

PENETRACIÓN Y DISOLUCIÓN DEL REFRACTARIO DE CROMO-MAGNESIO POR ESCORIAS FAYALÍTICAS

PENETRATION AND DISSOLUTION OF REFRACTORY OF MAGNETITE - CHROME BY FAYALITE SLAG

VANESA BAZÁN

PhD. CONICET-Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de San Juan. bazan@unsj.edu.ar

ELENA BRANDALEZE

PhD. Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional de San Nicolás- Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ebrandaleze@frsn.utn.edu.ar

ROBERTO PARRA

PhD. Universidad de Concepción. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Concepción. rparra@udec.cl

CHRISTIAN GOÑI

PhD. Universidad de Concepción. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Concepción. chgoni@udec.cl

Recibido para revisar Noviembre 11 de 2011, aceptado Febrero 2 de 2012, versión final Febrero 28 de 2012

RESUMEN: Los refractarios magnesia-cromo se han utilizado con éxito en diferentes procesos metalúrgicos a altas temperaturas, tales como hierro y acero, la industria del cemento y procesos pirometalúrgicos no ferrosos. En particular en la fundición, en los procesos de conversión de refinado de cobre. Esos materiales tienen buenas características en relación con el uso y los requisitos de resistencia al choque térmico. Sin embargo, representan un problema importante en la contaminación del medio ambiente. El objetivo de este estudio fue investigar las interacciones entre la escoria generada en el convertidor Peirce-Smith e cobre y los ladrillos refractarios de magnesia-cromo ladrillos. Los fenómenos de infiltración y ataques químicos en el material refractario causado por la escoria formada durante el proceso de conversión de cobre se han estudiado mediante el desarrollo de las diferentes pruebas de laboratorio a temperaturas de hasta 1300 ° C.

PALABRAS CLAVE: cobre, refractarios, desgaste, escorias.

ABSTRACT: Magnesium-chrome refractory have been used with success at high temperatures in different metallurgist processes, such as iron and steel, cement industry and non ferrous pyrometallurgist processes. In particular in the smelting, in the processes of reforming of raffinate of copper. Those materials have good characteristics in relation with the use and the requirements of heat shock resistance. However, they represent an important problem for the environment. The aim of this research was to investigate the interactions between the slag generated in the converter Peirce-Smith in copper and Magnesium-chrome refractory bricks. The infiltration events and chemical attacks in the refractory material caused by the slag formed during the copper conversion process have been studied by means of the development of the different laboratory tests at temperatures of until 1300 ° C.

KEYWORDS: copper, refractory, wear, slag

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente el ladrillo de cromo-magnesia es el principal refractario usado en los convertidores de cobre (Peirce- Smith) ya que posee una buena resistencia al choque térmico, sin embargo se conoce poco sobre sus mecanismos de desgaste la elección de los mismos esta basada en la prueba y el error.

Según Piderit[1], los refractarios usados en la industria de cobre, se basa en la resistencia a la escorificación; debido a que las escorias producidas en el proceso de

conversión son ricas en hierro, dejando de lado el efecto que produce el cobre y sus óxidos.

Sin embargo los refractarios de cromo –magnesia han sido reemplazados en la industria del acero y del cemento debido a su nivel de contaminación de cromo hexavalente, no obstante en la industria del cobre no se ha encontrado un buen reemplazante.

El interés por comprender en profundidad los mecanismos de desgaste de los ladrillos refractarios se incrementó en forma importante debido a la

necesidad de aumentar la vida en servicio de los hornos, minimizando en lo posible las reparaciones que ocasionan pérdida de productividad. No menos relevante es el interés de disminuir el efecto ambiental que producen los desechos de estos ladrillos.

Makippa y Taskien[2], en su revisión del desgaste de ladrillos refractarios de los convertidores de cobre identificaron tres causas principales:

- Ataque químico: disolución de los componentes, reacción de bajo punto de fusión.
- Ataque mecánico: ataque por punzado, cavitación (impacto, y desprendimiento gaseoso)
- Ataque térmico: enfriamiento de los ladrillo, estrés térmico, incorrecto procedimiento de calentamiento y variaciones de temperaturas provenientes de reacción química.

Otros autores, como Barthel [3], quienes reportaron que el principal mecanismo de desgaste se debe a la disolución de la periclasa (MgO) en la escoria. El desgaste por la formación de grietas, comparativamente parece ser menos importante. Sin embargo se ha establecido experimentalmente que la mata de cobre interactúa con el MgO favoreciendo fenómenos capilares lo cual debilita la estructura interna del refractario.

Calkins et al[4], reafirmó la hipótesis de Barthel[3] comentando que los refractarios de liga directa de MgO-Cr₂O₃ a una relación baja de basicidad de la escoria son penetrados principalmente a través de los cristales de periclasa erosionados y gradualmente disueltos fuera de la cara caliente.

Narita et al [5] informó que a altas temperaturas, las espinelas disueltas en el líquido a causa del contacto con SiO₂ e impurezas de CaO aceleran la corrosión. Sin embargo el Cr₂O₃ mostró una buena resistencia a las escorias.

Piderit et al [1], analizó varios materiales refractarios de cromo-magnesia, y determinó que la penetración es un fenómeno estrictamente de carácter físico, donde existen fuerzas capilares que ayudan a la infiltración. Si a este fenómeno se le agrega el efecto de mojabilidad del fundido sobre los diferentes cristales de óxidos, que puede fomentar o inhibir el grado de infiltración para un tamaño dado de cavidades interconectadas.

Este autor, además ha identificado el cobre metálico en los ladrillos refractarios, alojado en cavidades o poros existentes en el material, de hecho la sustancia real responsable del ataque son los óxidos de cobre y en este caso la mayor parte no se encuentra en los poros o cavidades interconectadas del refractario, sino que deben forma soluciones sólidas con la periclasa y en menor grado con la cromita.

Mientras que Sobarzo y Rivas [6], demostraron que la infiltración y los factores termomecánico juegan un rol decisivo en la modificación de las propiedades de los materiales refractarios durante el uso.

En cuanto a Petkov [7] determinó por medio de ensayos que existe un mecanismo de desgaste relacionado a la formación de nuevas fases en el refractario debido a la interacción entre la escoria y el refractario, y un aporte menor de la infiltración de los óxidos de cobre, óxidos de hierro, alúmina y sílice hacia el ladrillo.

Debido a la diversidad de criterios expuestos hasta el momento se decidió realizar un análisis postmortem de los ladrillos refractarios usados en los convertidores Peirce-Smith, de una Fundición de Cobre en Chile, mediante SEM y EDS, además se realizó a nivel comparativo un ensayo estático en donde se expone el ladrillo refractario de magnesio-cromita a escorias típicas obtenidas en la industria del cobre, a una temperatura alrededor de 1300 °C y se analizó sus resultados mediante análisis por microscopía electrónica y composición química.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las pruebas estándar actuales para los refractarios en contacto con escorias incluyen: resistencia a la corrosión de los materiales refractarios con escorias manteniendo la temperatura constante [8]; resistencia a la corrosión de los materiales refractarios con escorias, mientras que un gradiente de temperatura se mantiene a través del refractario [9]; prueba de goteo de la escoria en los ladrillos refractarios a alta temperatura [10].

Estas pruebas de corrosión comparan las características de desgaste, entre el refractario y el medio fundido, sin embargo dichos ensayos son habitualmente rechazados por los fabricantes y consumidores de materiales refractarios debido a la carencia de uniformidad en el

criterio, esto conduce a la elaboración de numerosos ensayos de laboratorio que permiten estudiar el comportamiento de refractarios ante el ataque corrosivo de escorias a elevadas temperaturas.

En nuestro caso hemos elegido un ensayo de corrosión con un fundido en estado estático [1- 4,11-12], ya que este tipo de prueba da en corto tiempo resultados aproximados, es por lo tanto que los datos obtenidos de estos ensayos son comparados con los datos de ladrillos post-mortem que se obtienen en una operación habitual de procesamiento de cobre en un convertidor Peirce-Smith.

En la tabla 1 se observan las características físicas y químicas de los ladrillos de magnesia cromita en estado virgen según especificaciones del fabricante.

Tabla 1. Características Físicas y Químicas de refractarios

		<i>MgO-Cr₂O₃</i>
<i>Comp. Qca(%)</i>	<i>MgO</i>	61.5
	<i>Al₂O₃</i>	----
	<i>Fe₂O₃</i>	----
	<i>CaO</i>	0.5
	<i>SiO₂</i>	1.3
	<i>Cr₂O₃</i>	19.3
	<i>Otros</i>	17.4
<i>Densidad(kg/m³)</i>		3.120-31.90
<i>Porosidad (%)</i>		14-17
<i>Resistencia a la Compresión a 21°C MPa</i>		28-40
<i>Resistencia a la Flexión MPa</i>		10.1
<i>Expansión lineal térmica a 1200°C (%)</i>		0-0.7
<i>Conductividad 800°C W/m.K</i>	<i>Térmica</i>	2.94

Para el estudio del ladrillo refractario se efectuó una serie de ensayos estáticos en donde se evaluó el comportamiento de la resistencia a la corrosión frente a las escorias fayalíticas, estos tienen el objetivo de analizar la calidad de material en tiempo cortos, pudiendo extrapolar los resultados a lo que ocurriría en la operación habitual de un convertidor.

Con el fin de determinar el mecanismo de desgaste se realizaron diferentes ensayos todos en atmósfera

oxidante, los mismos se describen en la Tabla 2. La composición química de la escoria utilizada en todos los ensayos se detalla en la tabla 3.

Para cada ensayo se cortó un crisol del ladrillo en estudio de dimensiones 4cmx4cmx4cm, mediante una broca de diamante, además se generó un orificio de 2 cm de diámetro y 2cm de profundidad, en el cual se depositó la escoria molida, posteriormente se colocó en un horno Lindberg y se calentó hasta la temperatura y el tiempo del ensayo seleccionado.

Posteriormente, se retiró el crisol del horno enfriándolo a la temperatura ambiente, luego se procedió a cortar el mismo por la mitad, en sentido transversal y se examinó la zona de reacción mediante técnicas de microscopía óptica o electrónica con microanálisis.

Tabla 2. Descripción de los ensayo de corrosión estática

<i>Ensayo</i>	<i>Condiciones</i>		
	<i>Escoria (gr)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Tiempo (hr)</i>
<i>A</i>	10	1350	3
<i>B</i>	10	1450	3
<i>C</i>	10	1450	15
<i>D</i>	10	1450	45

Tabla 3. Composición química de la escoria utilizada

<i>Mstra</i>	<i>Fe (%)</i>	<i>Cu (%)</i>	<i>SiO₂ (%)</i>	<i>Fe₃O₄ (%)</i>	<i>FeO (%)</i>	<i>Cu₂O (%)</i>	<i>Imp. (%)</i>
							<i>Al₂O₃, CaO, MgO</i>
56	48.69	3.51	32.87	18.5	35.30	3.95	9.37

3. RESULTADOS

Se observó que en el ensayo A, no existe una interacción química importante debido la combinación de tiempo y temperatura bajos.

En lo que respecta al ensayo B se percibió la adherencia de escoria sobre la superficie del refractario, así como también se identificó la presencia de infiltraciones a través de la porosidad del ladrillo. Mediante microscopía óptica se determinó la disgregación de los granos de magnesia y la presencia de los fragmentos de la misma en el interior del fundido y una gran cantidad de poros en la interfase como se puede observar en las Figura 1 y 2.

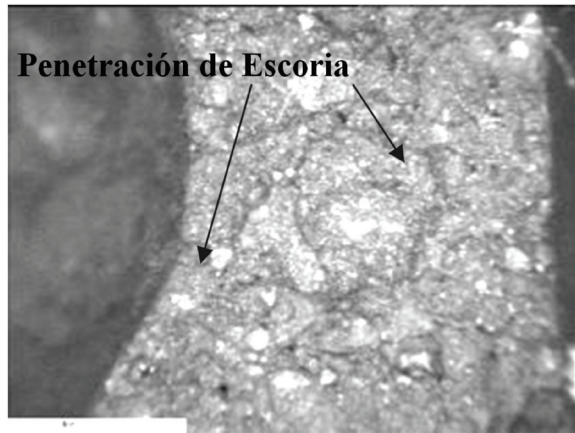


Figura 1. Observación en lupa Ensayo B: T=1450°C, t=3h

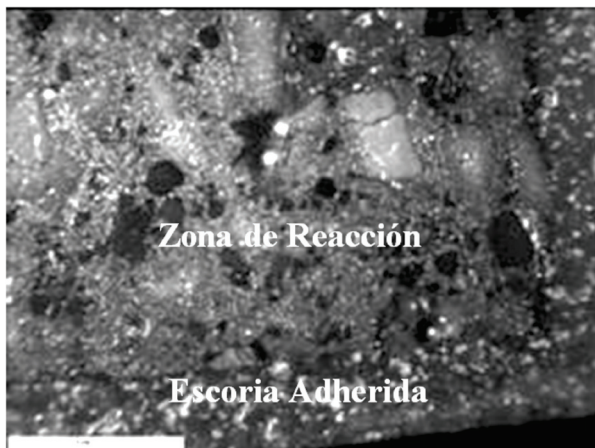


Figura 2. Observación de interfase crisol-escoria. Ensayo B: T=1450°C, t=3h

En relación al ensayo C y D, se observó un comportamiento similar al del ensayo B. Sin embargo los granos de magnesio se encuentran mayormente dispersos que en el caso anterior, esto es resultado al aumento en el tiempo de exposición.

Se analizó por microscopía electrónica el ladrillo de magnesio cromo sometido al ensayo C, en donde se verificó la existencia de diferentes fases presentes en el ladrillo, una fase gris más clara que pertenece a los granos de cromita (se encuentran casi enteros), y también podemos ver que en el interior del grano de cromita ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) existe la presencia de Fe, propio de la materia prima. También podemos observar que los granos de magnesio sufrieron un desprendimiento desde la matriz, debido al ataque de la escoria ya que

tiene mayor afinidad por los granos de periclasa. En los mapeos observados en la figura 3 y 4 se apreció una clara reacción entre la periclasa y las escorias, mientras que los granos de cromo se observó una adherencia en los bordes del grano. Esto se debe a que el FeO de la escoria (e) ataca al ladrillo refractario (r) generando una nueva fase de $FeO \cdot Cr_2O_3$ y se encuentra el MgO disuelto tal como se demuestra en (1).

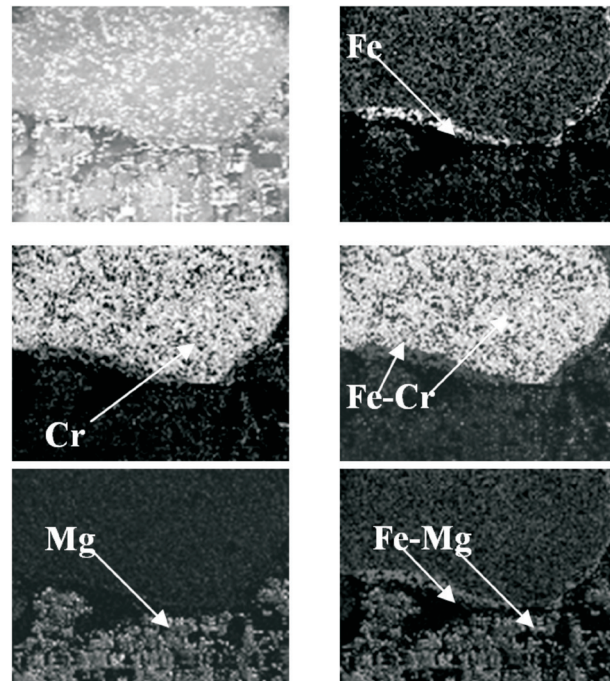
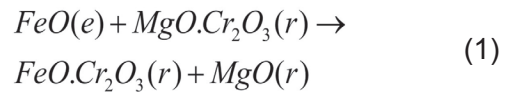
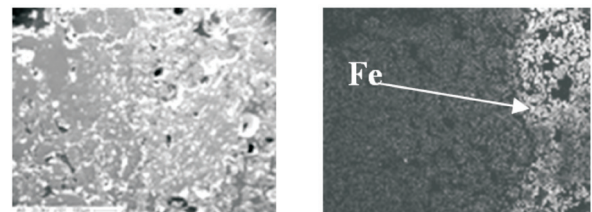


Figura 3. Ensayo C. Mapeo de de Magnesio Cromo. Granos de Cromo

En la figura 3 se observa un borde rico en hierro alrededor de los granos de cromita, por lo que se induce que existe la presencia de $FeO \cdot Cr_2O_3$ que forma una solución sólida alrededor de los granos.



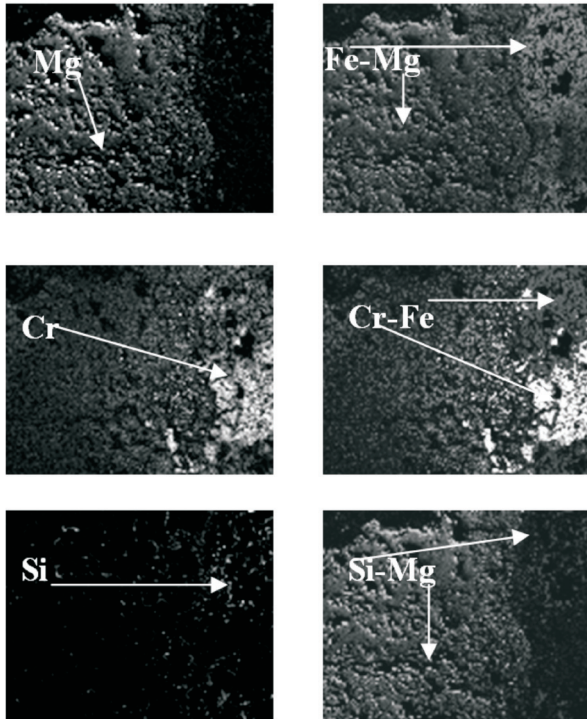
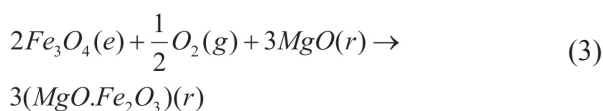
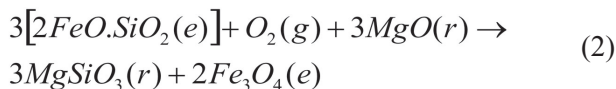


Figura 4. Ensayo C. Mapeo en crisol de Magnesio Cromo. Granos de Magnesio

En la figura 5 se presentó la evolución de composición a lo largo del crisol, desde la interfase refractario-escoria denominada cara caliente, hasta la cara fría que es la que es la parte exterior del crisol.

En la cara caliente existe importante contenido de Fe debido a la adherencia de escoria en la interfase, la composición de magnesio va aumentando desde el exterior hacia el interior del refractario (80 % aproximadamente). Los granos de magnesio no han sido totalmente disgregados en este ensayo, pero la diferencia de la concentración hace pensar en la posible desintegración de los granos de magnesio por reacción entre escoria y refractario, como se describe en (2) y (3).



Con respecto al contenido de cromo se observar picos

en diferentes posiciones esto se debe a la presencia de los granos de cromita en la matriz del refractario. En relación al contenido de SiO_2 existe un comportamiento casi constante a lo largo del crisol ensayado ya que es un componente de la matriz del refractario.

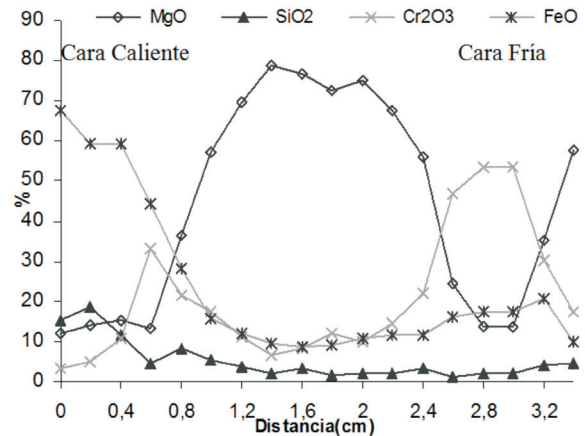


Figura 5. Análisis secuencial del crisol de magnesio cromo sometido al ensayo C

Comparando los datos del ensayo C con ladrillos obtenidos en una fundición de Chile, mediante análisis postmortem, a partir de análisis de imágenes tomadas con el microscopio electrónico se determinó el porcentaje promedio de matriz (constituida mayoritariamente por la periclasa), disperso (constituida por granos de cromita), infiltración (escorias) y poros de las muestras postmortem, cuyos valores se muestran en la Figura 6 en forma de diagramas en barra comparados con las muestras vírgenes y con los valores obtenidos en el ensayo C.

Se observó que la porosidad disminuyó debido al aumento de infiltración. Esta disminución de la porosidad con respecto a la muestra virgen (15 %) es lógica ya que la escoria penetra en la superficie refractaria debido a la afinidad de sus componentes con la misma y demás medios fundidos producidos en el proceso de conversión de cobre, en cuanto a la diferencia entre los valores del ensayo C y el ladrillos postmortem se justifica ya que el ladrillo se somete a la totalidad de los ciclos de conversión, mientras que en el ensayo C solo se evalúa la influencia de la escoria.

También se contempló que el ladrillo sufrió un desprendimiento de casi un 18% de la matriz en el medio fundido, en cuanto a al disperso ha disminuido alrededor de un 3%.

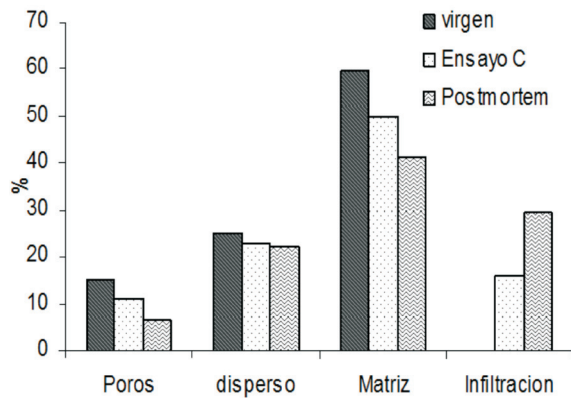


Figura 6. Representación en diagrama barras de la proporción de matriz, disperso y de poros de la muestra virgen, la muestra del ensayo C, y la muestra postmortem.

4. DISCUSIÓN

La corrosión que sufrieron los ladrillos refractarios se debe a la interacción de distintos mecanismos que ocasionan el desgaste progresivo y la disolución de los granos de periclasa que constituyen el refractario.

Durante los ensayos de corrosión se observó que existe una infiltración que depende de la estructura del ladrillo, poros y microfisuras, que proporcionan el canal para la penetración.

El fenómeno de la infiltración tiene su origen en el desbalance entre fuerzas capilares y gravitacionales que compiten con las inerciales y de presión interna dentro de un poro de tamaño pequeño. Este poro abierto, está conectado con otros poros semejantes mediante una canalización conformando toda una red de poros en el interior del ladrillo que permite a las fases líquidas ingresar hacia su interior.[13]

Se infiere que a medida que el fundido va avanzando por el poro la velocidad de infiltración se hace cada vez menor. Es decir el movimiento del fundido hacia el interior del poro es desacelerado, debido a la competencia de fuerzas en donde el gas interno aumenta considerablemente su presión de oposición, al ver reducido su espacio producto del avance en su cavidad.

El movimiento del líquido hacia el interior del ladrillo se produce a través de los poros interconectados, sólo es posible hasta la isoterma crítica de solidificación T_s , ya que el fundido comienza su solidificación (figura

7). Por lo tanto, detendrá bruscamente su movimiento quedando “solidificado” en el interior del ladrillo.

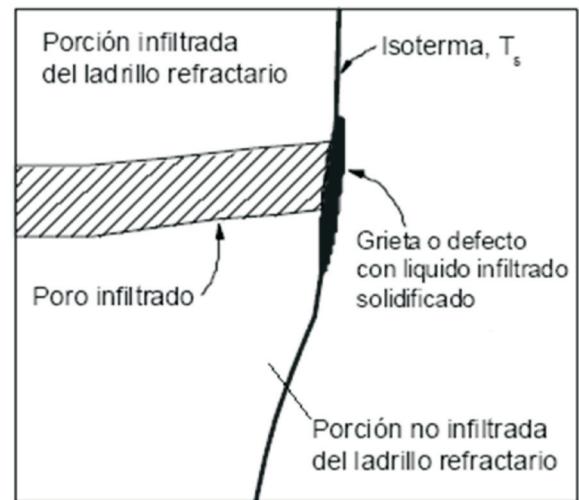


Figura 7. Esquema de infiltración en el ladrillo refractario.[13]

En consecuencia, el ladrillo infiltrado modificará sus propiedades, mediante el uso de análisis de imágenes se cuantifica las variaciones de las fases presentes en el material refractario durante los ensayos de corrosión como se observa en la figura 6.[12-21]

Con respecto a la matriz, observamos una disminución del porcentaje, que corresponde a la disolución de los granos de magnesia debido a la infiltración de escoria y a la reacción que existe entre ambas como se mostró en (2) y (3).

La infiltración es mayormente en las primeras horas de exposición con una consiguiente disminución de matriz y de disperso.[16-21]. El porcentaje de disperso disminuyó debido al desprendimiento de los granos de cromita en el medio fundido (figura 6). El FeO de la escoria es absorbido en las partículas de MgO y forma una solución sólida, conocida como magnesiowüstita. Esta fase posteriormente se disuelve y la velocidad depende de la transferencia de difusión a través de la película de escoria, que depende de la composición y temperatura de la misma. La magnesiowüstita ($(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$) tiene una velocidad de crecimiento en función de la presión parcial de oxígeno, siendo esta una fase de menor punto de fusión que la de MgO (2620°C) ocasionando así un aumento en la velocidad de corrosión.

En el sistema ternario MgO – FeO – Fe₂O₃ que se muestra en la Figura 8, la magnesiowüstita puede variar en un amplio rango de composiciones según sea la relación Fe³⁺ /Fe²⁺, para una relación estequiométrica Mg/Fe y a temperatura constante.

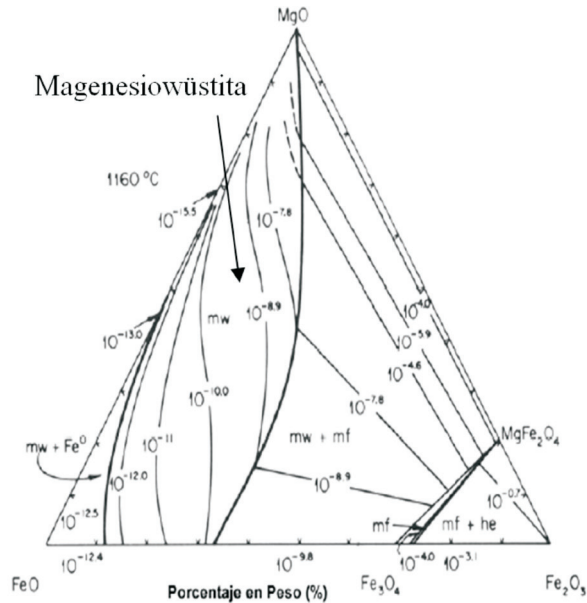


Figura 8. Formación de soluciones sólidas en el refractario debido al calentamiento a 1160°C.[13]

Las líneas finas indican isóbaras de presiones parciales de oxígeno para el sistema. En el caso del convertidor PS, se establecen presiones parciales de oxígeno del orden de 10^{-10} , durante el proceso, lo que indica que es más probable la formación de magnesiowüstita. [17].

5. CONCLUSIONES

El modelo de infiltración es la premisa a todo el fenómeno de corrosión del ladrillo refractario. Se determinó por medio de ensayos de corrosión y análisis postmortem, la penetración de escoria ataca más agresivamente a los granos de magnesia, lo que provoca posteriormente una solidificación del material cambiando las propiedades tanto mecánicas como físicas y mineralógicas, pudiendo provocar roturas por desprendimiento.

Como consecuencia de la gran infiltración del refractario, el ladrillo sufrirá un proceso de corrosión química. La penetración de escoria disuelve los granos de periclasa, debido a la presencia de FeO en la escoria

que es absorbido en las partículas de MgO y forman una solución sólida (magnesiowüstita), esto se debe a la rápida difusión del Fe, comparado con otras especies de la escoria.

Por otra parte, se ha podido comprobar que la infiltración de fases líquidas corrosivas en la porosidad abierta del ladrillo refractario, es el fenómeno que más afecta el desgaste del convertidor. Esto se debe a que la infiltración de las fases líquidas logra producir una corrosión generalizada en el volumen del ladrillo. Sin embargo, la infiltración sólo es posible hasta que el líquido alcanza la isoterma de solidificación, lo cual define una superficie de infiltración que coincide con la posición de dicha isoterma. En consecuencia, el espesor infiltrado estará expuesto a una fuerte corrosión por disolución de los granos preferentemente de magnesia.

REFERENCIAS

- [1] Pederit, G., Croquevielle E. y Jerez. D., Composición mineralógica y su efecto en la escorificación de refractarios en convertidores de cobre. Congreso Refractarios Ilafa-Alafar. W/1-W/12. 1980
- [2] Makipaa, M. and Taskinen, P., "Refractory Wear in Copper Converters. I. Blister Copper / Refractory Interactions", Scand. J. Metall., vol. 9, (6), pp. 273-281, 1980.
- [3] Barthel, H., "Wear of Chromium Magnesita Brick in Copper Smelting Furnaces. Interceram. Vol 30. pp. 250-258.1981
- [4] Calkins, D., Gilbert, V. y Saccamano, M., Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos. Bol. Soc.Esp. Ceram.Vidrio, 35 (2), pp.87-101.1996.
- [5] Narita, K., Onoye, T., Sato, Y. y Tanguchi, K., Tailabustu(Refractories).37, pp. 273-277. 1984.
- [6] Saborzo, P. y Grau, P., "La contribución RHI- Refractories a las mejoras tecnológicas en el proceso de Pirorefinación de Cobre" 1º Reunión Interfundiciones de Refinación de Cobre de Chile.2000.
- [7] Petkov, V., Jones, P.T., Boydens, E., Blanpain, B. and Wollants, P., Chemical corrosion mechanism of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag." Journal of the European Ceramic Society 27, pp. 2433-2444.2007.

- [8] ASTM C-621: Standard Test Method for isothermal corrosion of refractories to molten glass.
- [9] ASTM C - 622: Standard Test Method for corrosion resistance of refractories to molten glass using the basin furnace.
- [10] ASTM C-768: Standard Practice for drip slag testing refractory brick at high temperature.
- [11] Rigaud, M., Palco, S. and Paransky E., new refractory materials for the copper industry Iranian Journal of Materials Science & Engineering,; 3 (1), pp. 9-15.2006.
- [12] Verdeja, L. F., Sancho, J. P., Ballester, A., "Materiales refractarios y cerámicos". Ed. Síntesis, Madrid (2008) pp. 155176(Teoría general de desgaste ataque de refractarios), 253271(refractarios de espinela, aplicación a los CPS). ISBN: 9788497565592.
- [13] Goñi, CH., Desarrollo y aplicación de modelos de corrosión refractaria para un convertidor Pierce-Smith. Tesis Doctoral. Universidad de Concepción. 2004.
- [14] Goñi, CH., Barbés, M^a.F., Bazán, V., Brandaleze, E., Parra, R. and Verdeja, L. F., "The mechanism of thermal spalling in the wear of PierceSmith copper converter". Journal of Ceramic Society of Japan, Vol. 118 (8), pp. 672-675.(2006).
- [15] Verdeja, L. F., Parra, R., Alfonso, A., Marcos, C., Goñi, CH. and Barbés, M^a.F., "Aplicación del MDN al estudio de la corrosión en los convertidores PeirceSmith". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol.43 (2), pp. 203-205(2004).
- [16] Parra, R., Verdeja, L. F., Barbés M^a. F., Goñi, CH. and Bazán V., "Analyzing furnacelining integrity using Nodal Wear Modeling". Journal of Metals (JOM), Vol. 57, (10) pp. 29-36 (2005).
- [17] Schacht, CH., Refractories Handbook ISBN: 0203026322 Publisher: Taylor & Francis Ltd Pub. 2004.
- [18] García, M. F., "Consideraciones Sobre El Mecanismo De Desgaste Refractario en los Convertidores Peirce-Smith" Memoria de Titulo Universidad de Oviedo. 2002.
- [19] Eustathopoulos, N., Parra, R. and Sanchez, M., "Role of capillarity in corrosion of refractories by melts" Copper'03 international conference, Vol IV: Pyrometallurgy of Copper (book 2), Chile. 2003.
- [20] Garcia, C., Paucar, C. and Castrillón, M., "Evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el tiempo de tratamiento térmico sobre las características físico-mecánicas de un compuesto de alúmina sinterizada infiltrada con un vidrio de lantano". Dyna. Año 74, Nro.152, pp 159-165. ISSN 0012-7353. julio de 2007.
- [21] Crites, M., Karakus, M., Schlesinger, M., Somerville, M. A. and Sun, S., "Interaction of chrome-free refractories with copper smelting and converting slags". Canadian Metallurgical Quarterly, pp. 129-134. Vol 39, N°2. 2000.