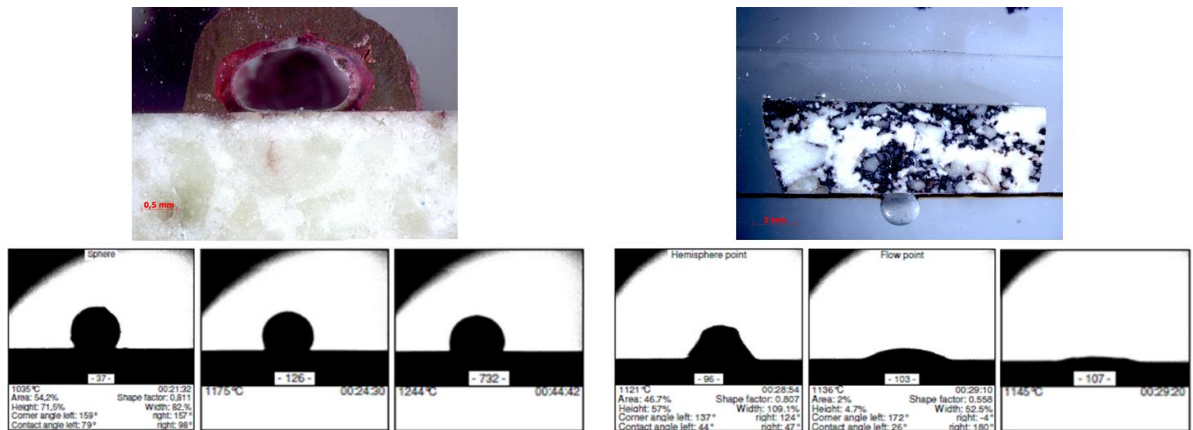


Figura 53. Imágenes del ensayo de mojabilidad del refractario de Mg-Zr con bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante. Imágenes superiores: sección transversal del refractario montado en resina epóxica posterior al ensayo. Imágenes inferiores: evolución de la silueta de cobre blíster sobre el refractario durante los ensayos.

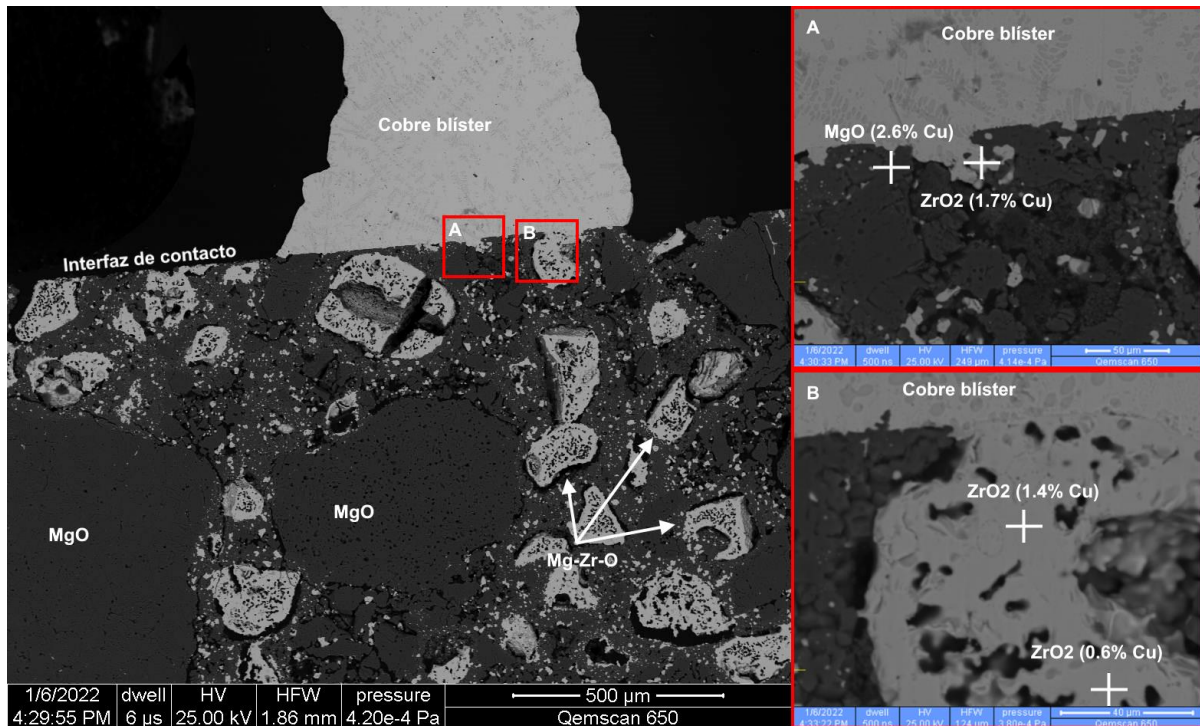


Figura 54. Imágenes BEI del refractario de Mg-Zr posterior al ensayo de mojabilidad bajo condiciones de atmósfera neutra. MgO: magnesita, Mg-Zr-O: zirconita con magnesita.

Los resultados del ensayo de este refractario con cobre blíster bajo condiciones de atmósfera oxidante se muestran en la Figura 52, a partir de la cual se observa que el volumen del cobre blíster sobre el refractario disminuyó rápidamente y se infiltró completamente en un tiempo aproximado de dos minutos. El ángulo de contacto medido fue inferior a  $90^\circ$  durante toda la prueba alcanzando incluso un valor de cero hacia el final del ensayo. Estas observaciones se validan con las imágenes de la Figura 53, en las que se observa al refractario completamente infiltrado luego del ensayo.

Lo anterior también se corrobora a partir de la imagen BEI de la sección transversal del refractario ensayado de la Figura 55, en la que resulta muy evidente la infiltración masiva del refractario. No obstante, se observa también que el cobre blíster avanzó por los poros de menor diámetro, lo que implica que la infiltración ocurrió por la presión capilar al interior de los poros y por el hecho de que el ángulo de contacto haya sido menor que  $90^\circ$ .

Las ampliaciones A y B de la figura muestran zonas donde se realizaron análisis EDS en la estructura del refractario infiltrado. En la ampliación A, se analiza un grano de zirconita que reaccionó con el cobre blíster, formando un producto compuesto de varias fases, entre las cuales se encuentra la zirconita con cobre disuelto, cobre oxidado y una fase adicional de cobre (85% en peso) con oxígeno (15% en peso) y zirconio (4% en peso).

En la ampliación B, se muestra evidencia de cobre infiltrado que circunda a los granos de magnesita. Se observa además que, la fase fundida infiltrada está compuesta de cobre (92% en peso) y oxígeno (8% en peso), mientras que, en los granos de magnesita, el cobre que difundió hacia el interior representa hasta un 11% en peso de la fase.

Con base en los resultados, la interacción del refractario de Mg-Zr con cobre blíster en atmósfera oxidante es clasificada como mojabilidad no reactiva con infiltración total en el refractario. Los bajos valores del ángulo de contacto se atribuyen a la alta interacción entre las fases, incluso por el fuerte ataque químico del cobre tanto a la zirconita como a la magnesita.

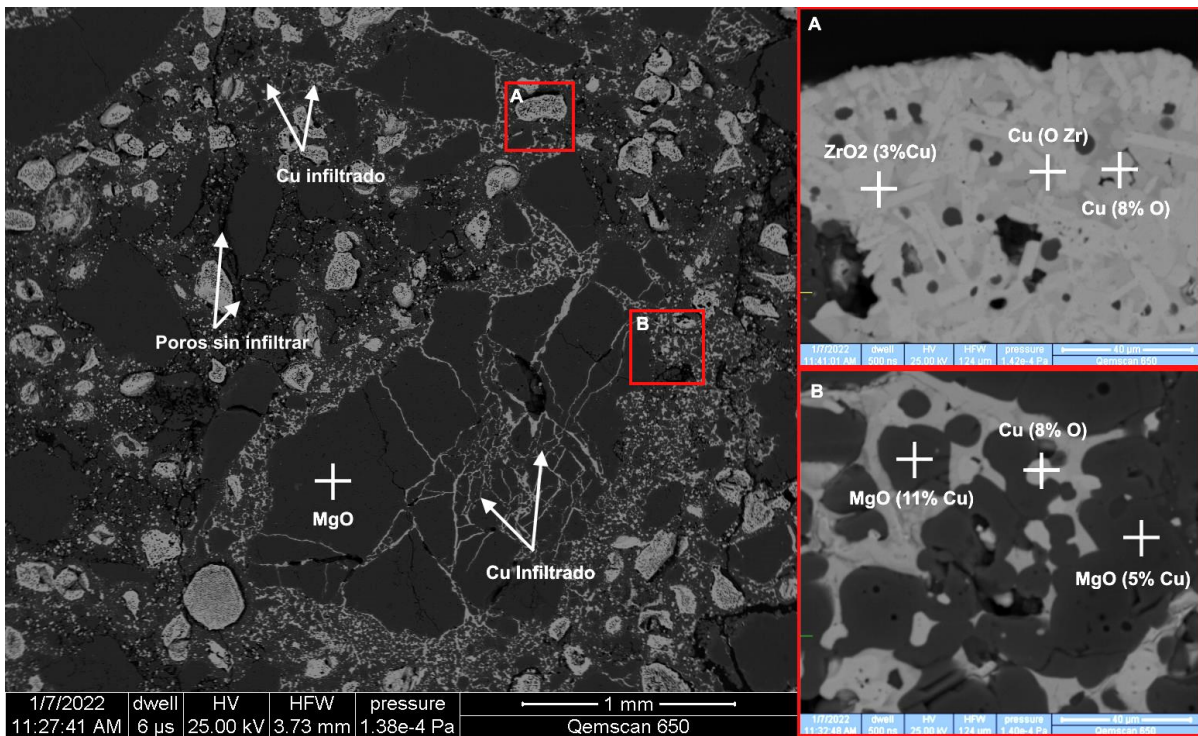


Figura 55. Imagen BEI del refractario de Mg-Zr posterior al ensayo de mojabilidad en condiciones de atmósfera oxidante. MgO: magnesita, Mg-Zr-O: zirconita con magnesita, Cu: cobre, Cu (O Zr): fase de cobre con oxígeno y zirconio.

## 5. Discusión

Los ensayos de mojabilidad reportados en este trabajo de tesis permitieron evaluar la interacción de refractarios en contacto con cobre blíster en distintas condiciones de operación empleando una metodología de baja complejidad, y que involucra un bajo consumo de recursos y de tiempo.

La interacción química entre las fases basada en la mojabilidad de los materiales refractarios por la fase fundida se describe típicamente en términos de su reactividad, es decir, si existen reacciones químicas entre las fases en contacto bajo la influencia de una atmósfera determinada.

En el caso de la mojabilidad reactiva, puede formarse una capa de reacción o producirse la disolución del sustrato. Por otro lado, cuando la mojabilidad no es reactiva, la medición del ángulo de contacto permite definir si el refractario será o no infiltrado por el material fundido.

En la Tabla 11, se presenta de manera condensada, la información adquirida durante los ensayos y que se discute con detalle a continuación. Los resultados indican que solo el refractario de alta magnesia no fue infiltrado y tampoco reaccionó con la fase fundida bajo ambas condiciones de atmósfera, por su baja porosidad y área superficial reactiva que lo caracteriza. En contraste, el refractario que se utilizó como referencia para este estudio (magnesia-cromita) se infiltró durante todos los ensayos, detectándose incluso, cobre al interior de sus materiales constituyentes.

Los refractarios de alúmina-carburo de silicio no se degradaron ni fueron infiltrados por la fase fundida bajo condiciones de atmósfera neutra, sin embargo, bajo condiciones de atmósfera oxidante, la interacción entre ambas fases fue por mojabilidad de tipo reactiva.

Finalmente, los refractarios con zirconita se comportaron de manera diversa dependiendo de su contenido de alúmina y magnesia. En los ensayos realizados con refractarios de zirconita-magnesia, la interacción entre las fases fue del tipo mojabilidad no reactiva en ambas condiciones de atmósfera, aunque se infiltró considerablemente al estar en contacto con aire atmosférico en el reactor.

En contraste, el refractario de zirconita-alúmina reaccionó de manera importante con la fase fundida bajo todas las condiciones, formando una capa de reacción que posiblemente limitó la infiltración en atmósfera neutra, mientras que, en atmósfera oxidante, el sustrato se degradó considerablemente.

Tabla 11. Resumen de resultados sobre la interacción de los materiales refractarios ensayados con cobre blíster bajo condiciones de atmósfera neutra y oxidante.

Refractario	Atmósfera	$\theta_{final}$	Infiltración	Capa de producto	Disolución del sustrato	Difusión de Cu	Tipo de mojabilidad
MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Neutra	0°	Espontánea	No	No	En granos de cromita	No reactiva
MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxidante	0°	Espontánea	No	No	En granos de Pc y Mc-ef	No reactiva
Alta MgO	Neutra	102° ± 3°	No	No	No	No	No reactiva
Alta MgO	Oxidante	91° ± 5°	No	No	No	Interfase con Pc	No reactiva
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1	Neutra	99° ± 9°	No	No	No	Mu y SiC	No reactiva
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1	Oxidante	-	Espontánea	Sí	Sí	Mu y SiC	Reactiva
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2	Neutra	91° ± 6°	No	No	No	SiC leve	No reactiva
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2	Oxidante	-	Espontánea	Sí	Sí	Mu y SiC	Reactiva
Al-Zr	Neutra	71° ± 9°	No	Sí, limitó la infiltración	No	Sílice y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reactiva
Al-Zr	Oxidante	-	Espontánea	Sí	Sí	Si-Al-O	Reactiva
Mg-Zr	Neutra	97° ± 7°	No	No	No	Interfase MgO-ZrO <sub>2</sub>	No reactiva
Mg-Zr	Oxidante	0°	Espontánea, severa	No	No	MgO-ZrO <sub>2</sub> interior	No reactiva

### 5.1. Efecto de la presión parcial de oxígeno

Los resultados obtenidos durante los ensayos de mojabilidad demostraron que el comportamiento de los materiales refractarios fue fuertemente dependiente de las condiciones de la atmósfera bajo las cuales ocurrió la interacción entre la fase fundida y cada uno de ellos. En términos generales, se determinó que, ante la presencia de oxígeno en el gas de proceso, la mayor parte de los refractarios modificaron su comportamiento desde una mojabilidad no reactiva a una de tipo reactiva, además de que, en todos los casos, el ángulo de contacto entre el refractario y el cobre blíster fundido disminuyó considerablemente.

En el estudio realizado por Monma y Suto [55] determinaron que la tensión superficial del cobre fundido disminuye con el contenido de oxígeno y azufre disuelto, y aumenta con la temperatura. Por ejemplo, a 1250 °C, el cobre saturado con S y O presenta valores de tensión superficial de 550 y 800 dina/cm<sup>2</sup>, respectivamente. En este sentido, el aumento de la presión parcial de oxígeno provocaría la disminución del trabajo de cohesión del metal fundido al favorecer la disolución de oxígeno en el cobre desde la fase gaseosa. Lo anterior, no determina completamente el

comportamiento de los refractarios respecto de su mojabilidad con cobre blíster fundido, pues el trabajo de adhesión también disminuye al reducir la tensión superficial (ecuación 1 y ecuación (3)).

Basados en los resultados del estudio teórico-experimental realizado por Chatain et al. [56] plantearon que el efecto del oxígeno sobre la mojabilidad de los óxidos cerámicos por la fase fundida puede ser explicado en dos aspectos. El primero, por la disminución de la mojabilidad (aumento del ángulo de contacto) a baja temperatura por la formación de una película estable de óxidos que recubre al metal fundido, cuya estabilidad disminuye al aumentar la temperatura asociado al aumento de la solubilidad del oxígeno en el metal.

El segundo aspecto se refiere al aumento de la mojabilidad (disminución del ángulo de contacto) cuando el oxígeno se disuelve en el metal fundido, lo cual es ampliamente explicado en el trabajo publicado por Naidich [57]. En este caso, el oxígeno en solución crea agrupaciones entre el catión  $Me^{2+}$  y el anión  $O^{2-}$  con los átomos del metal en su vecindad. Estas agrupaciones se adsorben preferentemente sobre la superficie del metal cuanto mayor sea su afinidad por el oxígeno. Además, se adsorben en mayor medida en la interfase metal-óxido por la existencia de una fuerza adicional asociada a la atracción electrostática entre los cationes  $Me^{2+}$  de la agrupación y los aniones  $O^{2-}$  que emergen de la superficie del óxido (Figura 56).

En consecuencia, la tensión interfacial sólido-líquido disminuye más rápido que la tensión superficial del metal fundido, hasta el punto de que el ángulo de contacto disminuye y el trabajo de adhesión aumenta, lo que explica la reducción del ángulo de contacto observado durante los ensayos en atmósfera oxidante respecto de los ensayos en atmósfera neutra.



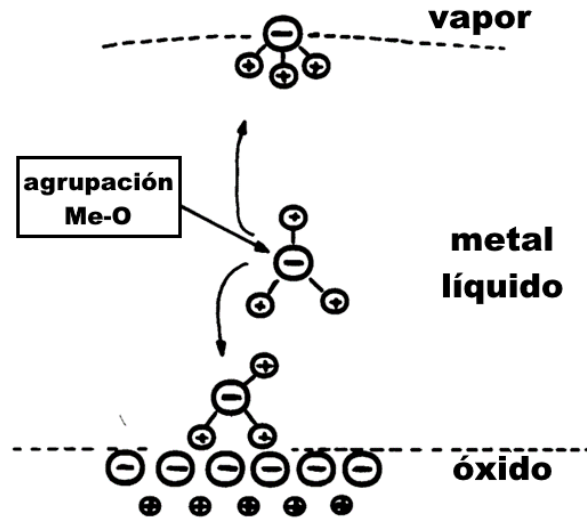


Figura 56. Adsorción de agrupaciones de oxígeno-metal en la interfase metal-vapor y metal-óxido según el modelo de Naidich [58].

## 5.2. Infiltración de refractarios con mojabilidad no reactiva

El análisis de los resultados del trabajo mostró que, en ocho de las doce condiciones estudiadas, la interacción entre el refractario y el cobre blíster fundido fue en la forma de mojabilidad no reactiva. En particular, en tres de los sistemas ensayados, el ángulo de contacto fue menor que  $90^\circ$  y la infiltración fue espontánea. Los casos aludidos corresponden al refractario de referencia (magnesia-cromita) en ambas condiciones de atmósfera estudiadas, así como el refractario de zirconita con magnesio (Mg-Zr) pero solo en atmósfera oxidante.

Con el objetivo de validar tales observaciones sobre el mecanismo de infiltración, los resultados experimentales de la evolución del volumen infiltrado en el refractario fueron comparados con el modelo de la teoría clásica de penetración capilar desarrollado por Washburn [16] que se presenta en la ecuación (25).

$$V(\%) = \frac{V(t, \theta)}{V_{t=0}} = \frac{k'}{V_{t=0}} \left( \frac{\sigma \cos(\theta)}{\eta} t \right)^{1/2} \quad (25)$$

En esta ecuación,  $V(\%)$  es el porcentaje del volumen infiltrado respecto del volumen inicial,  $k'$  [ $\text{m}^{5/2}$ ] es la constante cinética de infiltración (independiente de la naturaleza del líquido pero dependiente de la distribución, tamaño y forma de poros, así como del coeficiente de deslizamiento),  $V_{t=0}$  [ $\text{m}^3$ ] es el volumen inicial del cobre blíster fundido,  $\sigma$  [ $\text{N/m}$ ] es la tensión superficial del cobre blíster,  $\theta$  [ $^\circ$ ] es el ángulo de contacto medido en el ensayo (para efectos de este estudio se tomó como el promedio

entre los ángulos de contacto izquierdo y derecho experimentales),  $\eta$  [kg/m s] es la viscosidad dinámica del cobre blíster y  $t$  [s] es el tiempo desde el punto de fusión del cobre blíster (punto de hemisferio como se mencionó en la sección de resultados).

En la Figura 57, se presenta la comparación de los datos de la evolución del volumen infiltrado experimentales con los predichos por el modelo de Washburn para los ensayos realizados con los refractarios de magnesia-cromita tanto en atmósfera neutra como oxidante y el de zirconita con magnesio bajo condiciones oxidantes, ajustando la constante cinética  $k'$ .

En general, se observa que la velocidad de infiltración de los ensayos se ajusta en buena forma con los resultados predichos por la ecuación (20), es decir, sigue una relación con la raíz cuadrada del tiempo de infiltración. En el caso del refractario de referencia, la velocidad de infiltración para el ensayo en ambiente oxidante fue considerablemente mayor que para el resto de los sistemas ensayados. Esto se debe, principalmente, a que el ángulo de contacto fue menor bajo estas condiciones, provocando un aumento de la presión capilar que impulsó al cobre blíster al interior del refractario. De igual modo, en el caso del refractario Mg-Zr (curva B en la figura), la velocidad de infiltración fue muy alta por este mismo motivo.

Los valores de la constante cinética,  $k'$ , obtenidos del ajuste de la ecuación (25) con los datos experimentales de estos ensayos fueron  $1.57 \times 10^{-10} \text{ m}^{5/2}$ ,  $5.08 \times 10^{-11} \text{ m}^{5/2}$  y  $2.00 \times 10^{-11} \text{ m}^{5/2}$ , para las curvas A, B y C, respectivamente.



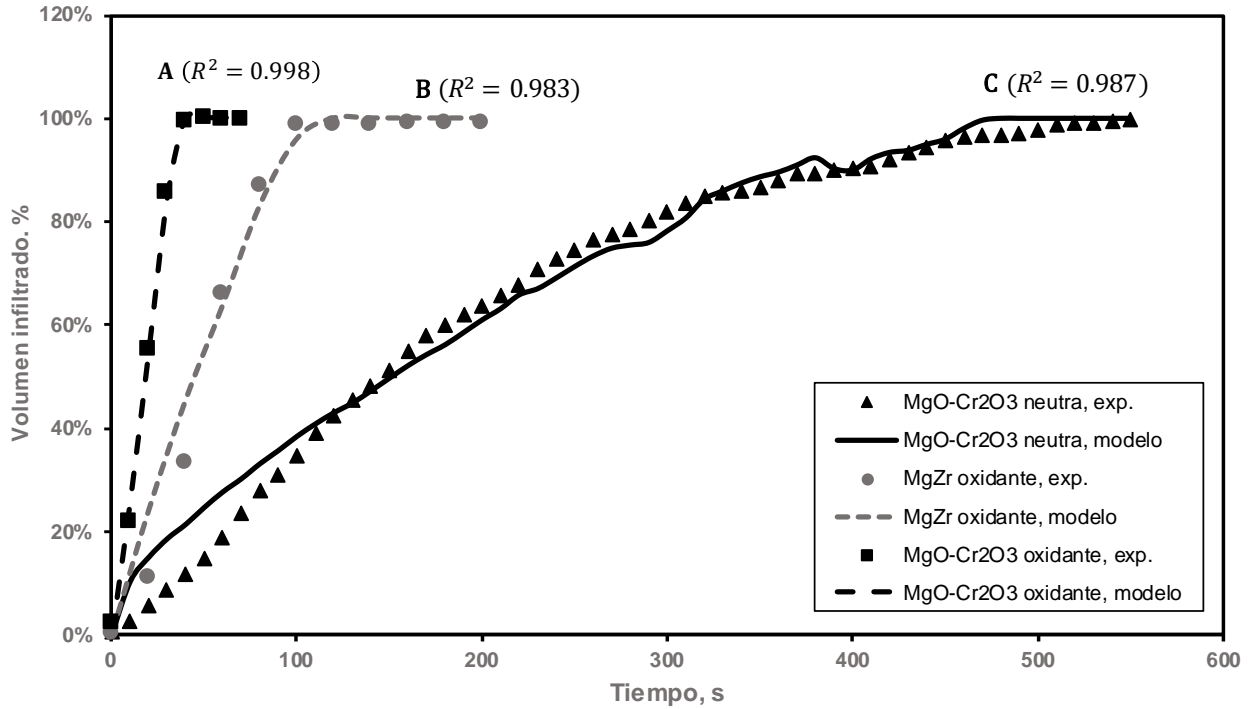


Figura 57. Comparación entre los datos experimentales de la evolución del volumen infiltrado con los resultados predichos por el modelo de Washburn.  $R^2$ : Coeficiente de determinación.

Las ecuaciones (15) a (19), permiten obtener un valor estimado de la constante  $k'$  en términos del radio y la distribución de poros, como se muestra en la ecuación (26). Esta estimación concuerda en al menos el orden de magnitud de la constante definida en la ecuación (25), dado que uno de los fundamentos principales del modelo de Washburn se basa en la geometría cilíndrica de los capilares lo cual se aleja de la geometría real de los poros de los refractarios.

$$k' = \sum_{i=1}^{i=n} \pi r_i^2 \left( \frac{r_i^2 + 4\epsilon r_i}{r_i} \right)^{1/2} \quad (26)$$

A partir de esta ecuación, se estimaron valores de  $k'$  para cada uno de estos tres ensayos basados en datos de la distribución de volúmenes de macroporos de los refractarios obtenidos mediante análisis BET, y que son presentados en la Figura 58.

Para efectos de cálculo, se tomó el radio de poro medio como valor característico del tamaño de los poros de cada refractario (Figura 58), esto es, 10 nm para el refractario de Mg-Zr y 2.5 nm para el de MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y sus porosidades medidas por BET fueron 0.0037 cm<sup>3</sup>/g y 0.0015 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Suponiendo que los poros de ambos refractarios fueron cilíndricos, se estimó un número total de poros de 5×10<sup>9</sup> y 4×10<sup>10</sup> poros, también respectivamente.

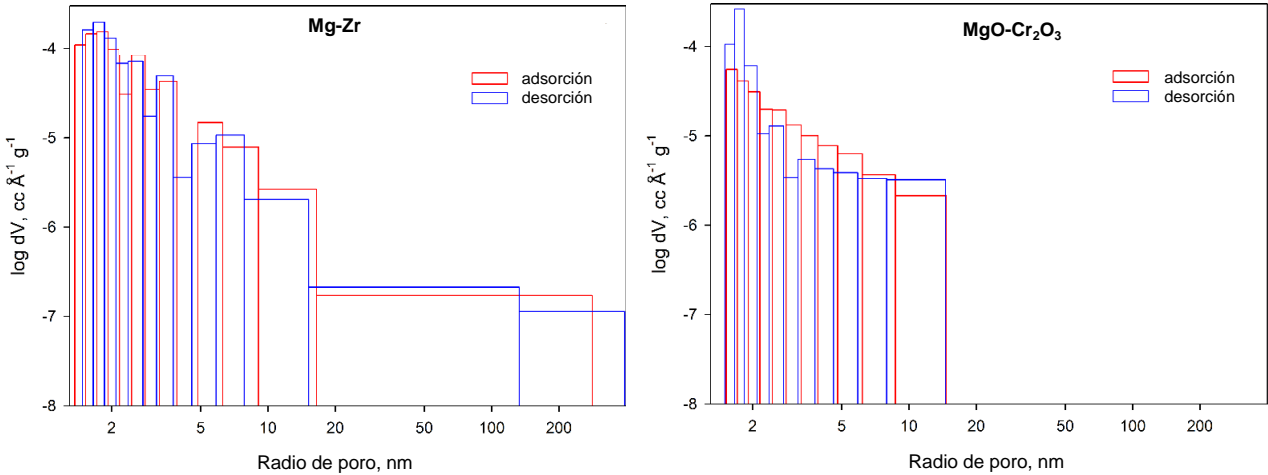


Figura 58. Distribución de volúmenes de macroporos de los refractarios Mg-Zr (porosidad 0.037 cm<sup>3</sup>/g) y MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (porosidad 0.015 cm<sup>3</sup>/g), obtenidos mediante análisis BET.

Utilizando la ecuación (26) y un valor del coeficiente de deslizamiento igual a cero, se obtuvieron valores de  $k'$  de  $1.1 \times 10^{-10} \text{ m}^{5/2}$  y  $2.4 \times 10^{-11} \text{ m}^{5/2}$ , para los refractarios de Mg-Zr y MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Tal como se muestra en la Figura 59, los valores de la constante  $k'$  obtenidos mediante ambos métodos, es decir, mediante el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Washburn ( $k'$  ajustada) y con la ecuación (26) ( $k'$  estimada, con  $\epsilon = 0$ ), fueron similares y dentro del mismo orden de magnitud.

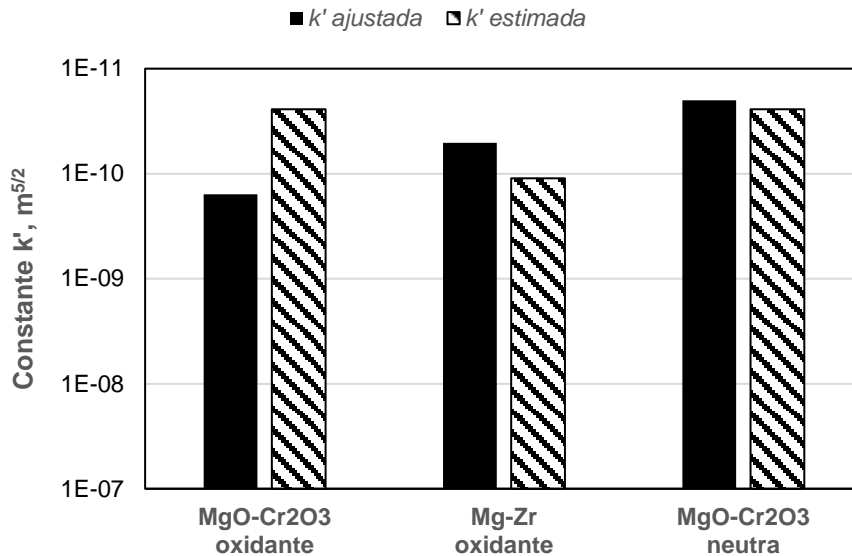


Figura 59. Comparación entre los valores ajustados y estimados de la constante cinética de infiltración,  $k'$ .

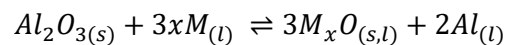
El cálculo anterior no explica el aumento de la constante  $k'$  en el caso del ensayo del refractario de MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en atmósfera oxidante, dado que se realizó considerando un coeficiente de

deslizamiento igual a cero. En un procedimiento similar enfocado a determinar el coeficiente de deslizamiento por la sustitución directa del valor ajustado de  $k'$  por el modelo de Washburn en la ecuación (26), se obtuvo un valor de este coeficiente,  $\epsilon$ , de  $2.5 \times 10^{-8}$  m para la curva A. El valor alto del coeficiente de deslizamiento indica que durante el ensayo realizado con el refractario de MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo condiciones de atmósfera oxidante se estableció una presión capilar alta, lo que a su vez se relaciona con una fuerza de fricción baja entre el fluido y la pared de los poros, aumentando el coeficiente de deslizamiento.

El buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados permite establecer que el modelo de penetración capilar propuesto por Washburn representa razonablemente los fenómenos que ocurren durante la infiltración de cobre blíster en los materiales refractarios ensayados y que la mojabilidad no reactiva ocurre cuando, en ensayos como los realizados en este estudio, se obtienen valores de un ángulo de contacto menores a 90°.

### 5.3. Interacciones del cobre blíster con materiales refractarios

Un enfoque sencillo para explicar la interacción entre el cobre blíster fundido con un material refractario se basaría al considerar que la mojabilidad reactiva es posible siempre que el  $\Delta G_r$  de la reacción en la interfase sea negativo. Por ejemplo, cuando la alúmina se encuentra en contacto con un metal fundido, M, puede producirse de acuerdo con la siguiente reacción:



El cambio en la energía libre de Gibbs puede calcularse empleando la ecuación (27), y representa la energía para que el óxido de aluminio sea reducido por el metal. Un valor negativo de  $\Delta G_r$  implica que la reacción es espontánea y, por lo tanto, la mojabilidad del refractario por el cobre blíster ( $\theta < 90^\circ$ ). Para predecir el valor de  $\Delta G_r$  al inicio de la reacción, se requiere determinar los valores de actividad de las especies.

$$\Delta G_r = 3 \Delta G_{M_xO}^o - \Delta G_{Al_2O_3}^o + RT \ln \left( \frac{a_{Al}^2 \cdot a_{M_xO}^3}{a_M^{3x}} \right) \quad (27)$$

Se ha demostrado que en algunas ocasiones este criterio no logra predecir bien la mojabilidad para metales como manganeso, cromo y aleaciones de cobre y titanio, pues se han reportado estudios experimentales en los que se ha determinado que estos metales mojan la alúmina, pero la termodinámica predice lo contrario [59] [58].

En este sentido, Chidambaram et al. [60] proponen que la superficie de un material puede tratarse como una fase separada que se encuentra en equilibrio con el seno de la fase (*bulk*). Este concepto

ha sido ampliamente utilizado en el campo de la adsorción superficial y la tensión superficial en sistemas metalúrgicos [61].

Tomando como ejemplo el caso de la alúmina, el cambio en la energía libre de Gibbs de formación para una fase superficial,  $\Delta G_{Al_2O_3}^s$  (interfase), es similar a la energía de formación de esta especie en el seno de la fase:



El valor de  $\Delta G^s$  sería menos negativo que  $\Delta G_{Al_2O_3}^o$  pues los átomos y moléculas situados en la superficie interaccionan con un menor número de partículas respecto de aquellos situados en el seno de la fase, causando que haya menos unión entre ellos. Por lo tanto, la reducción de las moléculas de alúmina superficiales requiere de menos energía que la reducción de las moléculas situadas en el seno de la fase.



Así, el cambio de energía libre para la reacción anterior,  $\Delta G_w$ , que representa para la presente investigación el cambio en la energía libre de Gibbs de mojabilidad, puede ser menor que  $\Delta G_r$ , como se define en la ecuación (27). Esto, pues algunos metales pueden mojar un refractario, incluso cuando la reacción en el seno entre el metal y el material cerámico no es termodinámicamente factible.

Chidambaram et al. [60] propuso un método para calcular precisamente el cambio de energía libre de mojabilidad incorporando un término que cuantifica el exceso de energía asociado con la fase superficial respecto del seno del material. Para resolver las ecuaciones, se requiere de información experimental de la energía superficial específica a la temperatura de trabajo, la cual no se encuentra disponible en la literatura para muchos materiales refractarios. Pese a lo anterior, estos resultados resultan de utilidad para comprender algunos de los mecanismos de interacción que resultan de interés para el presente trabajo.

Para analizar teóricamente los resultados experimentales de la interacción de cada material refractario con cobre blíster bajo las condiciones de atmósfera ensayadas, se realizaron cálculos termoquímicos mediante el software FactSage™. Los cálculos se realizaron considerando que el sistema se compone de una fase constituida por el material refractario (cuya composición corresponde a la informada entregada en la sección de resultados, resumida en la Tabla 12) y la

fase fundida de cobre blíster a 1250°C. La composición del cobre blíster obtenida por adsorción atómica fue de 98.5% en peso de Cu, 0.5% en peso de O y 1% en peso de S.

Los resultados de la simulación termodinámica del sistema se analizan mediante un diagrama de estabilidad de fases para la interacción de un material refractario con cobre blíster en atmósfera inerte ( $p_{O_2} \rightarrow 0 \text{ atm}$ ) así como con aire atmosférico ( $p_{O_2} = 0.21$ ). Las bases de datos utilizadas del software termodinámico FactSage™ fueron FToxid, FTmisc y FactPS.

Tabla 12. Composición mineralógica promedio de los materiales refractarios simulados.

Fase/Refractario	MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alta MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC 2	Al-Zr	Mg-Zr
MgO	57	84	-	-	-	78
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	11	52	85	43	-
SiO <sub>2</sub>	-	4	-	-	6	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	-	-	-	-	-
CaO	-	1	-	-	-	-
SiC	-	-	21	15	-	-
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> (Mu)	-	-	27	-	40	-
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	6
ZrSiO <sub>4</sub>	-	-	-	-	11	-

En la Figura 60, se muestra el diagrama de estabilidad para el refractario magnesia-cromita obtenido a 1250 °C. Los resultados muestran que, a valores bajos de la presión parcial de oxígeno como los que se asume se establecieron durante los ensayos bajo atmósfera inerte, el refractario no debió interactuar químicamente con el cobre blíster, es decir, no se formaría nuevas especies químicas como resultado de la interacción entre ambas fases. Sin embargo, el aumento en la presión parcial de oxígeno de la fase gaseosa en equilibrio causaría la formación de una escoria fundida compuesta principalmente por MgO-Cu<sub>2</sub>O. La formación de esta escoria en condiciones oxidantes, en cantidades que dependen de la proporción de cobre en el sistema, explicaría la mayor mojabilidad observada en los resultados experimentales.

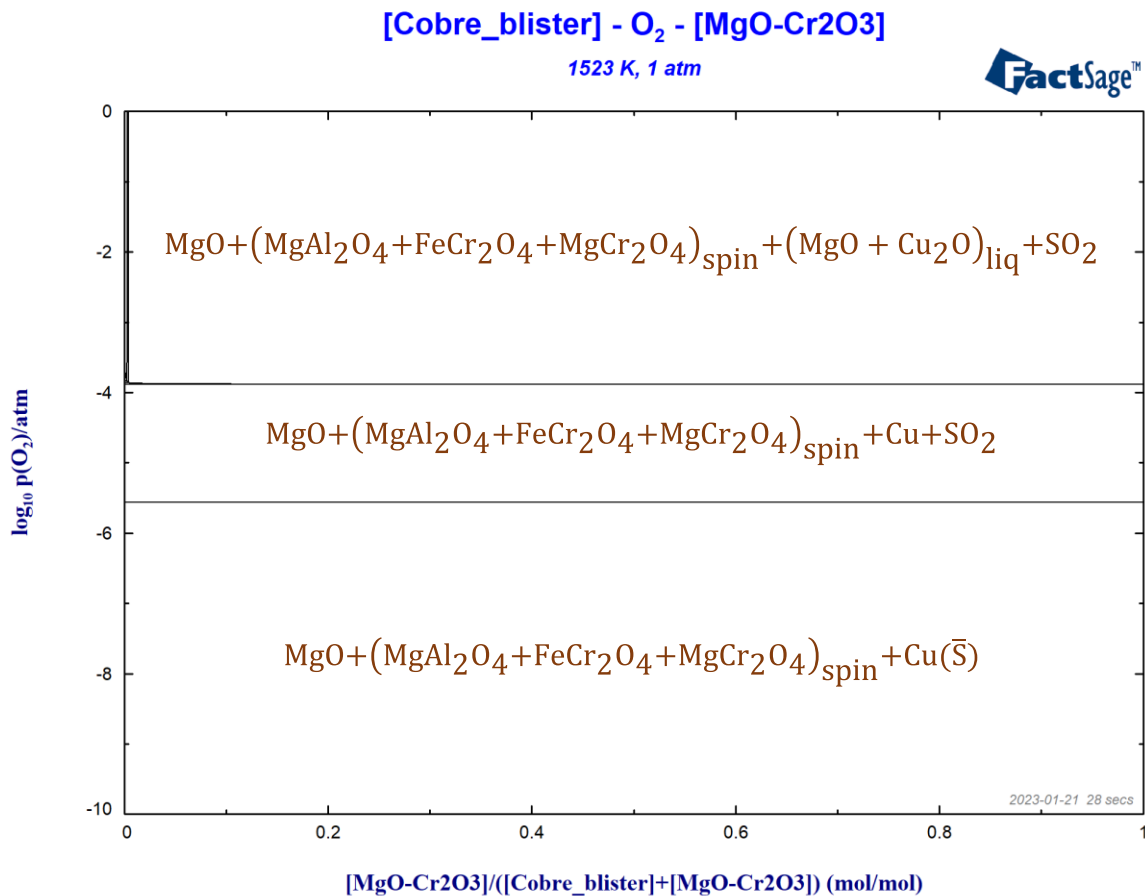


Figura 60. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en contacto con cobre blíster a 1250 °C obtenido mediante FactSage™.

Los materiales resultantes de los ensayos de mojabilidad presentaron bajos contenidos de hierro y cromo en la fase infiltrada a través de los poros del refractario. Para investigar lo anterior, se construyeron los diagramas de fases de los sistemas Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu blíster-O<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu blíster-O<sub>2</sub>, los que se muestran en la Figura 61.

El diagrama de fases indica que la cromita, a valores relativamente bajos de la presión parcial de oxígeno (desde 10<sup>-9</sup> atm) forma una fase fundida oxidada con el cobre, compuesta, principalmente, por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu<sub>2</sub>O.

Por otro lado, el diagrama de fases para el sistema compuesto de hematita y cobre indica que el blíster puede disolver una cantidad importante de hierro aportado por la hematita. Lo anterior explica la presencia de hierro y cromo en el blíster infiltrado durante los ensayos de mojabilidad con este refractario, cuyo origen puede ser atribuido a la interacción del cobre blíster con los constituyentes del refractario.

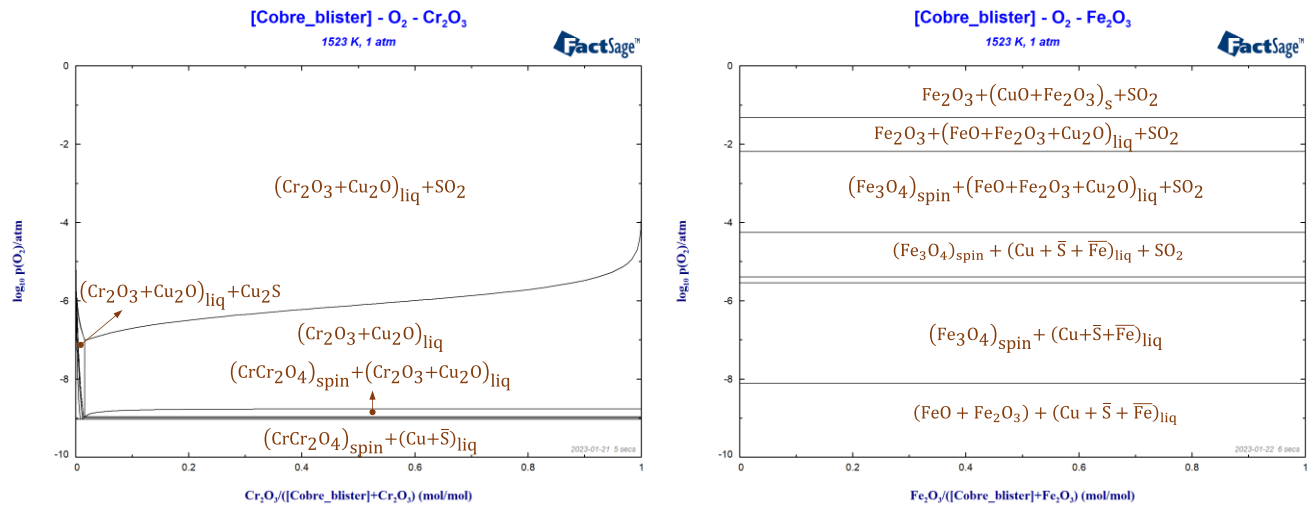


Figura 61. Diagramas de estabilidad de fases para la cromita (izquierda) y hematita (derecha) en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de presión parcial de oxígeno obtenidos mediante FactSage™.

En la Figura 62, se muestra el diagrama de estabilidad de fases para las especies del refractario de Alta MgO. Se observa que, para todo valor de la presión parcial de oxígeno, no existe interacción química entre el blíster y el material refractario, puesto que los componentes del refractario no presentan asociaciones con cobre. Incluso, se identifica que, a valores altos de la presión parcial de oxígeno, bajo los cuales se forma el óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), esta nueva especie de Cu permanece siendo insoluble en las fases constituyentes del refractario.

Este resultado concuerda con la nula interacción del refractario con el cobre blíster fundido, lo que coincide a su vez con la baja mojabilidad del refractario con la fase fundida que presentó durante los ensayos. Por sus características de baja mojabilidad y porosidad, el refractario de alta magnesia presentó una mayor resistencia a la infiltración y a la degradación química comparado con el refractario de magnesia-cromita al ser contactado con cobre blíster y ensayado en atmósferas inerte y oxidante.

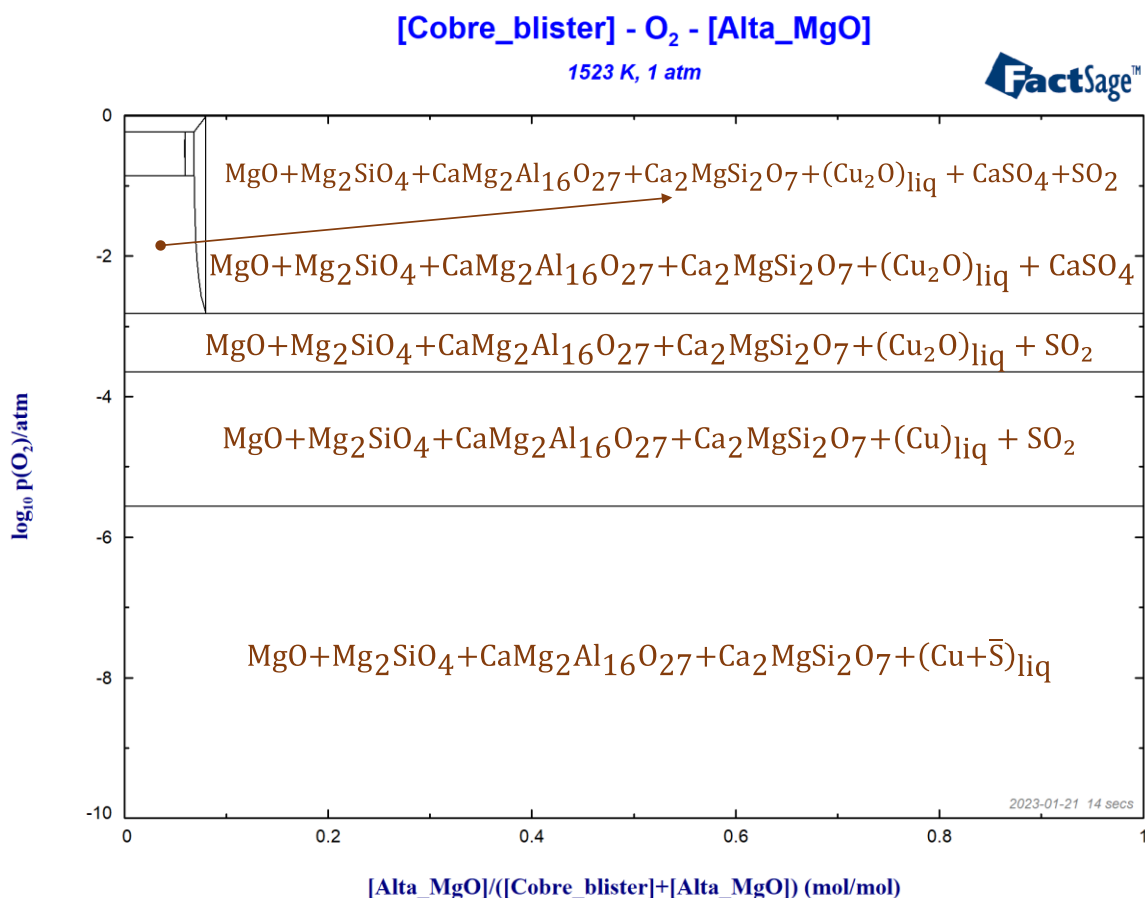
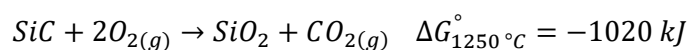


Figura 62. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Alta MgO en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

En la Figura 63, se muestra el diagrama de estabilidad de fases para el refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 1. En el diagrama se identifican cuatro regiones de estabilidad claramente diferenciadas. En la parte inferior del diagrama, es decir, bajo las condiciones de presión de oxígeno más bajas (atmósfera inerte), los constituyentes del refractario (mullita y sílice), así como el cobre blíster, permanecen estables y sin experimentar cambios en su composición. Cabe destacar que, de acuerdo con las bases de datos termodinámicas de FactSage™, el carburo de silicio no es estable en todo el intervalo de valores de presión parcial de oxígeno y a la temperatura considerados. En efecto, según el módulo de equilibrio de reacciones del software la reacción de oxidación del carburo de silicio es altamente factible:



En condiciones distintas a la estándar, se tiene:



$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}^2} \right)$$

Desarrollando la ecuación anterior en términos de la presión parcial de CO<sub>2</sub>, se obtiene

$$p_{CO_2} = \exp \left( -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \cdot p_{O_2}^2 = 9.6 \cdot 10^{34} \cdot p_{O_2}^2$$

El resultado de la ecuación anterior implica que la reacción se encuentra termodinámicamente favorecida en todo el intervalo de presiones parciales de oxígeno estudiadas en este análisis, pues la presión parcial del CO<sub>2(g)</sub> resulta superior a la atmosférica. De este modo, mientras exista oxígeno en el gas de proceso, la reacción procederá.

Pese a lo anterior, diversos autores han estudiado la oxidación del carburo de silicio a alta temperatura desde una perspectiva cinética [62] [63], determinando que la etapa limitante del proceso corresponde a la difusión de oxígeno en la red cristalina.

En función de lo anterior, y dada la baja concentración de oxígeno que se estableció al interior del reactor del microscopio de calentamiento durante los ensayos en condiciones de atmósfera inerte, la tasa de oxidación del SiC fue baja. Aun así, debido a que el reactor no fue presurizado y se mantuvo a presión atmosférica, la oxidación del carburo de silicio pudo desarrollarse en sitios específicos del sistema en la interfase como se presentó en la Figura 40 A, aun cuando se suministró un flujo continuo de nitrógeno.

Entonces, el análisis anterior explica que, bajo condiciones de atmósfera inerte, el refractario no presenta interacciones químicas importantes con el cobre blíster y, en consecuencia, la mojabilidad fue prácticamente nula alcanzando valores del ángulo de contacto mayores que 90°.

Para el caso de los ensayos en atmósfera oxidante, el diagrama termodinámico indica que al aumentar la presión parcial de oxígeno se favorece la formación de escorias líquidas compuestas principalmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu<sub>2</sub>O. Esto concuerda con los resultados de los ensayos presentados en la Figura 41, en los cuales el refractario reaccionó en la zona de la interfase con cobre blíster y la atmósfera, generando un producto de reacción compuesto por Cu – O – Si – Al.

De este modo, con base en la información termodinámica proporcionada por el diagrama de fases, se establece que, en condiciones oxidantes, el refractario reaccionó con la fase fundida provocando un efecto de mojabilidad reactiva con formación de un producto de características similares a la escoria predicha por FactSage™.

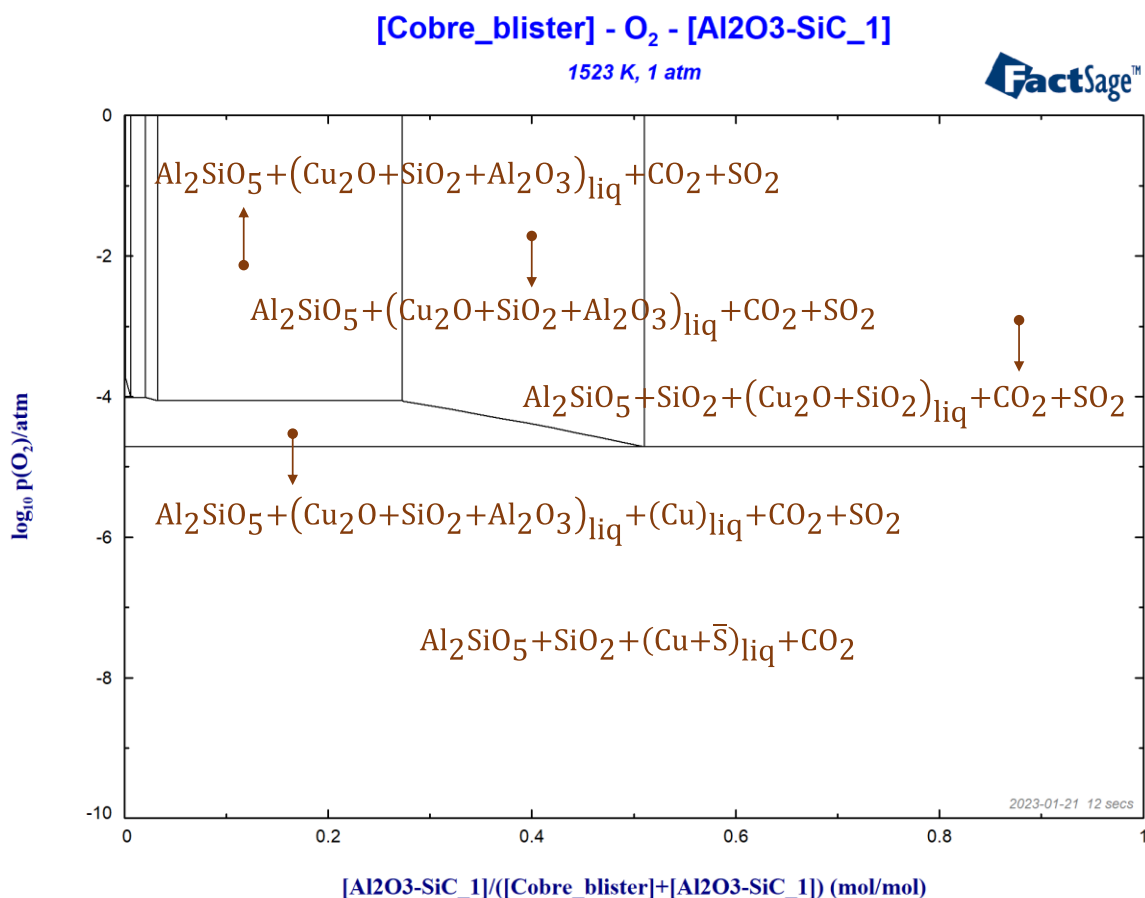
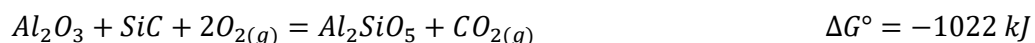


Figura 63. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 1 en contacto con cobre blíster a 1250 °C a diferentes valores de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

De forma similar que el caso anterior, el refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2 no presentó interacciones con el cobre blíster en atmósfera inerte, pero si reaccionó con la fase fundida en condiciones oxidantes formando una capa de producto compuesta por fases de Cu – Al – Si – O y de Cu – Si – O.

En la Figura 64, se presenta el diagrama de estabilidad fases para este refractario en contacto con cobre blíster y en un intervalo amplio de valores de presión parcial de oxígeno. En comparación con el diagrama del refractario anterior, a bajas presiones parciales de oxígeno, la alúmina está en mayor porcentaje y el silicio del SiC se presenta como fase estable en la mullita. Un análisis similar se puede realizar para la reacción del SiC con oxígeno en presencia de alúmina, como se muestra en la reacción siguiente.



Para la reacción anterior, el cambio en la energía libre de Gibbs sería:

$$p_{CO_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot p_{O_2} = 1.2 \cdot 10^{35} \cdot p_{O_2}^2$$

Igual que en el caso anterior, la reacción del SiC con alúmina y oxígeno es termodinámicamente favorable en todo intervalo de valores de  $p_{O_2}$  estudiado. En el caso del ensayo en atmósfera inerte, la concentración de oxígeno es baja y la reacción está limitada cinéticamente por la concentración de oxígeno en el gas de proceso. Por esta razón, aun cuando la formación de  $Al_2SiO_5$  es favorable termodinámicamente, en la práctica esta reacción no procede.

Como se observa en el diagrama de estabilidad, bajo condiciones de presión parcial de oxígeno menores que  $10^{-4}$  atm, no existe interacción de los constituyentes del refractario con el cobre blíster, permaneciendo en fases separadas. Lo anterior verifica los resultados obtenidos durante el ensayo de mojabilidad mostrados en la Figura 44, en los cuales no se detectó la presencia de cobre en el refractario.

En la zona superior del diagrama, es decir, a altos valores de presión parcial de oxígeno ocurre la primera interacción de cobre con los constituyentes del refractario, esto es, la formación de  $Cu_2Al_2O_4$ . A valores de presión parcial de oxígeno similares a la del ensayo ( $p_{O_2} = 0.21$ ), el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción de este aluminato de cobre es:



Además, bajo estas condiciones, el refractario forma una escoria líquida compuesta por  $Cu_2O$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , tal como se discutió en la Figura 45. En la ampliación A de la misma figura, se mostró el ataque químico del cobre blíster a un grano de carburo de silicio, lo que produjo una fase compuesta principalmente de cobre, silicio y oxígeno, lo cual es validado por la información termodinámica del diagrama de la Figura 65 para el carburo de silicio en contacto con cobre blíster.

En este mismo diagrama, se muestra que, a altas presiones parciales de oxígeno, se forma una escoria líquida compuesta por  $SiO_2$  y  $Cu_2O$ , además de la precipitación de una fase sólida de  $SiO_2$  y  $CO_2$  como producto gaseoso.

El análisis anterior permite explicar en forma adecuada las interacciones del material refractario con el cobre blíster en atmósfera oxidante. Si bien, el ataque de los constituyentes del refractario con cobre blíster genera una mayor mojabilidad, la porosidad de este material refractario es muy baja (área reactiva menor a  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ), inhibiendo el avance de la fase fundida hacia el interior del refractario, tal como se observó en la Figura 44. De este modo, la degradación del refractario es producida por el ataque químico del refractario en presencia de oxígeno, siendo controlada principalmente por el avance de estas reacciones y no por la infiltración del refractario.

[Cobre\_blister] - O<sub>2</sub> - [Al2O3\_SiC\_2]

1523 K, 1 atm

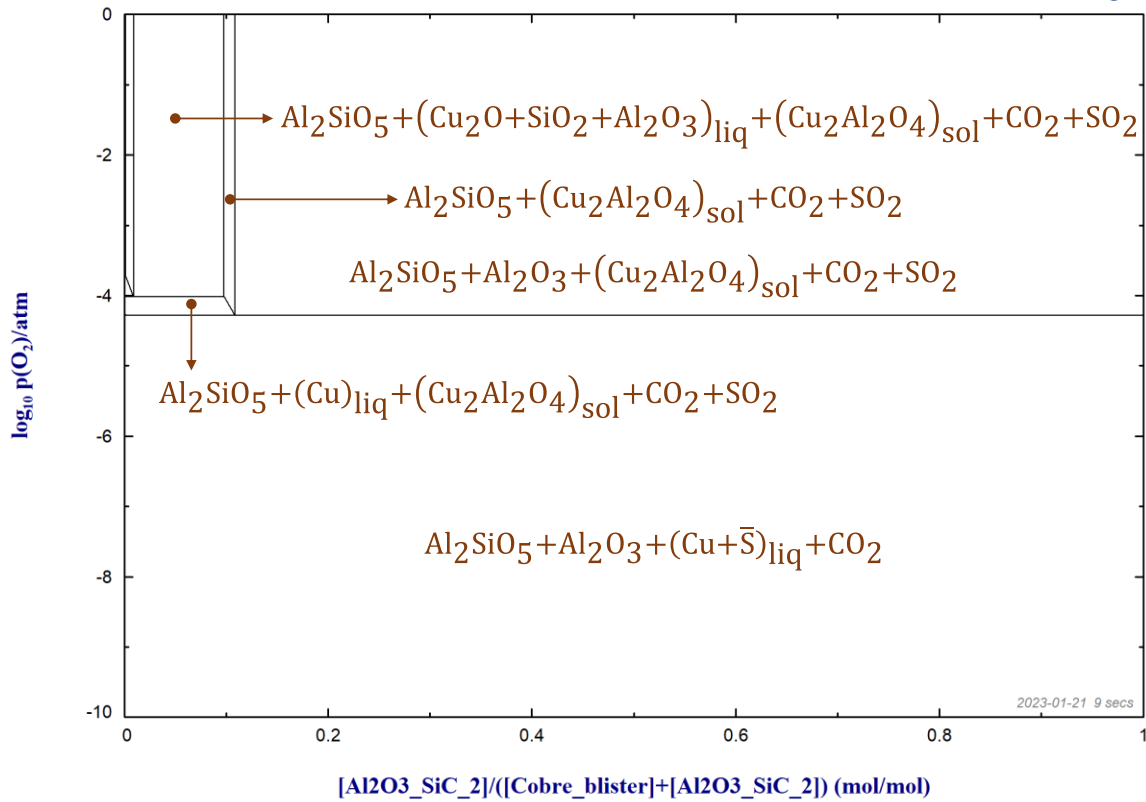


Figura 64. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 2 en contacto con cobre blister a 1250 °C para distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

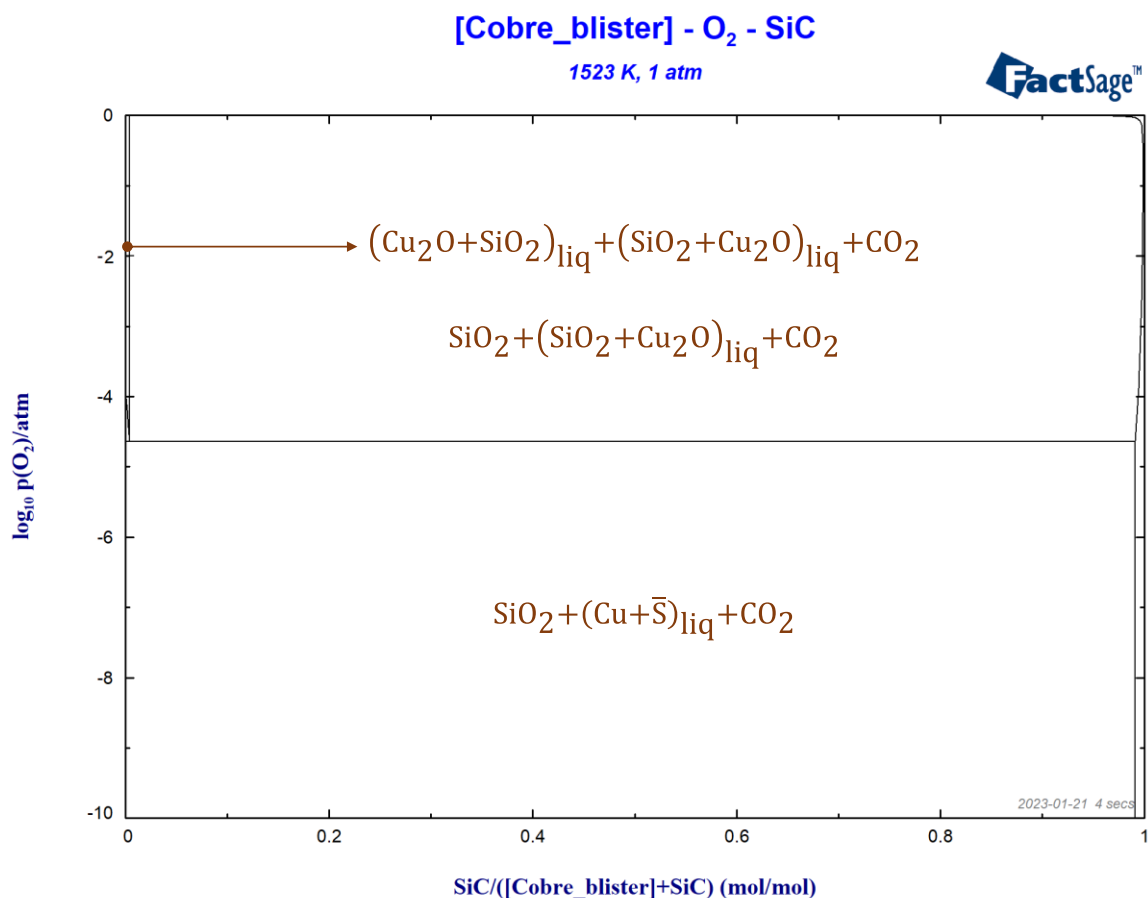


Figura 65. Diagrama de estabilidad de fases para el SiC en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

Durante el ensayo de mojabilidad, el refractario de Al-Zr no fue infiltrado por el cobre blíster bajo atmósfera inerte, aunque se midieron valores para el ángulo de contacto menores que 90°. En contraste, el refractario reaccionó de manera importante con la fase fundida de cobre en los ensayos de mojabilidad que se realizaron en presencia de oxígeno. En cuanto a su porosidad, el refractario presentó los menores valores de micro, meso y macroporosidad de todo el conjunto de refractarios, alcanzando un área reactiva hasta 10 veces menor que la del refractario de referencia (MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Respecto de los ensayos realizados en atmósfera inerte, se detectó la formación de una capa en la interfase compuesta, entre otras cosas, de cobre tal como se observa en las Figura 47 y Figura 48. Esta capa superficial podría asociarse a un  $\Delta G_w < 0$  [60], a pesar de que la información termodinámica contenida en el diagrama de la Figura 66 indica que no hay formación de nuevas especies por la interacción química entre los del refractario y el cobre metálico.

En la Figura 67 se presenta el diagrama de estabilidad de fases para la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la mullita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), componentes mayoritarios del refractario Al-Zr. Se observa que, a presiones parciales

de oxígeno bajas, es decir, menores a  $10^{-4}$  atm, no existe interacción con el cobre blíster, por lo que no existe interacción química entre los constituyentes con la fase metálica fundida.

Si bien, en los ensayos se determinó que se produjo la mojabilidad de la superficie del refractario y se midieron valores del ángulo de contacto menores a  $90^\circ$ , se comprobó que en el seno del refractario no existió interacción con la fase fundida. Además, la microporosidad ( $1.6 \times 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/g), mesoporosidad ( $1.0 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>/g) y macroporosidad (0.1 cm<sup>3</sup>/g) de este refractario son bajas, implicando que, aunque la presión capilar en el sistema permitiera que el fundido avanzara hacia el interior del refractario, la velocidad de penetración (proporcional al radio de los poros según la ecuación (16)) fue muy baja, por lo que la infiltración solo ocurrió en la superficie del refractario, tal como se observó en las fotografías de la Figura 47 y Figura 48.

Por otro lado, en atmósfera oxidante, el diagrama muestra la coexistencia de distintas fases, entre las cuales se encuentran  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  y escorias líquidas compuestas principalmente por  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto concuerda bien con los resultados experimentales, pues al menos, en la superficie del refractario que reaccionó, se formó una capa compuesta de especies con Cu-Al-Si-O y Zr-Si-O, como se observó en la Figura 50 y Figura 51.

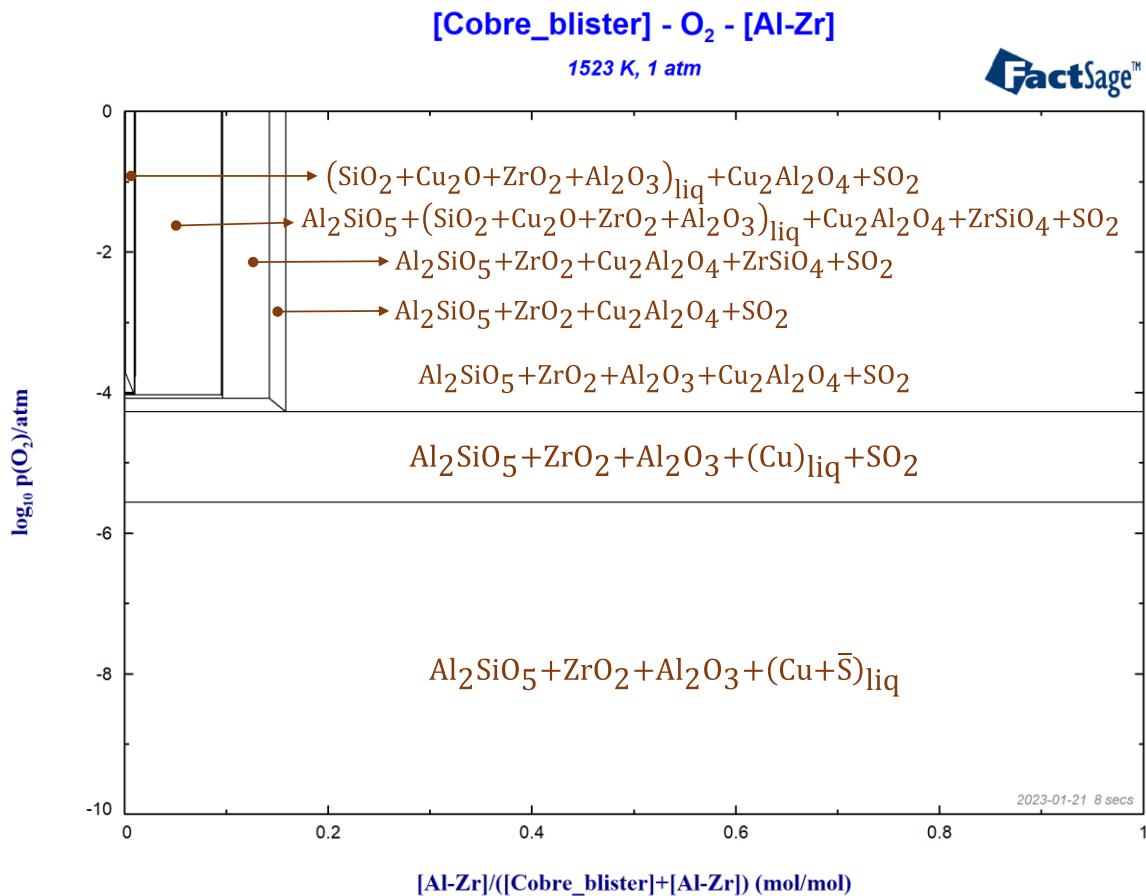


Figura 66. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario Al-Zr en contacto con cobre blister a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

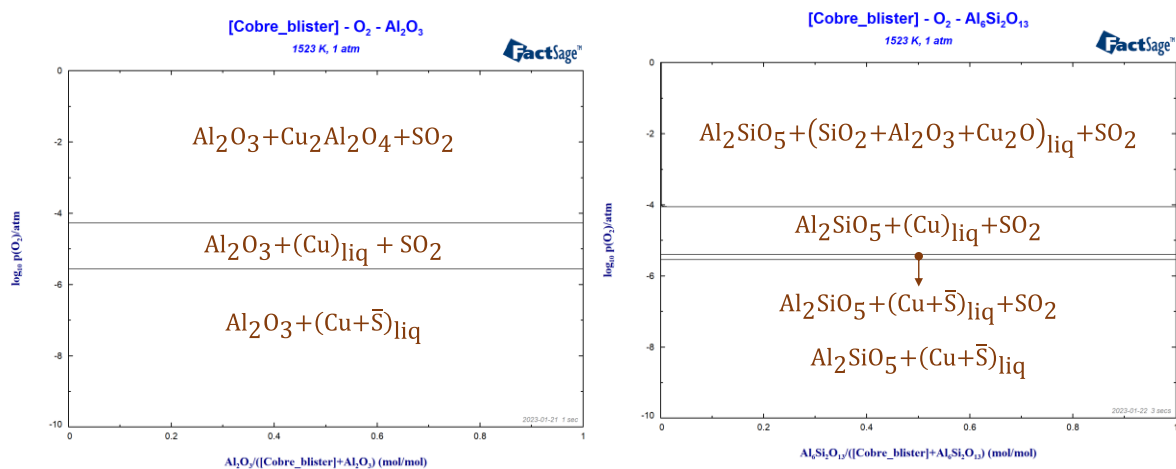


Figura 67. Diagrama de estabilidad de fases para la alúmina (izquierda) y Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (derecha) en contacto con cobre blister a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno realizado mediante FactSage™.

Finalmente, en la Figura 68, se presenta el diagrama de estabilidad de fases del refractario Mg-Zr en contacto con cobre blíster a distintas condiciones de  $p_{O_2}$ . En el diagrama, se observa la formación de una escoria líquida cuando la presión parcial de oxígeno es mayor que  $10^{-4}$  atm. Esta escoria contiene principalmente MgO, SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O y ZrO<sub>2</sub>.

El diagrama permite explicar, en forma general, el comportamiento observado del refractario durante las pruebas de mojabilidad, dado que, en atmósfera oxidante, el refractario fue infiltrado considerablemente por el cobre blíster, pero permaneció inalterado aparentemente en atmósfera inerte.

Respecto del ensayo bajo condiciones de atmósfera inerte, el refractario no fue infiltrado por la fase fundida, y el ángulo de contacto varió desde 100° hasta 90° hacia al final de la prueba. Además, en la superficie de contacto se detectó la presencia de cobre al interior de los granos de magnesia y zirconita.

En la Figura 69, se presentan por separado, los diagramas de estabilidad de fases para la magnesia y zirconita en contacto con cobre blíster en función de la presión parcial de oxígeno. De acuerdo con el diagrama, la magnesia incluso a presiones parciales muy bajas forma una fase sólida con el Cu<sub>2</sub>O. En cambio, la zirconita no forma compuestos con Cu a valores de  $p_{O_2}$  menores que  $10^{-4}$  atm, a partir de lo cual se forma una escoria líquida compuesta de los óxidos de ambos metales.

Por otro lado, como resultado del ensayo en condiciones oxidantes, el refractario fue rápidamente infiltrado por la fase fundida. Al interior del refractario, se observaron granos de magnesia con alto contenido de cobre, además de la formación de nuevas fases compuestas de cobre, zirconio y oxígeno. La formación de estas fases se verifica con el diagrama de la Figura 68, en el cual se establece que, a presiones parciales de oxígeno similares a las del ensayo, ocurre la aparición de escorias oxidadas de cobre, magnesia, zirconio y silicio. La alta interacción de las fases del refractario con el cobre blíster en atmósfera oxidante causa una alta mojabilidad entre las fases asociada a la rápida infiltración del refractario durante estos ensayos.



[Cobre\_blistar] - O<sub>2</sub> - [Mg-Zr]

1523 K, 1 atm

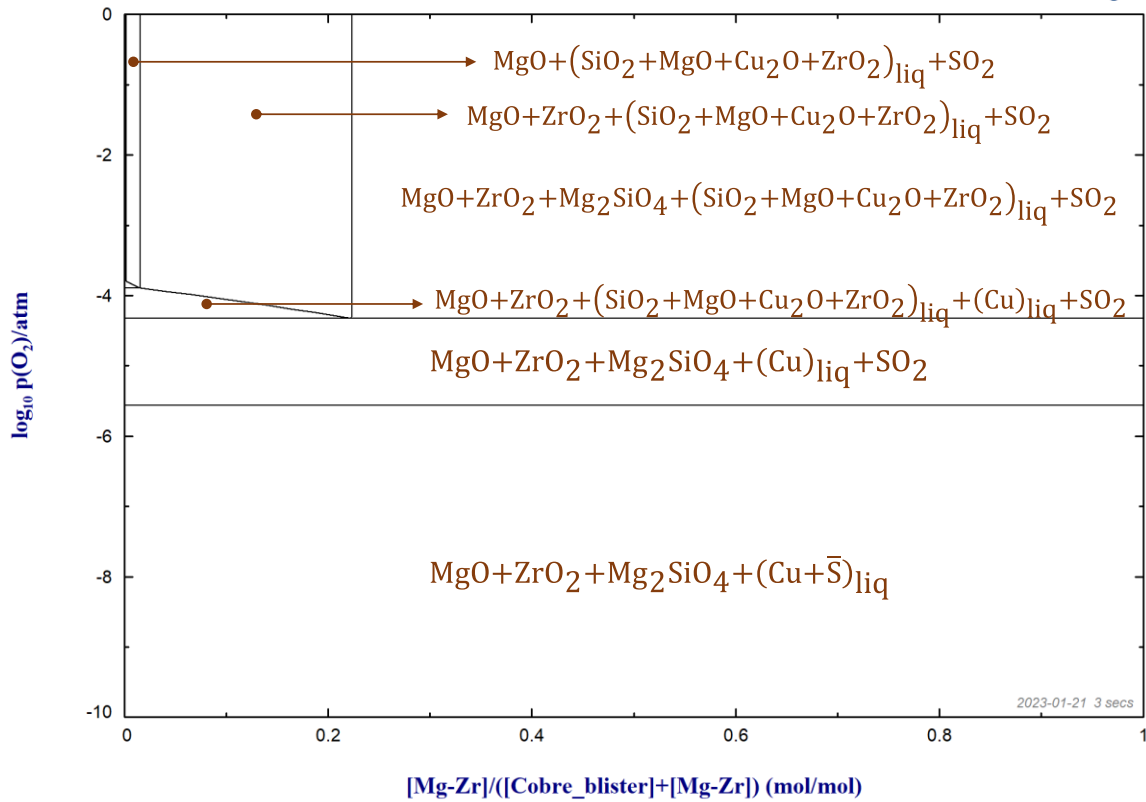


Figura 68. Diagrama de estabilidad de fases para el refractario de Mg-Zr en contacto con cobre blíster a 1523 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

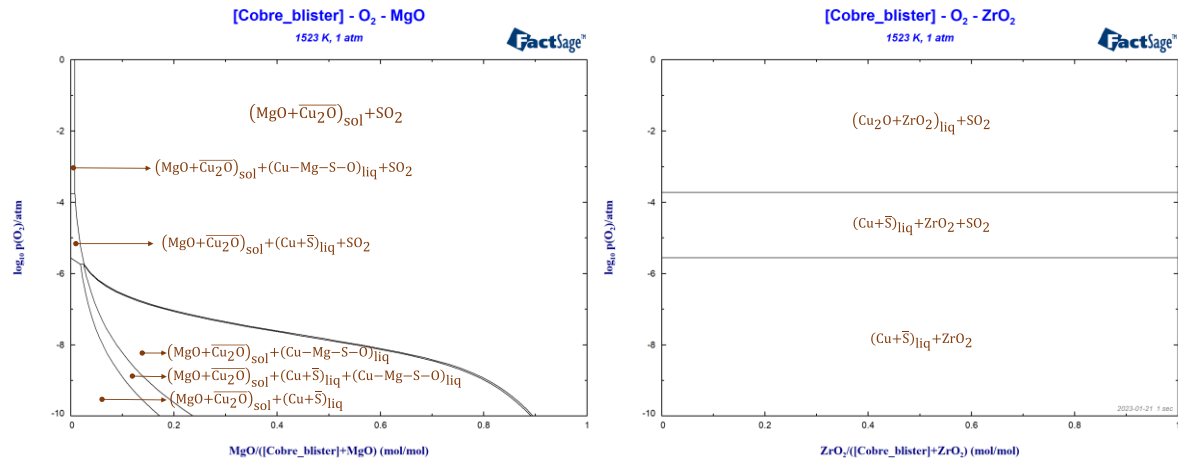


Figura 69. Diagrama de estabilidad de fases para la magnesia (izquierda) y el  $ZrO_2$  (derecha) en contacto con cobre blíster a 1250 °C a distintas condiciones de la presión parcial de oxígeno obtenido mediante FactSage™.

#### 5.4. Comentarios finales de la metodología de evaluación propuesta

En este trabajo de tesis, se ha desarrollado y validado una metodología innovadora para evaluar materiales refractarios en contacto con fases fundidas, específicamente, cobre blíster. Se ha demostrado que la metodología propuesta es efectiva, rápida, sencilla y de bajo costo, lo que la convierte en una herramienta valiosa para evaluar el comportamiento de diversos materiales refractarios en una variedad de condiciones atmosféricas.

Durante los ensayos realizados en este estudio, se obtuvo información fisicoquímica de gran relevancia sobre la interacción entre distintos materiales refractarios comerciales y el cobre blíster. Esto incluyó mediciones del ángulo de contacto y del volumen infiltrado de la fase fundida, datos que generalmente no se encuentran disponibles en la literatura especializada. Para garantizar resultados confiables y reproducibles en la medición del ángulo de contacto, se implementó un procedimiento que minimizó las perturbaciones, como la rugosidad y la heterogeneidad de la superficie de las muestras ensayadas.

Además, la metodología propuesta tiene la capacidad de clasificar el comportamiento de los materiales refractarios en contacto con fases fundidas en condiciones controladas de atmósfera y temperatura. Esto permite diferenciar entre comportamientos de mojabilidad reactiva y no reactiva, lo que no solo proporciona una evaluación preliminar, sino que también establece pautas para investigaciones futuras sobre el comportamiento de estos materiales en condiciones específicas según sea requerido.

## 6. Conclusiones y recomendaciones

En la presente investigación, se desarrollaron ensayos de mojabilidad estáticos siguiendo un método sencillo y rápido diseñado para evaluar la interacción fisicoquímica de seis familias de materiales refractarios comerciales al ser contactados con cobre blíster en condiciones de atmósfera inerte y oxidante.

Los refractarios fueron caracterizados en términos de su composición química y mineralógica mediante Qemscan®, DRX y FRX, además de su porosidad mediante BET. Muestras selectas de los refractarios ensayados fueron analizadas mediante Qemscan® para determinar el grado de interacción entre las fases presentes. Los resultados fueron clasificados en términos de la mojabilidad con base en la interacción física y química entre la fase sólida (refractario), líquida (cobre blíster fundido) y el gas de proceso (flujo continuo de nitrógeno y aire atmosférico).

Utilizando las bases de datos del software FactSage™ se realizó un estudio termodinámico para evaluar la interacción entre las fases observadas en los ensayos, así como el análisis de la velocidad de infiltración empleando la teoría de penetración capilar.

Los resultados más relevantes de la presente Tesis de Magíster pueden resumirse como sigue:

- La metodología propuesta para evaluar el comportamiento de materiales refractarios en contacto con una fase metálica fundida basada en el fenómeno de la mojabilidad es un ensayo rápido, sencillo y de bajo costo que permite determinar preliminarmente la factibilidad de utilizar un refractario en hornos industriales de fusión-conversión-refinación. Los ensayos de mojabilidad proporcionan información relevante para comprender aspectos fundamentales sobre el comportamiento de un material en servicio, aunque se identifica la necesidad de representar en mejor forma las condiciones de operación que se establecen en los hornos industriales para estudiar el efecto de otras variables importantes.
- Se determinó que la presión parcial de oxígeno tiene un efecto importante sobre la mojabilidad e interacción de los materiales refractarios con el cobre blíster. El aumento de la presión parcial de oxígeno disminuyó el ángulo de contacto, y generó escorias compuestas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y óxidos constituyentes del refractario. Así, la degradación de los materiales refractarios es causada tanto por reacciones químicas como por infiltración.
- El refractario de magnesia-cromita, utilizado como material de referencia por ser el de mayor uso en las operaciones industriales, fue infiltrado rápidamente en todos los ensayos, detectándose la presencia de cobre al interior de los granos del refractario.

- El refractario de Alta MgO fue el material más resistente a la infiltración y a la interacción química con la fase fundida en ambas condiciones de composición del gas de proceso. El ángulo de contacto fue mayor a  $100^\circ$  en todos los ensayos, presentando además una menor área reactiva y una menor porosidad que el de referencia. De acuerdo con los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, el refractario de Alta MgO presenta las mejores prestaciones en contacto con cobre blíster, siendo muy superior en términos de su resistencia a la infiltración y estabilidad química comparado con el de magnesia-cromita.
- Los refractarios compuestos de alúmina-carburo de silicio no presentaron degradación ni infiltración en atmósfera neutra, sin embargo, al ser ensayados bajo condiciones de atmósfera oxidante presentaron una mojabilidad reactiva.
- Los refractarios compuestos de zirconita presentaron un comportamiento variado, dependiendo de su contenido de alúmina y magnesia. El refractario de zirconita con magnesia mostró una mojabilidad no reactiva tanto en condiciones de atmósfera inerte como oxidante, aunque fue considerablemente infiltrado al ser ensayado con aire atmosférico en el reactor. En contraste, el refractario de Al-Zr reaccionó con la fase fundida en todos los ensayos, formando una capa de reacción que posiblemente limitó la infiltración posterior en atmósfera neutra, mientras que, en atmósfera oxidante, el sustrato fue degradado considerablemente.
- Los resultados del modelo de penetración capilar de Washburn se ajustaron razonablemente con los datos experimentales obtenidos durante los ensayos de mojabilidad. Entonces, se establece que la infiltración es un proceso fisicoquímico que evoluciona con la raíz cuadrada del tiempo, determinado principalmente por la presión capilar bajo las condiciones de los ensayos.
- Las diferencias observadas entre la constante cinética obtenida desde el modelo de Washburn y la estimada desde la caracterización de la microestructura de poros de los refractarios fueron pequeñas y explicadas en términos del coeficiente deslizamiento y las propiedades fisicoquímicas del sistema. Los valores de la constante obtenidos mediante ambos métodos fueron del mismo orden de magnitud.
- En la mayoría de los sistemas estudiados, las interacciones químicas observadas experimentalmente pudieron ser representadas por un análisis termodinámico sencillo a través de diagramas de estabilidad de fases. Se asume entonces que este análisis termodinámico es en algunos casos suficiente para predecir el comportamiento de los

materiales refractarios con el cobre blíster fundido y bajo condiciones específicas de la atmósfera circundante.

De los resultados más relevantes de este trabajo de tesis, se encuentra la medición confiable del ángulo de contacto para diferentes materiales refractarios en contacto con cobre blíster en condiciones oxidante y neutra en el gas de proceso. La información obtenida en este estudio contribuye de manera importante a la caracterización del comportamiento de los materiales refractarios al ser contactados con fases metálicas fundidas y a la predicción de la formación de fases bajo distintas condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno durante la operación de reactores a alta temperatura.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se definen las siguientes recomendaciones al trabajo:

- Ampliar la caracterización de los materiales refractarios evaluando otros aspectos conocidos que influyen en la mojabilidad de un refractario y, por ende, en su estabilidad en servicio: se pueden incluir el módulo de ruptura en caliente, la resistencia a la compresión en frío, módulo de Young, refractariedad bajo carga y propiedades térmicas como la expansión y conductividad térmica. Esta evaluación permitirá una comprensión integral del comportamiento de los materiales refractarios en servicio.
- Evaluar la interacción de estos materiales con fases distintas al cobre blíster, como las escorias fayalíticas que se forman durante el proceso de fusión-conversión o para los hornos de limpieza o considerar el efecto corrosivo del dióxido de azufre para extender la aplicación de estos materiales refractarios a distintas zonas del horno de conversión continua.
- Estudiar el desgaste en un horno de conversión continua utilizando el modelo de desgaste nodal, aprovechando la información fisicoquímica obtenida en este trabajo. Al implementar este enfoque, se exploraría la posibilidad de extender la vida útil de la mampostería del horno, considerando el mejor rendimiento del refractario Alta MgO en comparación con el refractario magnesia-cromita de referencia. Además, al incluir el balance de momentum y calor en el análisis, se podrían predecir las condiciones mecánicas y térmicas a las que están expuestos los ladrillos refractarios, y su efecto durante servicio.

## 7. Referencias

- [1] E. Brandaleze, R. Parra, C. Goñi y V. Bazán, «Penetración y disolución del refractario de cromo-magnesio por escorias fayalíticas,» *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, vol. 79, nº 173, p. 11, 2012.
- [2] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas y B. Drevet, *Wettability at high temperatures*, Elsevier, 1999.
- [3] F. Golestani-Fard, K. Bagheri, H. R. Hassani y N. Nobari, «Refractory practices in Iranian Sarcheshmeh copper complex,» de *UNITECR'99. Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories. 6 th Biennial World Congress/42 nd Int. Colloq. on Refractories*, 1999.
- [4] H. Barthel, «Wear of chrome magnesite bricks in copper smelting furnaces,» *Interceram*, vol. I, nº 30 (Special Issue), pp. 250-255, 1981.
- [5] T. Taschler, «Refractory materials for the copper and lead industry,» *Proceedings of Tehran international conference on refractories*, pp. 302-320, May 2004.
- [6] D. Gregurek y c. Majcenovic, «WEAR MECHANISMS OF BASIC BRICK LININGS IN THE NON FERROUS METALS INDUSTRY- CASE STUDIES FROM COPPER SMELTING FURNACES,» *RHI Bulletin*, pp. 17-21, 2003.
- [7] International Organization for Standardization, *ISO 836:2001*, Geneva, 2001.
- [8] A. Malfliet, S. Loftian, L. Scheunis, V. Petkov, L. Pandelaers, P. T. Jones y B. Blanpain, «Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review.,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, nº 3, pp. 849-876, 2014.
- [9] R. J. Fruehan y P. C. Pistorius, *Metallurgical Process Phenomena. Treatise on Process Metallurgy, Volume 2: Process Phenomena*, Elsevier, 2013.
- [10] J. W. Gibbs, «The Scientific Papers of J. Willard Gibbs,» *Dover Publications*, 1961.

- [11] R. Defay y I. Prigogine, « Surface tension and adsorption,» *Longmans, green & Co Ltd ed.*, 1966.
- [12] A. Dupré y P. Dupré, «Théorie mécanique de la chaleur.,» *Gauthier-Villars.*, 1869.
- [13] T. Young, «III. An essay on the cohesion of fluids.,» *Philosophical transactions of the royal society of London, (95), 65-87.*, pp. 65-87, 1805.
- [14] J. Poirier, J. D. Smith, I. H. Jung, Y. B. Kang, N. Eustathopoulos, É. Blond y M. Rigaud, *Corrosion of Refractories: The Fundamentals*, Göller Verlag, 2017.
- [15] G. Whyman, E. Bormashenko y T. Stein, «The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon,» *Chemical Physics Letters*, vol. 450, nº 4-6, pp. 355-359, 2008.
- [16] E. W. Washburn, «The dynamics of capillary flow,» *Physical review*, vol. 17, nº 3, pp. 273-283, 1921.
- [17] P. Nikolopoulos, S. Agatho Pou Los, G. N. Angelopoulos, A. Naoumidis y H. Grübmeier, «Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems,» *Journal of materials science*, vol. 27, nº 1, pp. 139-145, 1992.
- [18] A. M. Meier, P. R. Chidambaram y G. R. Edwards, «A comparison of the wettability of copper-copper oxide and silver-copper oxide on polycrystalline alumina,» *Journal of Materials Science*, vol. 30, nº 19, pp. 4781-4786, 1995.
- [19] R. Burdzik, B. Oleksiak, J. Wieczorek, J. Łabaj y A. Blacha-Grzechnik, «Surface Tension of Cu–Bi Alloys And Wettability in a Liquid Alloy–Refractory Material–Gaseous Phase System,» *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 1, 2014.
- [20] L. I. Kuz'min, «The wetting of refractory products by copper and cuprous oxides,» *Refractories*, vol. 14, nº 11, pp. 763-768, 1973.
- [21] I. Pérez, «Estudio fisico-químico de los materiales refractarios.,» Tesis doctoral. Universidad de Huelva, Huelva, 2019.

- [22] M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu y W. A. Wakeham, «Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 39, nº 3, p. 033105, 2010.
- [23] D. A. Harrison, D. Yan y S. Blairs, «The surface tension of liquid copper,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 9, nº 12, pp. 1111-1119, 1977.
- [24] G. Kaptay, T. Matsushita, K. Mukai y T. Ohuchi, «On different modifications of the capillary model of penetration of inert liquid metals into porous refractories and their connection to the pore size distribution of the refractories,» *Metallurgical and Materials Transactions B* 35, vol. 3, pp. 471-486, 2004.
- [25] N. Eustathopoulos, «Wetting by liquid metals—Application in materials processing: The contribution of the grenoble group,» *Metals*, vol. 1, nº 5, pp. 350-370, 2015.
- [26] P. Protsenko, J.-P. Garandet, R. Voytovych y N. Eustathopoulos, «Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu.,» *Acta Mat.*, vol. 1, nº 28, p. 6565–6574, 2010.
- [27] L. Yin, B. Murray y T. Singler, «Dissolutive wetting in the Bi-Sn system.,» *Acta Mater.*, vol. 1, nº 54, p. 3561–3574, 2006.
- [28] L. Chen, A. Malfliet, J. Vleugels, B. Blanpain y M. Guo, «Degradation mechanisms of alumina-chromia refractories for secondary copper smelter linings,» *Corrosion Science*, vol. 136, pp. 409-417, 2018.
- [29] I. Pérez, I. Moreno-Ventas, R. Parra, E. Araneda y G. Ríos, «Comparative analyses of the infiltration of Al–Cr–O and Mg–Cr–O refractories by molten phases in the copper-making process using the sessile drop technique,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 59, nº 1, pp. 15-24, 2020.
- [30] Y. Jiang, M. Chen, J. Chen y B. Zhao, «Interactions of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel with Cu, Cu<sub>2</sub>O and copper matte at high temperature,» *Ceramics International*, vol. 44, nº 12, pp. 14108-14112, 2018.



- [31] A. V. Gropyyanov, L. B. Tsimbulov y L. S. Tsemekhman, «Testing Calcia-Based Refractories for Resistance to Nonferrous Molten Metals,» *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 44, pp. 46-51, 2003.
- [32] M. Chen, F. Tang, J. Chen, L. Feng y B. Zhao, Application of SiC-based refractories in copper industry, Santiago, Chile: UNITECR, 2017.
- [33] V. Petkov, P. Jones, E. Boydens, B. Blanpain y P. Wollants, «Chemical corrosion mechanisms of magnesia–chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 6, pp. 2433-2444, 2007.
- [34] C. R. González, W. Caley y R. Drew, «Copper Matte Penetration Resistance of Basic Refractories,» *Metall Mater Trans B*, vol. 38, pp. 167-174, 2007.
- [35] M. E. Crites y M. D. Schlesinger, «Corrosion testing of chrome-free refractories for copper production furnaces,» de *Copper 99–Cobré 99, Vol. VI: Smelting Technology Development, Process Modeling and Fundamentals*, C. Díaz, C. Landolt, and T. Utigard, eds., pp. 187-94, TMS-AIME, Warrendale, PA., 1999.
- [36] M. D. Crites, M. Karakus, M. E. Schlesinger, M. Somerville y S. Sun, «Interaction of Chrome-Free Refractories With Copper Smelting and Converting Slags,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 39, n° 2, pp. 129-134, 2000.
- [37] V. Stein, T. Schemmel y H. Jansen, «A new generation of chrome free refractories for copper production,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 16, n° 2, pp. 125-146, 2019.
- [38] Z. Q. Guo, S. Palco y M. Rigaud, «Reaction characteristics of magnesia–spinel refractories with cement clinker,» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, n° 2, p. 327–335, 2005.
- [39] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone y K. Nogi, «Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature,» *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 9, pp. 2271-2280, 2005.

- [40] Hesse Instruments, «The Heating Microscope: Hands-on Training,» Osterode am Harz, 2011.
- [41] S. L. Sangaku, «El casquete esférico: Área y volumen,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.sangakoo.com/es/temas/el-casquete-esferico-area-y-volumen>. [Último acceso: 07 08 2022].
- [42] A. Sommers y A. M. Jacobi, Calculating the volume of water droplets on topocgraphically-modified, micro-grooved aluminum surfaces, International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, 2008.
- [43] A. Savitzky y M. J. Golay, «Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures,» *Analytical Chemistry*, vol. 1, nº 36, pp. 1627-1639, 1964.
- [44] C. Schacht, *Refractories Handbook*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2004.
- [45] G. R. Pole, A. W. Beinlich Jr y N. Gilbert, «Physical Properties of Some High-Temperature Refractory Compositions,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 29, nº 8, pp. 208-228, 1946.
- [46] J. Li, Y. Zhang, S. Shao y S. Zhang, «Comparative life cycle assessment of conventional and new fused magnesia production,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 91, nº 1, pp. 170-179, 2015.
- [47] G. Wu, W. Yan, S. Schafföner, Y. Dai, B. Han, T. Li, S. Ma, N. Li y G. Li, «A comparative study on the microstructures and mechanical properties of a dense and a lightweight magnesia refractories,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 796, nº 1, pp. 131-137, 2019.
- [48] J. Lian, B. Zhu, X. Li, C. P. y B. Fang, «Effect of in situ synthesized SiC whiskers and mullite phases on the thermo-mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C refractories,» *Ceramics International*, vol. 42, nº 14, pp. 16266-16273, 2016.
- [49] M. O. Suk y J. H. Park, «Corrosion behaviors of zirconia refractory by CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub> slag,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, nº 3, pp. 717-723, 2009.

- [50] A. H. Bui, S. C. Park, I. S. Chung y H. G. Lee, «Dissolution behavior of zirconia-refractories during continuous casting of steel.,» *Metals and materials International*, vol. 12, nº 5, pp. 435-440, 2006.
- [51] O. J. Whittemore Jr y D. W. Marshall, «Fused stabilized zirconia and refractories,» *ournal of the American Ceramic Society*, vol. 35, nº 4, pp. 85-89, 1952.
- [52] C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo y G. Guarini, «Phase composition of alumina–mullite–zirconia refractory materials,» *Journal of the European ceramic society*, vol. 30, nº 1, pp. 29-35, 2010.
- [53] R. Bardestani, G. S. Patience y S. Kaliaguine, «Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 97, nº 11, pp. 2781-2791, 2019.
- [54] S. J. Gregg y K. S. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*, 2nd ed ed., London; New York: Academic Press, 1982.
- [55] K. Monma y H. Suto, «Effects of Dissolved Sulphur, Oxygen, Selenium and Tellurium on the Surface Tension of Liquid Copper,» *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 2, nº 3, pp. 148-152, 1961.
- [56] D. Chatain, L. Coudurier y N. Eustathopoulos, «Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems,» *Revue de Physique Appliquée*, vol. 23, nº 6, pp. 1055-1064, 1988.
- [57] J. V. Naidich, «The wettability of solids by liquid metals,» *Progress in Surface and Membrane Science*, pp. 353-486, 1981.
- [58] J. V. Naidich, «The wettability of solids by liquid metals,» *Progress in Surface and Membrane Science*, pp. 353-486, 1981.
- [59] G. V. Samsonov, *The oxide handbook*, Translated from the Russian version by Johnstonm, RK IFI, 1982.
- [60] P. R. Chidambaram, G. R. Edwards y D. L. Olson, «A thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces,» *Metallurgical Transactions B*, pp. 215-222, 1992.

- [61] K. S. Yeum, R. Speiser y D. R. Poirier, «Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 20, nº 5, pp. 693-703, 1989.
- [62] P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth y I. B. Cutler, «Oxidation of silicon carbide,» *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 613-613, 1959.
- [63] J. Li, P. Eveno y A. M. Huntz, «Oxidation of SiC,» *Materials and Corrosion*, vol. 41, nº 12, pp. 716-725, 1990.
- [64] C. Goñi, «Desarrollo y aplicación de modelos de corrosión,» Tesis doctoral, Universidad de Concepción, Concepción, 2004.
- [65] G. Pederit y E. Croquevielle, «Composición mineralógica y su efecto en la escorificación de refractarios en convertidores de cobre,» de *Congreso Refractarios Ilafa-Alafar. W/1-W/12.*, 1980.
- [66] N. Sobczak, M. Singh y R. Asthana, «High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems—Some methodological issues,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, nº 4-5, pp. 241-253, 2005.
- [67] X. B. Zhou y J. T. M. De Hosson, «Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates,» *Acta mater.*, vol. 44, nº 2, pp. 421-426, 1996.
- [68] K. S. Sing, «The use of gas adsorption for the characterization of porous solids,» *Colloids and Surfaces*, vol. 38, nº 1, pp. 113-124, 1989.

## 8. Anexos

### 8.1. Fichas técnicas materiales ensayados

RADEX 60S D					
<b>Información general</b>					
Clasificación	Producto de Magnesita-cromo tipo MCr60 ISO 10081-2				
Materia prima	Cromita, Magnesita sinterizada				
Tipo de aglomeración	Cerámico				
Tipo de ladrillo	quemado				
<b>Análisis Químicos</b>					
MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
60.4%	19.0%	6.3%	12.0%	1.1%	1.8%
Determinado sobre muestra calcinada (1025 °C / 1877 °F) según EN ISO 12677					
<b>Propiedades físicas</b>					
Densidad aparente	3,20		[g/cm <sup>3</sup> ]	EN 993-1	
Porosidad abierta	16,5		[vol%]	EN 993-1	
Resistencia a la comp. en frío	60,0		[N/mm <sup>2</sup> ]	EN 993-5	
Res. a la flex.en cal.	1250 °C / 2282 °F	8,0	[N/mm <sup>2</sup> ]	EN 993-7	
	1400 °C / 2552 °F	2,5	[N/mm <sup>2</sup> ]	EN 993-7	
Dilatación térmica	500 °C / 932 °F	0,41	[%]	EN 993-19	
	750 °C / 1382 °F	0,69	[%]	EN 993-19	
	1000 °C / 1832 °F	1,00	[%]	EN 993-19	
	1200 °C / 2192 °F	1,28	[%]	EN 993-19	
	1400 °C / 2552 °F	1,59	[%]	EN 993-19	
	1600 °C / 2912 °F	1,80	[%]	EN 993-19	
Refractariedad bajo carga T <sub>0</sub>	1550		[°C]	ISO 1893	
Refractariedad bajo carga T <sub>0,5</sub>	> 1700		[°C]	ISO 1893	
Res. a los cam. bruscos aire	> 45		[ciclos]		
Conductividad térmica	500 °C / 932 °F	2,00	[W/mK]	EN821-2	
	750 °C / 1382 °F	2,10	[W/mK]	EN821-2	
	1000 °C / 1832 °F	2,20	[W/mK]	EN821-2	
	1200 °C / 2192 °F	2,30	[W/mK]	EN821-2	

Figura 70. Ficha técnica del refractario Radex 60 SD / MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Refratechnik Steel GmbH  
 Schiessstraße 58  
 40549 Düsseldorf  
 Germany  
 Phone +49 211 5858 0  
 Fax +49 211 5858 49  
 steel@refra.com  
 www.refra.com

**REFRATECHNIK**

## CUPRUMAX® 85

**Charakteristik**  
 REFRAFLEX®-gebundener  
 Magnesia-Kohlenstoff-Stein

**Rohstoffbasis**  
 Schmelzmagnesia,  
 Spezialantioxidantien

**Physikalische Daten**  
 Rohdichte g/cm<sup>3</sup>  
 Offene Porosität %  
 Kaltdruckfestigkeit  
 N/mm<sup>2</sup>

**Anwendungsgrenz-  
 temperatur °C**

**Wärmedehnung**  
 %  
 bei 400 °C  
 bei 800 °C  
 bei 1200 °C

**Chemische Analyse**  
 Gewicht %  
 Typisch, glühverlustfrei  
 MgO  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 CaO  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Rohstoffanalyse**  
 Gewicht %  
 MgO der Magnesia

**Glühverlust**  
 Gewicht %  
 Kohlenstoff C

**Characteristics**  
 REFRAFLEX®-bonded  
 magnesia-carbon brick

**Raw material basis**  
 Fused magnesia,  
 special antioxidants

**Physical properties**  
 Bulk density g/cm<sup>3</sup> > 3.06  
 Apparent porosity % < 5  
 Cold crushing strength  
 N/mm<sup>2</sup> > 50

**Temperature limit  
 of application °C** 1600

**Thermal expansion**  
 %  
 at 400 °C 0.5  
 at 800 °C 1.0  
 at 1200 °C 1.6

**Chemical analysis**  
 Weight %  
 Typical, free of loss on ignition  
 MgO 80 - 90  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 6  
 CaO < 2  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 2

**Raw material analysis**  
 Weight %  
 MgO in the magnesia 96 - 98

**Loss on ignition**  
 Weight %  
 Carbon C > 4

Angegeben sind die Werte von Qualitätsmerkmalen, die nach internationalen Standards oder in Anlehnung an diese an maschinengepressten Standardformaten ermittelt werden. Es handelt sich um Richtwerte, die nicht als verbindliche Spezifikation gelten. Änderungen im Sinne des technischen Fortschritts vorbehalten. Alle davon abweichenden, vorher veröffentlichten Werte werden durch die hier angegebenen ersetzt und verlieren damit ihre Gültigkeit. Bitte beachten Sie unsere umseitigen Vorschriften.

Stand 10/2017

The stated values are values of quality characteristics determined on machine-pressed standard shapes, in accordance with or with reference to international standards. These are indicative values which cannot be considered as binding specifications. We reserve the right to adopt modifications in the interest of technical progress. All previously published technical data are replaced by the values stated herein and thus become invalid. Kindly follow our instructions on the reverse side.

State 10/2017

Figura 71. Ficha técnica del refractario Cuprumax 85 / Alta MgO.

**Producto : CARBOSIC 33 SC P**

**INFORMACION  
TECNICA**

**Descripción:** Mezcla refractaria sin cemento

**Componente principal:** Bauxita/SiC

**Liga:** química

**Instalación por:** bombeable

**Características y utilización:**

Producto sin cemento bombeable, conformado por dos componentes, de excelente fluencia, con muy buena resistencia al choque térmico, abrasión, ataques de escoria ferrosas, cobre fundido y sus escorias y otros no ferrosos.

Especialmente diseñado para aplicaciones en canales de escoria ferrosa y metales no ferrosos y sus escorias.

**Composición Química ( % en peso )**

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$TiO_2$	Álcalis	SiC
> 60	< 10	< 1.5	< 0.3	--	< 2.3	< 0.5	< 20

**Propiedades Físicas típicas**

**Granulometría =** -6.3 mm

**Material necesario =** 2.80 g/cm<sup>3</sup>

**Temperatura máxima de uso continuo =** 1700 °C

**Módulo resistencia a la compresión en frío =**

quemado a (N/mm <sup>2</sup> )	@110°C	@816°C	@1400°C
	> 30	> 40	> 70

**Dilatación lineal permanente =**

temperatura ensayo (%)	@110°C	@816°C	@1400
	0 / -0.3	0 / -0.4	-0.6 / +0.6

**Otros Datos**

Límite de almacenamiento = 6 meses en lugar fresco y seco

Líquido de preparación = solución suministrada por proveedor

Litros por cada 100 kg de material seco = 8.5 a 9.5

Embalaje = bolsas de 25 kg o big bag

Forma de entrega = dos componentes

Rev.01, 28/08/2014

**Observaciones**

M367

1. Los valores indicados son típicos y no deben considerarse como especificados o garantizados.
2. Ver hoja de aplicación del producto.

Carbo San Luis S.A. se encuentra certificada bajo normas ISO 9001 e ISO 14001



www.morganadvancedmaterials.com

Carbo San Luis S.A. – Morgan Advanced Materials Argentina – Talcahuano 736, 4° (C1013AAP) Buenos Aires – Argentina – Tel.: 54-11-4373-4439 – www.carbosanluis.com.ar

Figura 72. Ficha técnica del refractario Carbosic 33 SC P/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC - 1.

**Producto : CARBOSIC 32/A**

**INFORMACION  
TECNICA**

**Descripción:** Hormigón refractario de bajo cemento

**Componente principal:** corindón / carburo de silicio      **Liga:** hidráulica  
**Instalación por:** colado con vibración

**Características y utilización:**

Hormigón de alta alúmina y SiC con bajo contenido de cemento. Su alta resistencia mecánica por encima de los 400°C le brinda muy buena resistencia a la abrasión por flujo de metales fundidos y escorias. Su baja permeabilidad frena la penetración y la corrosión por metales líquidos, escorias y gases. Estabilidad estructural a altas temperaturas aún bajo carga. Su matriz reforzada con carburo de silicio y otros aditivos lo convierte en un producto altamente resistente al acero e hierro líquidos y sus escorias, cobre y bronce. Aplicaciones típicas: canales de cobre, revestimientos de hornos de cobre y bronce, cucharas de fundición, canales de colada de alto horno, separadores de escoria, bocas de carro torpedo, piqueras de horno eléctrico, etc.

**Composición Química (% en peso)**

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$TiO_2$	Álcalis	$SiC$	$Cr_2O_3$	C
> 63	< 8	< 0.5	< 2.5	--	< 0.3	< 0.2	< 24	< 0.6	< 1.5

**Propiedades Físicas típicas**

**Granulometría =** -6 mm      **Material necesario =** 2.80-2.90 g/cm<sup>3</sup>

**Temperatura máxima de uso continuo =** 1750 °C

**Módulo resistencia a la compresión en frío =**

Quemado a	@110°C	@816°C	@1400°C
(N/mm <sup>2</sup> )	> 40	> 50	> 60

**Variación lineal permanente =**

temperatura ensayo	@110°C	@816°C	@1400°C
(%)	0 / -0.1	0 / -0.3	0 / -0.4

**Otros Datos**

Límite de almacenamiento = 6 meses en lugar fresco y seco

Líquido de preparación = agua

Litros por cada 100 kg de material seco = 4.5 a 5.5

Embalaje = bolsas de 25 kg.

Forma de entrega = seco

Rev.01, 25/08/2014

**Observaciones**

M376

1. Los valores indicados son típicos y no deben considerarse como especificados o garantizados.
2. Ver hoja de aplicación del producto.

Carbo San Luis S.A. se encuentra certificada bajo normas ISO 9001 e ISO 14001




www.morganadvancedmaterials.com

Carbo San Luis S.A. – Morgan Advanced Materials Argentina – Talcahuano 736, 4° (C1013AAP) Buenos Aires – Argentina – Tel.: 54-11-4373-4439 – www.carbosanluis.com.ar

Figura 73. Ficha técnica del refractario Carbosic 32 A / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC - 2.





 <b>TRL KROSAKI REFRACTORIES LIMITED</b> (Formerly Tata Refractories Limited) <b>Product Definition Sheet</b>			<b>TRL Magzir-15</b>	
Revision No.: 01			Date: 14.12.2017	
Product Name:	TRL Magzir-15			
Product Description:	Natural Sintered Magnesia-Zirconia Based Brick			
Application:	Glass tank furnace Regenerator Wall and Checkers			
<b>CONTROL PROPERTIES:</b>				
Chemical Analysis (Calcined Basis)	Unit by wt	Value		Test Method
		Typical	Limit	
MgO	%	78.6	≥ 76	By XRF
ZrO <sub>2</sub>	%	13.2	≥ 12.5	
SiO <sub>2</sub>	%	5.41	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.50	-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.38	-	
Physical Properties		Unit		
Bulk Density	gm/cc	3.15	≥ 3.0	ISO 5017: 1998
App. porosity	Vol. %	13.8	≤ 16.0	ISO 5017: 1998
CCS	Kg/cm <sup>2</sup>	650	≥ 500	ISO 10059-2:2003
RUL (t <sub>2</sub> ) at 2 kg/cm <sup>2</sup>	°C	1660	-	IS 1528- Part 2
Control Dimensions:	AQL 6.5% for critical dimensions (ISO 5022)			
Shelf Life	12 months from the date of manufacture when stored under shed and free from moisture			
Technology Manager			Signature:	
Contact Address	TRL Krosaki Refractories Limited P.O.- Belpahar, Dist.- Jharsuguda, Odisha, Pin- 768 218, INDIA Phone: 91-6645-250286 Information department: Technology Division			

**Note:**

- 1) The typical technical data shown are based on average results on production samples and are subjected to normal variation on individual tests. Hence, it cannot be taken as specification.
- 2) The above specification is valid for solid pressed standard items only. For shaped items and weight more than 20Kg may have a variation of 10%.

**Disposal Consideration:**

May be disposed in an approved landfill unless contaminated in service. If contaminated with hazardous materials, place waste in suitable container. Seal and properly label the waste container. Send the container to an approved Transportation, Storage and Disposal (TDS) facility via an approved waste hauler. Be sure manifests have been completed and an adequate "Paper trail" has been established.

Figura 75. Ficha técnica del refractario TRL Magzir-15 / Mg-Zr.

## 8.2. Resultados del ensayo BET

Tabla 13. Resultados del análisis BET de los materiales refractarios estudiados.

Característica	MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alta MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiC 2	Mg-Zr	Al-Zr
Masa de muestra, g	19.8	20.8	0.9988	10.062	0.5118	15.898
Degas × 10 <sup>3</sup> por 1 g, g	10.2	5.0	35.2	0.5	18.0	0.1
<b>MultiBET a 0.05-0.35, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>5.3</b>	<b>0.4</b>	<b>0.9</b>	<b>0.3</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>
SD, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	0.2	0.1	0.3	0.1	0.5	0.2
SingleBET at 0.25, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	5.2	0.4	0.8	0.3	1.6	0.6
Número de Fractal (FHH)	2.9	2.5	2.6	2.9	2.6	2.7
Porosidad BJH × 10 <sup>3</sup> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	1.5	1.6	2.4	0.6	3.7	1.2

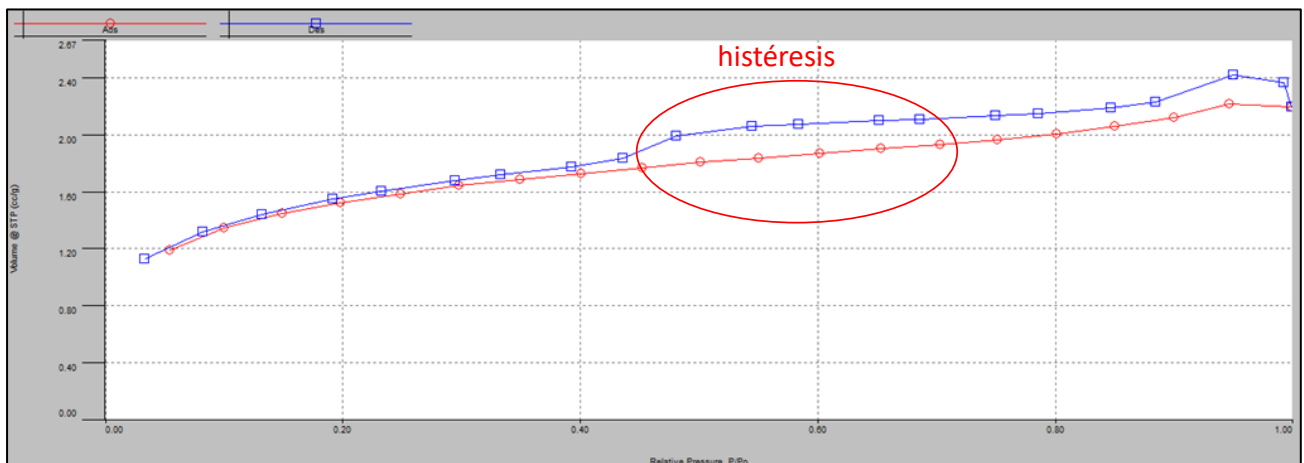


Figura 76. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

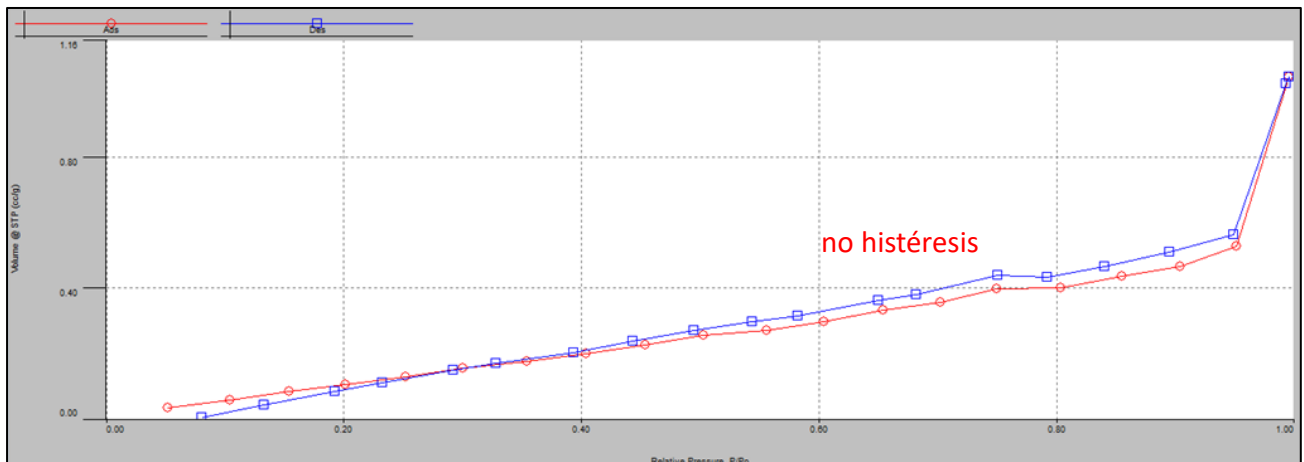


Figura 77. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Alta MgO.

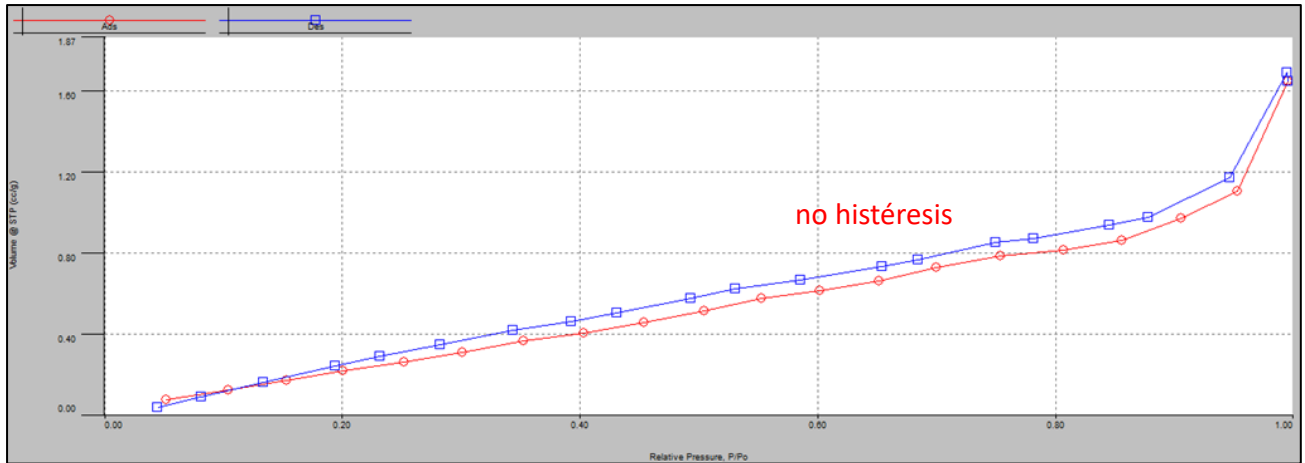


Figura 78. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario A2O3-SiC 1.

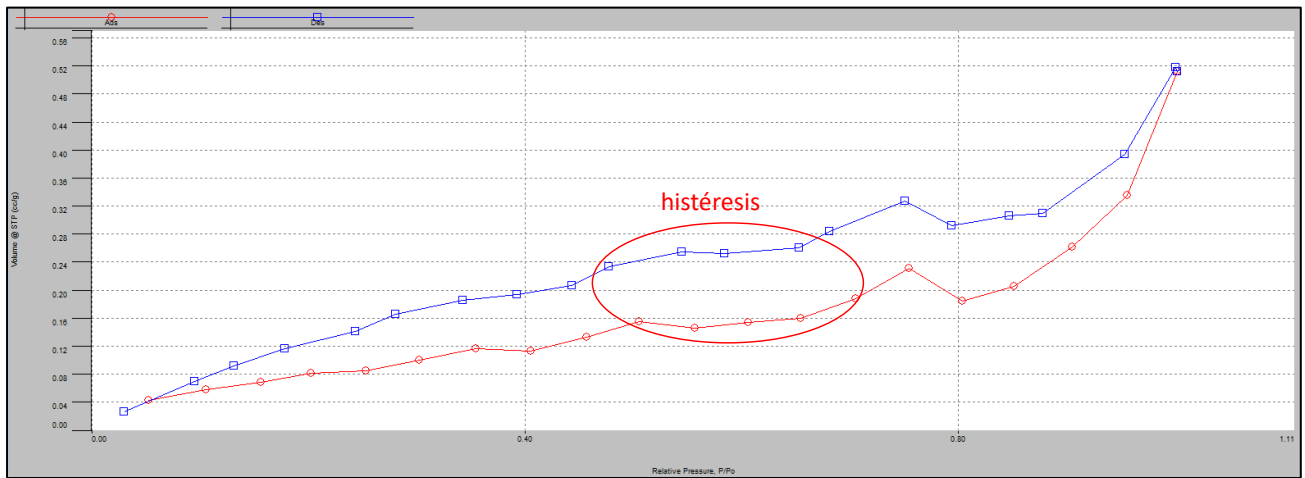


Figura 79. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario A2O3-SiC 2.

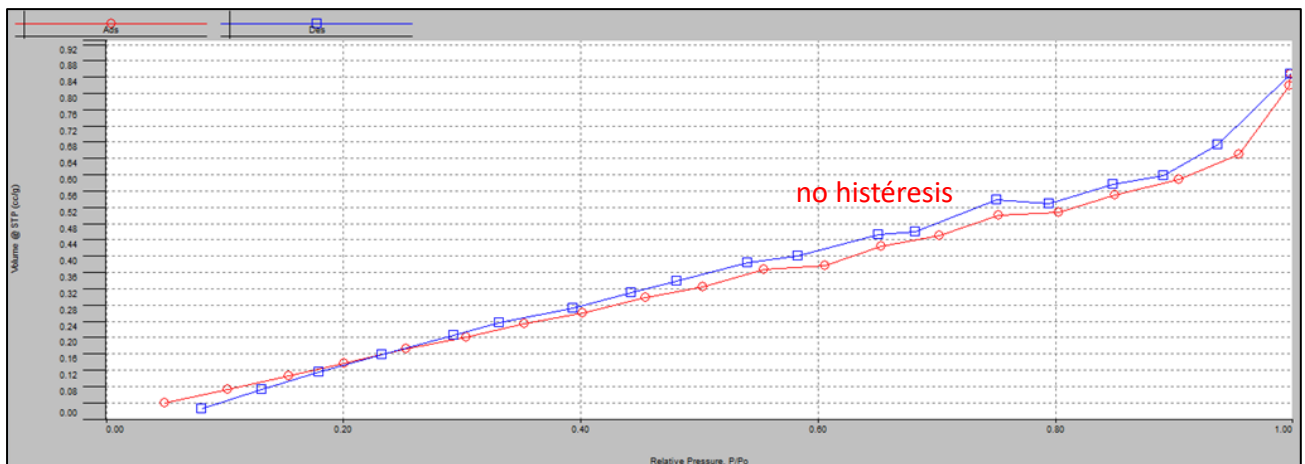


Figura 80. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Al-Zr.

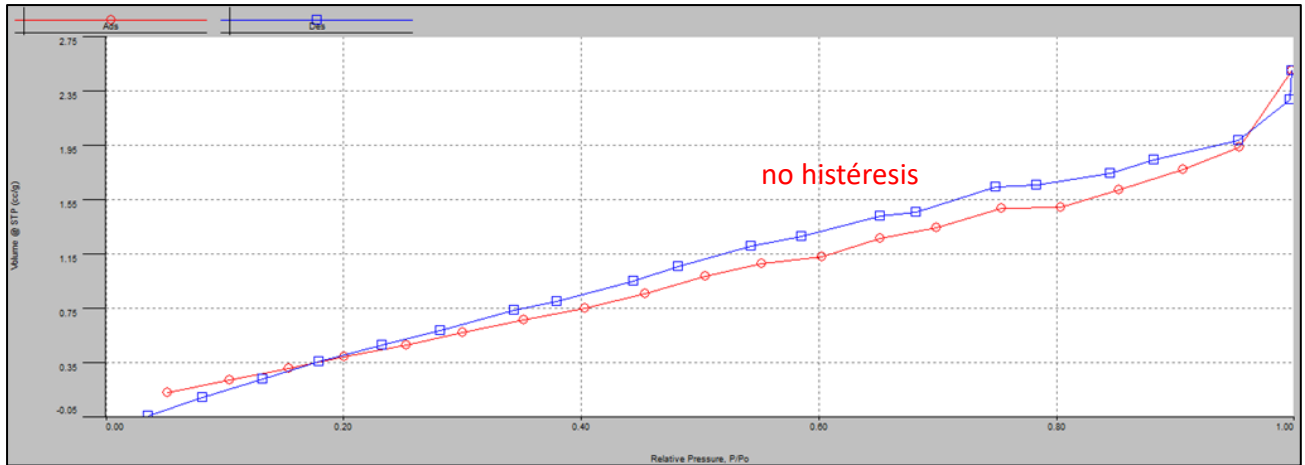


Figura 81. Curvas de adsorción y desorción de gas durante el análisis para el refractario Mg-Zr.

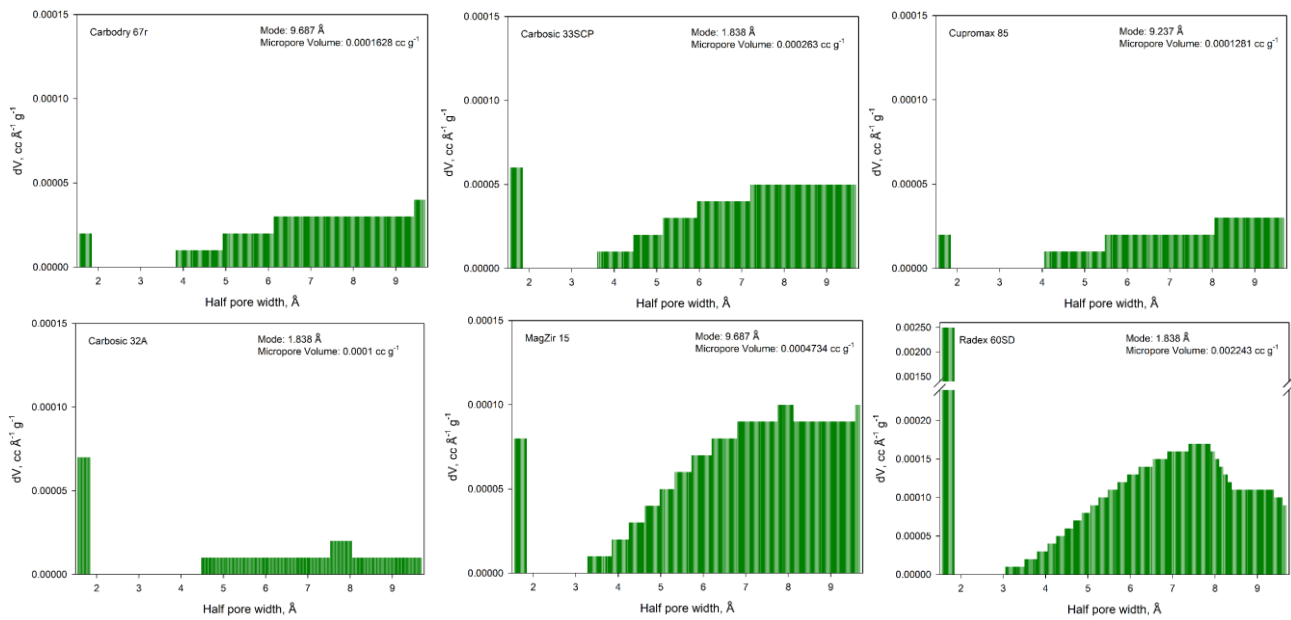


Figura 82. Distribución del volumen de microporos por método HK para todos los refractarios ensayados.

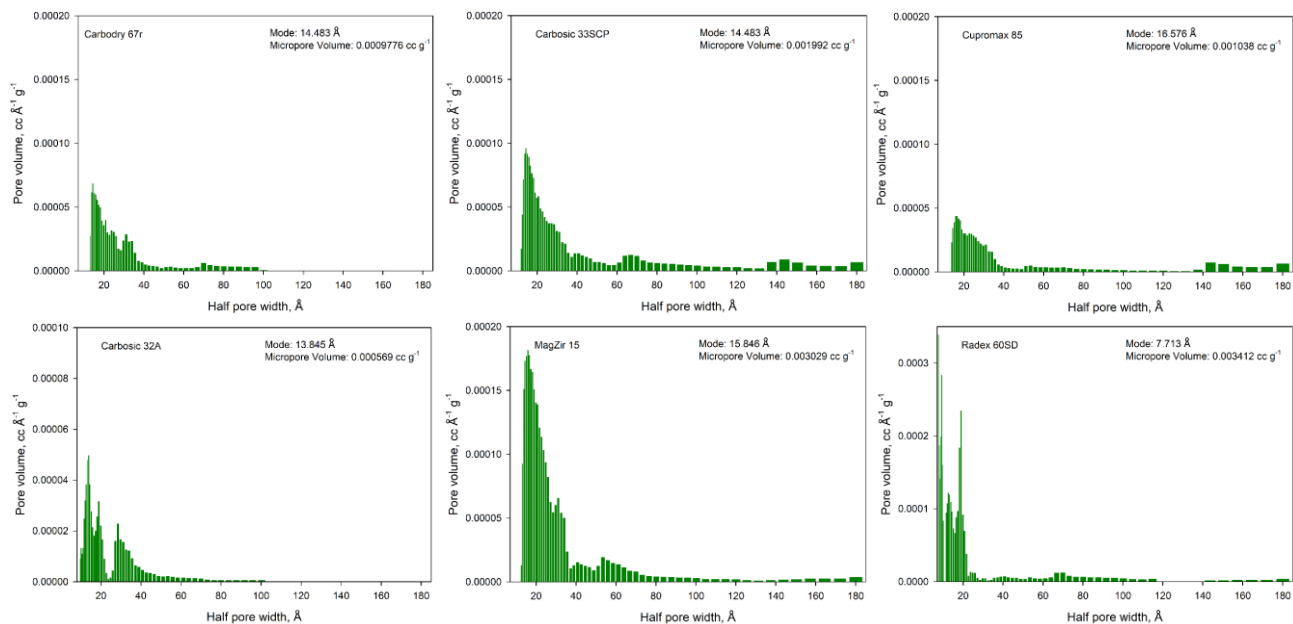


Figura 83. Distribución del volumen de mesoporos por método DFT para todos los refractarios ensayados.

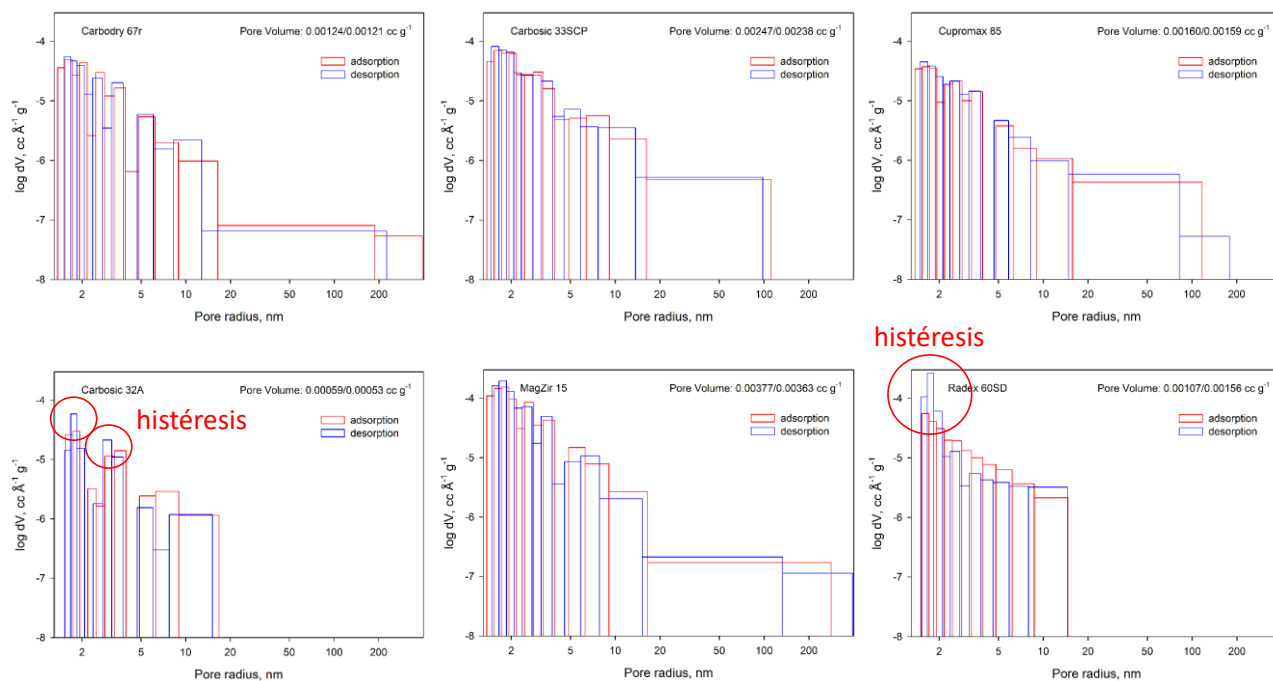


Figura 84. Distribución del volumen de mesoporos por método BJH para todos los refractarios ensayados.

### 8.3. Evolución de cada ensayo

Si se requieren analizar datos adicionales sobre el comportamiento de los refractarios para todas las experiencias realizadas, los datos numéricos se encuentran disponibles en el siguiente [enlace](#).

## 8.4. Filtrado de datos

El seudocódigo en Python utilizado para filtrar los datos se presenta a continuación. A modo de ejemplo se muestra el filtrado para los datos del refractario MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

```
import numpy as np
import pandas as pd
from scipy.signal import savgol_filter
from scipy.signal import medfilt
Radex1=pd.read_excel('RadexConN2.xlsx')
Radex1f=pd.DataFrame(Radex1)
Radex2=pd.read_excel('RadexSinN2.xlsx')
Radex2f=pd.DataFrame(Radex2)
def filtra(x):
    D1=x.iloc[:,[4,7,10]].mean(axis=1)
    D1_f=medfilt(D1,kernel_size=31)
    D1_f=savgol_filter(D1_f, 31, 2,mode='nearest')
    I1=x.iloc[:,[3,6,9]].mean(axis=1)
    #I1_f=medfilt(I1,kernel_size=31)
    I1_f=savgol_filter(I1, 5, 2,mode='nearest')
    V1=x.iloc[:,[2,5,8]].mean(axis=1)
    V1_f=medfilt(V1,kernel_size=31)
    V1_f=savgol_filter(V1_f, 31, 2,mode='nearest')
    return(V1_f,I1_f,D1_f)
R1=filtra(Radex1f)#pd.Series(filtra(Radex1f))
R2=filtra(Radex2f)#pd.Series(filtra(Radex2f))

#Remuestreo cada 10 segundos
frames1=Radex1['tiempo'],R1[0],R2[0],R1[1],R2[1],R1[2],R2[2]
valores=pd.DataFrame(frames1).transpose()
valores.reset_index(drop=True, inplace=True)
list1=['t','V1','V2','I1','I2','D1','D2']
valores.columns=list1
valores10=pd.DataFrame()
for i in range(round(len(valores)/10)-1):
    valores10[i]=valores.iloc[i*10,:]
V10=valores10.transpose()
```