

Desarrollo de un refractario de MgO dopado con η -Al₂O₃

C. Gómez-Rodríguez ^{1,*}, L. García-Quiñonez ², J. A. Aguilar-Martínez ³, F. J. Vázquez-Rodríguez ³, D. Fernández-González ⁴, L. F. Verdeja ⁴, J. F. López-Perales ³, A. Castillo-Rodríguez ³, Edén Rodríguez ^{3,*}

- 1 Facultad de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Ver. México; cristiangu1983@hotmail.com (C. G.-R.)
 - 2 CONACYT-Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada B.C. (CICESE), Unidad Monterrey, Apodaca 66629, México; adnilanavivi_1984@hotmail.com (L. G.-Q.)
 - 3 Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL); Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME); C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, N.L., México; josue.aguilarmrt@uanl.edu.mx (J. A. A.-M.); fco-fimeuanl@gmail.com (F. J. V.-R.); lopez_perales_jesus@hotmail.com (J. F. L.-P.); alan.castillo.rdz@gmail.com (A. C.-R.); earc22@hotmail.com (E. R.)
 - 4 Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, School of Mines, Energy and Materials, University of Oviedo, Oviedo/Uviéu, Asturias, Spain; fernandezgdaniel@uniovi.es (D.F.-G.); lfv@uniovi.es (L. F. V.)
- * Correspondencia: cristiangu1983@hotmail.com (D. G.-R.); earc22@hotmail.com (E. R.); Tel.: +52-8183294020 (ext. 1619)

Cita: C. Gómez-Rodríguez 1, L. García-Quiñonez, J. A. Aguilar-Martínez, F. J. Vázquez-Rodríguez 3, D. Fernández-González, L. F. Verdeja, J. F. López-Perales, A. Castillo-Rodríguez, Edén Rodríguez. Desarrollo de un refractario de MgO dopado con η -Al₂O₃. EYA ACADEMY 2023, 1, 1.

Editor Académico: Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Recibido: 30/01/2023

Aceptado: 27/02/2023

Publicación: 30/04/2023

Nota del editor: EYA ACADEMY se mantiene neutral con respecto a las reclamaciones jurisdiccionales en los mapas publicados y las afiliaciones institucionales.



Derechos de autor: © 2023 por los autores. Enviado para su posible publicación en acceso abierto bajo los términos y condiciones de la licencia Creative Commons Attribution (CC BY)

(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Resumen: Se estudia el efecto de las nanopartículas de α -Al₂O₃ (hasta 5 % en peso) sobre las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, así como sobre la evolución microestructural de un refractario de magnesia densa. Se utilizan temperaturas de sinterización a 1300°C, 1500°C y 1600°C. Las propiedades físicas de interés fueron la densidad y la porosidad aparentes, que se evaluaron mediante el método de Arquímedes. Las propiedades térmicas se examinaron mediante calorimetría diferencial de barrido. El comportamiento mecánico se estudió mediante pruebas de resistencia a la trituración en frío y micro dureza. Finalmente, la microestructura y las características cualitativas mineralógicas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, respectivamente. El aumento de la temperatura de sinterización dio como resultado una densidad mejorada y una porosidad aparente reducida. Sin embargo, a medida que aumentaba el contenido de nanopartículas de α -Al₂O₃, la densidad y la micro dureza disminuían. Las observaciones microestructurales mostraron que la presencia de nanopartículas de α -Al₂O₃ en la matriz de magnesia indujo la formación de espinela de magnesio-aluminato (MgAl₂O₄), que mejoró la resistencia mecánica más significativamente a 1500°C.

Palabras llave: magnesia; Refractarios; Nanopartículas de Al₂O₃; espinela de magnesio-alúmina; sinterización

1. Introducción

Desde la introducción de la magnesia (MgO), su uso como refractario básico ha aumentado enormemente debido a su costo razonable, excelente resistencia química a escorias y fundentes básicos a altas temperaturas, así como un alto punto de fusión (2800°C). Estas propiedades se han convertido en refractarios a base de MgO en preferenciales para las industrias del hierro, no ferrosos y cemento [1-4]. En las industrias siderúrgicas, la magnesia se ha utilizado ampliamente en convertidores de acero, hornos de arco eléctrico y en revestimientos de cuchara para el proceso de fabricación de acero. Sin embargo, la conductividad térmica y el alto coeficiente de expansión térmica del MgO se ven afectados de tal manera por las altas temperaturas que inducen el desprendimiento térmico en condiciones de calentamiento [5]. Este efecto se ha mitigado desde el desarrollo del refractario de magnesia-carbono (MgO-C) en la década de 1970. Este fue un desarrollo tecnológico de gran importancia, ya que permitió controlar y mejorar las propiedades térmicas de la

magnesia. La mejora se debió a importantes ventajas como la alta conductividad térmica, la excelente resistencia al choque térmico (debido a su baja expansión térmica) y la buena resistencia a la corrosión [6-13].

Los refractarios de MgO-C típicamente contienen 7-20 % en peso de carbono [5, 14]. Pueden producirse serios inconvenientes con un mayor contenido de carbono, tales como: i) la oxidación del carbono da como resultado una estructura altamente porosa con una unión débil, poca resistencia mecánica que permite una fácil penetración y eventual corrosión por escoria y acero fundido; ii) aumento de la temperatura de la carcasa; iii) mayor consumo de energía originado por el aumento de la conductividad del refractario; iv) liberación de gases de dióxido de carbono o monóxido de carbono; y v) dificultad para controlar con precisión el contenido de carbono en el acero [5, 13, 15-18].

Para superar el fenómeno de oxidación, los investigadores refractarios han estado investigando el uso de diferentes óxidos y antioxidantes no óxidos como Al, Si, Mg, $Al_3B_4C_7$, SiC, SiB₄, CaB₆, ZrO₂, CaO, MgAl₂O₄ y Al₂O₃ para aumentar la resistencia a la oxidación de los refractarios de MgO-C [19-36]. Los antioxidantes pueden tener la capacidad de restringir y retrasar la oxidación del carbono, pero nunca hasta el punto de detenerlo por completo. Las nuevas tendencias se han centrado en la reducción del contenido de carbono (2-4%) y el desarrollo de refractarios de magnesia libres de carbono, pero con propiedades como el refractario de MgO-C [36, 37]. Este problema se ha convertido en un desafío difícil para los investigadores refractarios. La solución más atractiva a este desafío implica el uso de la nanotecnología, que es reconocida como el campo de investigación más prometedor del siglo 21. La nanotecnología se utiliza actualmente en muchas aplicaciones de investigación con resultados sobresalientes [38-63]. El uso de fuentes de nano carbono como [44-51]: negro (CB), nano fibras (CNF), nanotubos (CNT), grafito expandido (EG) y nano láminas de grafito u óxido de grafito (GON) muestran un alto potencial en el desarrollo de refractarios de MgO-C bajos en carbono. La investigación demuestra que la adición de CB en refractarios de MgO-C logró mejores propiedades mecánicas y termo mecánicas que los refractarios de MgO-C con alto contenido de carbono disponibles comercialmente.

Wei et al. [52] estudiaron el efecto de agregar nano láminas de Fe (de 0 a 1.0 % en peso) a la microestructura de refractarios de MgO-C bajos en carbono unidos con resina fenólica. Encontraron que las resistencias mecánicas y de choque térmico de los refractarios bajos en carbono con nano láminas de Fe al 0,5% en peso son altamente mejoradas en comparación con las muestras sin nano láminas de Fe, lo que se atribuye a la formación in situ de CNT y la aparición de puentes que inducen un mecanismo de desviación de grietas en la matriz. Matsuo et al. [53] informaron una mejora de 2,2 veces de la resistencia a la flexión cuando se agregó 0,4 % en peso de CNF a los refractarios de MgO-C. Zhu et al. [47, 48] informaron que los refractarios de MgO-C que contienen distribuciones homogéneas de nano carbonos, especialmente CNT y CB tienen un módulo de ruptura en frío residual (CMOR) más alto y una menor pérdida de resistencia que los refractarios convencionales de MgO-C después del choque térmico, ya que los materiales a nano escala pueden absorber y aliviar el estrés debido a la expansión térmica y la contracción de partículas refractarias. Además, los CNT y CB contribuyen a reducir la mala distribución del estrés térmico en los refractarios de MgO-C.

Salman Ghasemi-Kahrizangi et al. estudiaron el impacto de agregar nanopartículas de ZrSiO₄, Al₂O₃ y TiO₂ en las propiedades de los refractarios de MgO-C [54-56]. Descubrieron que el nano-ZrSiO₄ mejoró la resistencia mecánica y a la oxidación mediante la formación de cristales de forsterita, enstatita y en forma de aguja de fases de ZrC. La adición de Nano-Al₂O₃ promovió la densificación del refractario de MgO-C debido a la formación de fases de MgAl₂O₄, AlN y Al₄C₃; nano-Al₂O₃ también mejoró la resistencia a la oxidación de los refractarios de MgO-C. La adición de nano-TiO₂ condujo a la generación de fases de TiN, TiC y TiCN, mejorando las propiedades mecánicas, físicas y

termoquímicas. Zagar et al. [55] estudiaron el efecto del tamaño de partícula de Cr_2O_3 en la densificación de refractarios de magnesia. Los resultados mostraron que a medida que el tamaño de partícula de Cr_2O_3 se redujo (~ 20 nm), la densidad de los refractarios de MgO aumentó a temperaturas relativamente bajas ($\sim 850^\circ\text{C}$). Azhari et al. [56] investigaron el efecto de la adición de nano- Fe_2O_3 en la matriz refractaria magnesia-cromo; encontraron que la disolución de nano- Fe_2O_3 y la migración iónica mejoraron el proceso de sinterización, así como la estructura de enlace directo. Huizhong et al. [57] también estudiaron la adición de nano- Fe_2O_3 en la matriz refractaria magnesia-cromo. Informaron que la temperatura de sinterización puede reducirse ($\sim 150^\circ\text{C}$) [10]. Chen et al. [58] estudiaron refractarios de MgO-CaO con la adición de micro y nano polvos de ZrO_2 ; sus resultados mostraron que la densificación fue promovida por la adición de nano- ZrO_2 , lo que condujo a la formación de CaZrO_3 , mejorando así la resistencia al choque térmico y la resistencia a la corrosión de la escoria. Das [34] estudió el efecto de la micro y nano-espinela sobre refractarios de MgO-C sinterizados a 1000°C . Los resultados mostraron que la adición de 1 % en peso de nano-espinela obtuvo propiedades superiores en comparación con la muestra que contenía 10 % en peso de micro espinela. El efecto de la adición de nanopartículas de MgAl_2O_4 y Cr_2O_3 sobre las propiedades de los refractarios de MgO-CaO fue estudiado por Salman Ghasemi-Kahrizangi et al. [59, 60]. Las nanopartículas de Cr_2O_3 mejoraron la resistencia a la hidratación debido a la formación de fases de alta resistencia a la hidratación como CaCr_2O_4 y MgCr_2O_4 . La adición de nanopartículas de espinela condujo a la mejora apreciable de la resistencia al corte de los refractarios, así como al logro de una mayor densidad de matriz. Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo de investigación es un complemento al trabajo de investigación anterior [63], cuyo objetivo es investigar el efecto del contenido de nano- Al_2O_3 (η - Al_2O_3) sobre las propiedades termo mecánicas y la evolución microestructural de un refractario de MgO libre de carbono sinterizado a 1300°C , 1500°C y 1600°C .

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

En esta investigación se utilizó magnesia (MgO) de grado industrial con óxido de nano alúmina de alta pureza y alto grado (η - Al_2O_3) en α fase polimórfica. La composición química del MgO, con un tamaño medio de partícula <45 μm , se determinó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) de Philips (modelo X Pert) y se especifica en la Tabla 1. La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de polvos verdes de MgO donde los picos principales corresponden a MgO, mientras que los picos débiles corresponden a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o fase brucita (PDF #84-2163). La formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puede atribuirse a la reacción del MgO activo con la humedad en el ambiente.

Tabla 1. Composición química (% en peso) de magnesia.

MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	SiO_2	Otros	LOI
90.73	0.871	0.020	0.064	0.630	0.230	7.455

Tabla 2. Características del óxido de nano alúmina de alto grado (α -alúmina).

Purity (wt. %)	Size (nm)	SSA (m^2/g)	Color
99.9	50	18	White

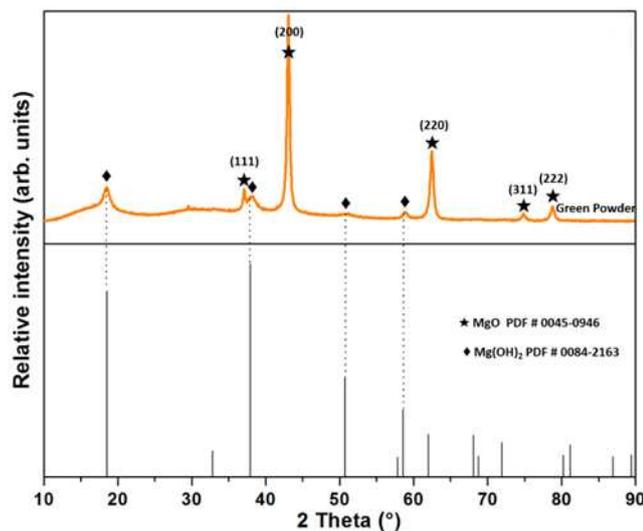


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de MgO como materia prima (polvo verde).

2.2 Preparación de la muestra

Como es bien sabido, una de las cuestiones más críticas relacionadas con el uso de nanopartículas es su dispersión. Así, para obtener una suspensión dispersa de η -Al₂O₃, se añadió a la acetona Zephrym PD3315, un copolímero acrílico utilizado como vehículo dispersante. La suspensión (η -Al₂O₃, Zephrym y acetona) se agitó durante 1 h en un Aquasonic TM 75T para obtener una suspensión estable. La suspensión se vertió en el polvo de magnesia y se homogeneizó durante 10 minutos utilizando un mezclador mecánico. Las mezclas refractarias se realizaron de acuerdo con las composiciones de lotes dadas en la Tabla 3. Luego, las mezclas se prensaron en forma uniaxial por debajo de 100 MPa para dar forma a muestras cilíndricas (25.4 mm de diámetro y aproximadamente 25.4 mm de altura).

Tabla 3. Códigos de muestras y composiciones de lotes (% en peso) sinterizados a 1300°C, 1500°C y 1600 °C y muestras utilizadas en el análisis DSC.

Temperatura	Código de muestra	% en peso	
		MgO	Al ₂ O ₃
1000°C (DSC)	A0	100	0
	A1	99	1
	A3	97	3
	A5	95	5
1300°C (Temperatura de sinterización)	A0 ₁₃	100	0
	A1 ₁₃	99	1
	A3 ₁₃	97	3
	A5 ₁₃	95	5
1500°C (Temperatura de sinterización)	A0 ₁₅	100	0
	A1 ₁₅	99	1
	A3 ₁₅	97	3
	A5 ₁₅	95	5
1600°C (Temperatura de sinterización)	A0 ₁₆	100	0
	A1 ₁₆	99	1
	A3 ₁₆	97	3
	A5 ₁₆	95	5

Las muestras verdes se secaron a 120°C durante 24 h. Después del proceso de secado, las muestras se sinterizaron en un horno eléctrico Lindbergh/Blue M (modelo BF51524C) a 1300°C, 1500°C y 1600°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se remojaron durante 4 h a la temperatura designada.

2.3. Métodos

2.3.1. Análisis microestructural

La composición de la fase se analizó utilizando un difractor de rayos X (XRD; Bruker D8 Advance model) con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operada a 40 kV y 30 mA. Los escaneos se realizaron en el rango de 2θ de 10 a 90° con un paso de escaneo de 0.05° y 1.5 s por paso en modo continuo. La densidad aparente (BD) y la porosidad aparente (AP) de las muestras sinterizadas se evaluaron mediante el principio de Arquímedes (ASTM-C20).

2.3.2. Análisis Morfológico

La microestructura de las muestras refractarias se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Nova NanoSEM 200 equipado con un detector de rayos X dispersivos de electrones (EDX) (EDAX, modelo Apollo XP 2930).

2.3.3. Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica se determinó mediante el método de resistencia a la trituración en frío (CCS). Además, la micro dureza se evaluó mediante la técnica Vickers (HV). Especímenes 25. En ambas evaluaciones se utilizaron 4 mm de diámetro y 25.4 mm de altura y los valores reportados son el promedio de 15 mediciones para cada composición diseñada.

2.3.4. Análisis térmico

Las composiciones refractarias (A0, A1, A3 y A5) se sometieron a análisis simultáneos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)/termogravimétrica (TGA) utilizando un instrumento TGA-DSC modelo Q600 simultáneo para evaluar los eventos térmicos relacionados con la adición de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el proceso de sinterización hasta 1000 °C.

3. Resultados y discusión

La figura 2(a) muestra una imagen TEM correspondiente a los restos de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la matriz de MgO de la muestra sinterizada A5₁₆. Las partículas casi esféricas con un tamaño promedio de 50 nm se pueden observar una encima de la otra. La Figura 2(b) muestra los patrones de difracción electrónica del área seleccionada (SAED) de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la muestra A5₁₆. Este patrón coincide con el patrón estándar de α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (PDF#88-0826). Los datos SEM-EDX de la figura 2(c) confirman una dispersión adecuada de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la matriz de MgO en la muestra verde A5₁₆, es decir, antes del proceso de sinterización.

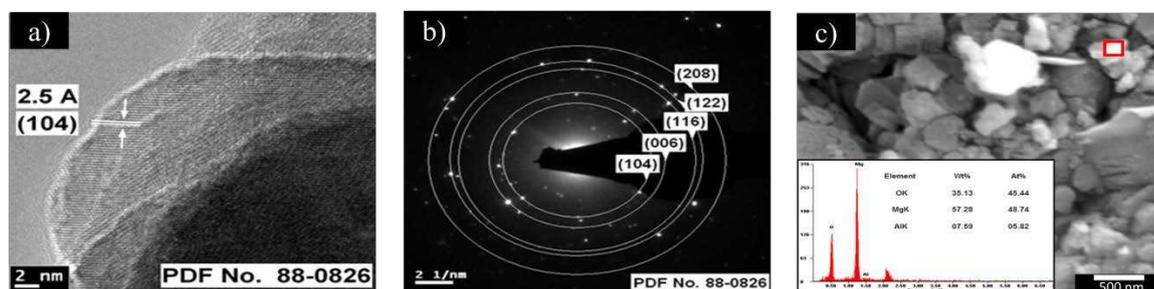


Figura 2. (a) imagen TEM de una nanopartícula de Al_2O_3 , (b) patrón de difracción de electrones de Al_2O_3 , (c) imagen SEM de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersas en matriz de MgO en una muestra verde.

Las figuras 3(a) y (b) muestran los resultados de la densidad y la porosidad aparentes de muestras sinterizadas a 1300°C , 1500°C y 1600°C (según la relación de muestras mostrada en la Tabla 3). En la figura 3(a), se puede observar un aumento en la densidad aparente en todas las composiciones refractarias a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Sin embargo, la densidad aparente disminuye a medida que aumenta el contenido de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todas las composiciones refractarias. Este último efecto fue más evidente a una temperatura de sinterización de 1300°C . Este fenómeno puede atribuirse a la formación in situ de espinelas de MgAl_2O_4 ya que la menor expansión de la espinela frente a la magnesia (MgO) conduce a la formación de microfisuras que afectan a la densidad aparente, pero estas microfisuras actúan como supresores de grietas mejorando la resistencia mecánica de los cuerpos refractarios. El valor máximo de la densidad aparente fue de 3.31 g/cm^3 , que correspondió a la muestra A0_{16} sinterizada a 1600°C . En la figura 3(b), se puede observar una disminución de la porosidad aparente a medida que aumenta la temperatura de sinterización en todas las composiciones refractarias; sin embargo, la porosidad aparente aumentó a medida que aumentaba el contenido de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Este fenómeno se explica por la observación de que la formación in situ de espinela en la matriz de MgO (generalmente lograda a temperaturas entre 1000 y 1200°C) hace que se formen microfisuras y resulta en un aumento de la porosidad aparente. El valor mínimo de porosidad aparente fue del 3% para A1_{16} muestras sinterizadas a 1600°C . Es evidente que tanto la densidad aparente como la porosidad aparente dependen en gran medida de la temperatura; a medida que aumenta la temperatura, se produce la difusión de especies, lo que aumenta el tamaño de los granos y elimina la porosidad en la muestra para dar como resultado muestras densas.

Las figuras 4 (a) a (c) muestran los resultados de XRD de muestras sinterizadas a 1300°C , 1500°C y 1600°C (según las muestras que se muestran en la Tabla 3). Como referencia, también se trazó magnesia pura. Para todas las composiciones refractarias (incluida la composición de referencia) a todas las temperaturas de sinterización, podemos observar reflexiones de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) que coinciden con el patrón estándar para MgO (PDF # 0045-0946). El silicato tricálcico (C_3S) y el silicato dicálcico (C_2S) no se producen desde que se utilizó magnesia de pureza de alto grado; estas son fases de unión que generalmente se pueden detectar.

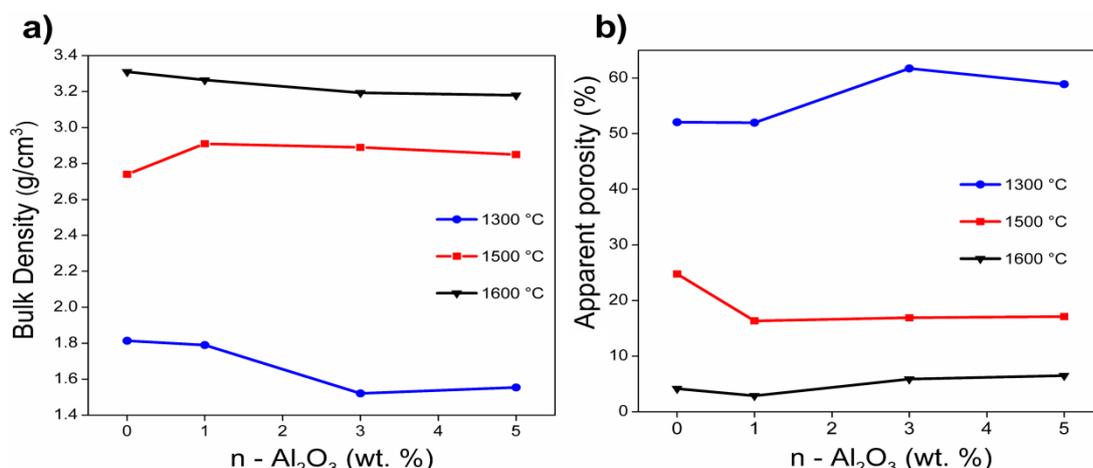


Figura 3. a) Variación de la densidad aparente y b) variación de la porosidad aparente de la magnesia refractaria en función del contenido de nanopartículas de Al₂O₃.

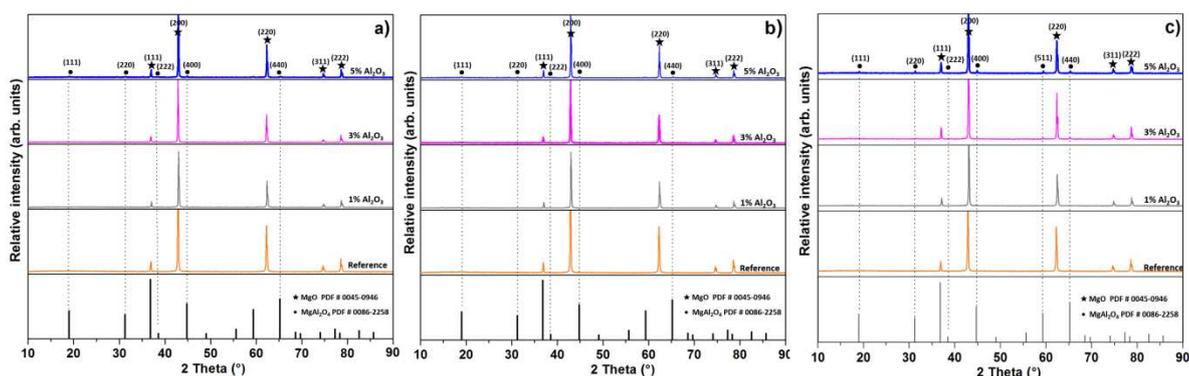


Figura 4. Diagramas XRD de las muestras que contienen diferentes niveles de nano-Al₂O₃ a diferentes temperaturas: (a) 1300, (b) 1500 y (c) 1600 °C.

Para muestras A1₁₃, A1₁₅ y A1₁₆ (1300 °C, 1500 °C y 1600 °C, respectivamente) y A3₁₃, A3₁₅ (1300 °C y 1500 °C, respectivamente), podemos observar reflexiones que corresponden a la fase MgO (PDF# 0045-0946). Sin embargo, en estas condiciones específicas, no fue posible detectar η-Al₂O₃ o cualquier nueva formación de fase. Este fenómeno puede asociarse a dos hipótesis: la primera está asociada a una restricción del equipo en la que la concentración mínima de compuesto detectada por el equipo XRD debe ser superior al 3% en peso, ya que las concentraciones inferiores a este valor parecen difíciles de detectar; la segunda hipótesis puede asociarse con la temperatura de reacción requerida para formar un nuevo compuesto, que podría ser in situ MgAl₂O₄ espinela junto con el porcentaje de adición de η-Al₂O₃. En el caso de la muestra A3₁₆ sinterizada a 1600 °C, podemos observar reflexiones que corresponden a la fase MgO y las reflexiones de los planos (111), (220), (222), (400) y (440) que coinciden con el patrón estándar de MgAl₂O₄ (PDF#0086-2258). Como era de esperar, la cantidad de fase de espinela aumentó con temperaturas más altas.

Para las muestras A5₁₃, A5₁₅ y A5₁₆, podemos observar fuertes reflexiones de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) que corresponden a la fase MgO (PDF#0045-0946). Además, hay reflexiones débiles, pero fácilmente detectables en (111), (220), (222), (400) y (440) que coinciden con el patrón estándar de MgAl₂O₄ (PDF # 0086-2258). Comparando

las intensidades de los picos para MgO y MgAl₂O₄, podemos ver que la fase mayor corresponde a MgO, y el MgAl₂O₄ está presente como una segunda fase.

Las composiciones de fase del silicato están determinadas por la relación de CaO/SiO₂ ya que la relación CaO/SiO₂ era de 1,5 en este sistema refractario, por lo que las fases esperadas eran silicato dicálcico (Ca₂SiO₄) y Merwinita (Ca₃MgSi₂O₈) [2]. Sin embargo, solo MgO y MgAl₂O₄ fueron detectados por la evaluación XRD. Estas dos fases fueron corroboradas por el análisis SEM y EDX.

La figura 5 muestra las muestras superficiales (A0₁₃, A0₁₅ y A0₁₆) sinterizadas a (a) 1300°C, (b) 1500°C y (c) 1600°C de 100 % en peso de MgO, que se utilizaron como referencia. La figura 5 (a) muestra una microestructura correspondiente a una segunda etapa de sinterización (generación de puntos de contacto entre partículas adyacentes con formación de cuello) porque la temperatura utilizada no fue suficiente para obtener una microestructura densa. En la muestra sinterizada a 1500°C (A0₁₅), se detectó cal libre en la matriz de MgO, como se indica en la figura 5(b). La figura 5 (c) mostró una microestructura más densa correspondiente a la muestra A0₁₆, con porosidad cerrada, mediante análisis puntual EDX, también se detectaron fases CaO (impureza de materia prima) y MgO.

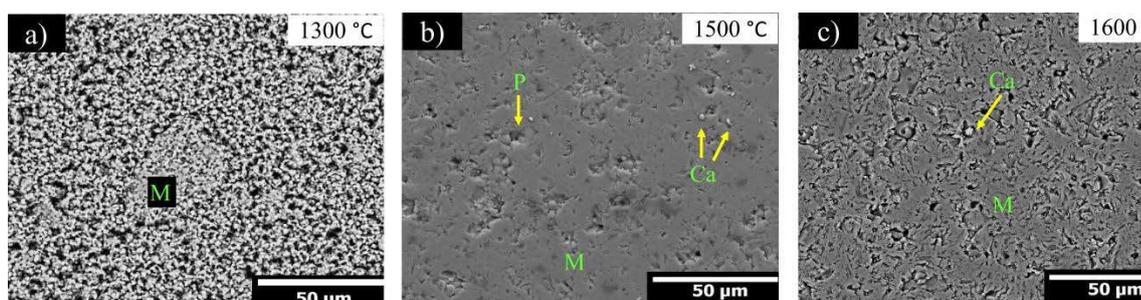


Figura 5. Micrografía SEM en modo de imagen electrónica retro dispersada correspondiente a una microestructura típica de magnesia, sinterizada a a)1300°C, b)1500°C y c) 1600°C. Donde, M= Magnesia, Ca= CaO, P= Porosidad.

Por lo general, una microestructura típica de magnesia sinterizada corresponde a fases aisladas de silicato que se encuentran en los límites del grano de magnesia y fases de calcio que se encuentran en los granos de magnesia, como se encontró en las muestras de referencia A0₁₅ y A0₁₆. Las figuras 6-8 muestran la evolución microestructural de las muestras de magnesia con la adición creciente de η-Al₂O₃ (1, 3 y 5 % en peso) sinterizados a 1300°C [Figuras 6(a)–(c)], 1500°C [Figuras 7(a)–(c)] y 1600°C [Figuras 8(a)–(c)].

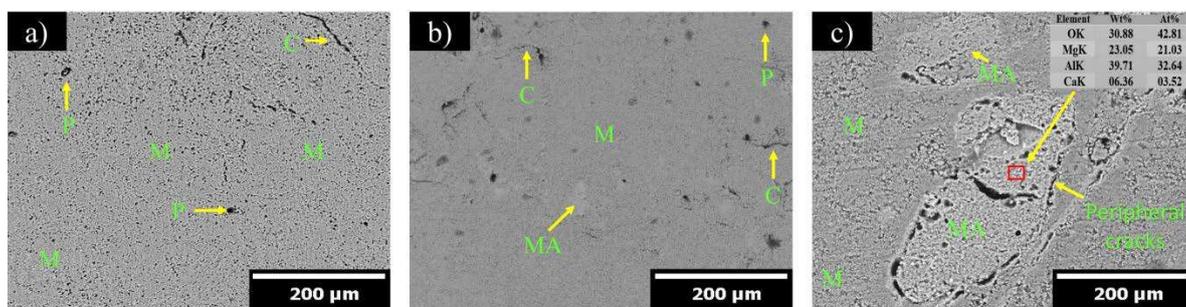


Figura 6. Micrografía SEM de la evolución microestructural de muestras de magnesia con adición creciente de η-Al₂O₃ sinterizado a 1300°C. a)1% en peso, b) 3% en peso y c) 5% en peso. M= Magnesia, C= micro fisuras, P= poros y MA= MgAl₂O₄ espinela.

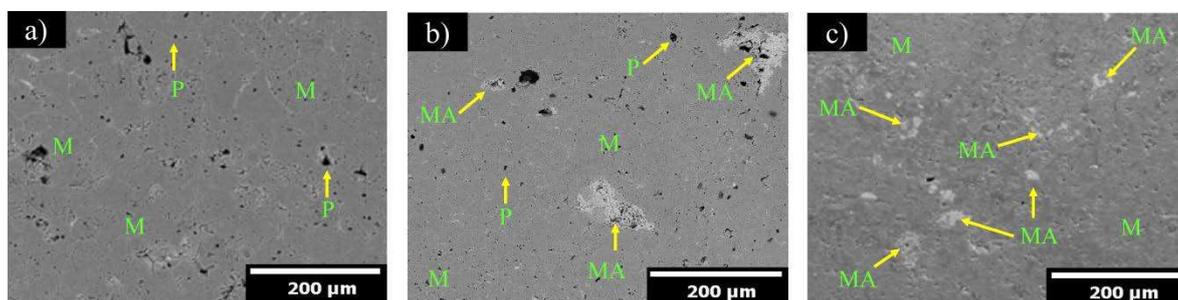


Figura 7. Micrografía SEM de la evolución microestructural de muestras de magnesita con adición creciente de η - Al_2O_3 sinterizados a 1500°C . a) 1% en peso, b) 3% en peso y c) 5% en peso. M= Magnesita, C= microfisuras, P= poros y MA= MgAl_2O_4 espinela.

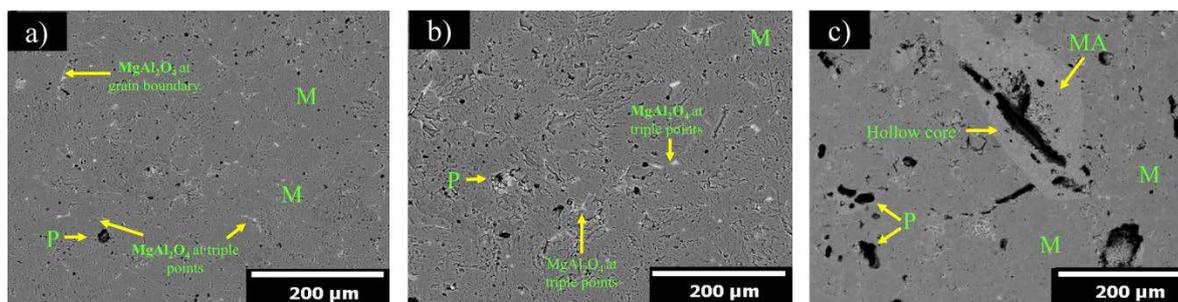


Figura 8. Micrografía SEM de la evolución microestructural de muestras de magnesita con adición creciente de η - Al_2O_3 sinterizado a 1600°C . a) 1% en peso, b) 3% en peso y c) 5% en peso. M= Magnesita, P= poros y MA= MgAl_2O_4 espinela.

La figura 6(a) muestra la microestructura correspondiente a la muestra con un 1% en peso de adición de η - Al_2O_3 , donde se observaron poros casi esféricos, pequeños y homogéneos, así como una fase gris claro correspondiente a la magnesita. A medida que aumenta la adición de η - Al_2O_3 , se generan microfisuras, como se muestra en las Figuras 6 (b) y (c). Es bien sabido que la formación de espinela de MgAl_2O_4 se acompaña de una expansión de volumen del 5-7%, lo que contribuye a la generación de microfisuras. Además, la gran diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre MgO ($13.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ desde 25°C a 1000°C) y MgAl_2O_4 espinela ($8.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ desde 25°C a 1000°C) genera tensiones de tracción de aro muy grandes alrededor de las partículas de espinela, que producen microfisuras extensas. Estas redes de microfisuras desarrolladas alrededor de partículas de espinela también pueden ser barreras para la propagación posterior de grietas en servicio o permitir el alivio de la tensión durante el calentamiento. Por lo tanto, la propagación de grietas es un proceso de consumo de energía mucho mayor que la iniciación de grietas en la matriz de magnesita-espinela. En la Figura 6(c), la formación de la fase MgAl_2O_4 de la espinela fue corroborada por el análisis EDX. Aquí, se puede observar que la formación inicial de espinela ocurrió alrededor de la periferia de las partículas de alúmina y procedió hacia el centro de partículas.

En las figuras 7(a) y (b), se puede observar la fase de MgO con límites de grano bien definidos (partículas de color gris oscuro). Además, se puede observar una reducción de la porosidad en comparación con las muestras refractarias sinterizadas a 1300°C ; Esto significa que las temperaturas de sinterización más altas aumentan la velocidad de

difusión, lo que redujo la porosidad y creó un proceso de densificación efectivo. En la figura 7(c), se observa claramente la fase de espinela $MgAl_2O_4$ (partículas de color gris claro).

En las figuras 8 (a) y (b), la formación de espinela se observa cerca del límite del grano y los puntos triples, ya que estos lugares específicos pueden actuar como fuentes de núcleos. A mayor aumento, se puede ver una espinela periférica fuertemente unida y un núcleo hueco, como se indica en la Figura 8 (c). Se afirma que esta característica microestructural proporciona una mejor tenacidad a la fractura [64].

El mecanismo de densificación de la matriz se promovió evidentemente a la temperatura de 1500°C y 1600°C. El uso del polvo de $\eta-Al_2O_3$ jugó un papel importante en el control preciso de la formación de espinela in situ y en la generación efectiva del desarrollo de redes de micro fisuras alrededor de las partículas de espinela. El análisis microestructural muestra una fuerte correlación con las propiedades físicas estudiadas previamente.

La Figura 9 muestra los resultados de la resistencia de trituración en frío para diferentes contenidos de $\eta-Al_2O_3$. Se encontró que, a 1300°C, el CCS se mantuvo casi sin cambios con el aumento de $\eta-Al_2O_3$. Sin embargo, después de la sinterización a 1500°C, hubo una mejora significativa en la resistencia mecánica; el valor máximo registrado fue de 156 MPa y correspondió al 5% en peso $\eta-Al_2O_3$ de adición (A5₁₅). Esta resistencia reportada representa una mejora de alrededor del 245%, considerando que la resistencia registrada para A0₁₅ a 1500°C (muestra de referencia) fue de 64 MPa. A 1600°C, cuando el contenido de $\eta-Al_2O_3$ aumentó de 1 a 5% en peso, la CCS disminuyó. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de $MgAl_2O_4$, que resultó en la formación de redes de micro fisuras alrededor de esta fase, debido a la gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre MgO y $MgAl_2O_4$. Estas micro fisuras son beneficiosas (hasta cierto límite) para las propiedades mecánicas, ayudando a disipar la energía almacenada en la carga de compresión, como se muestra en las muestras probadas a 1500°C. Sin embargo, cuando la temperatura de sinterización aumentó a 1600°C, el tamaño y el número de micro fisuras también aumentaron, lo que tuvo un efecto perjudicial al reducir la resistencia general y la rigidez de las muestras refractarias.

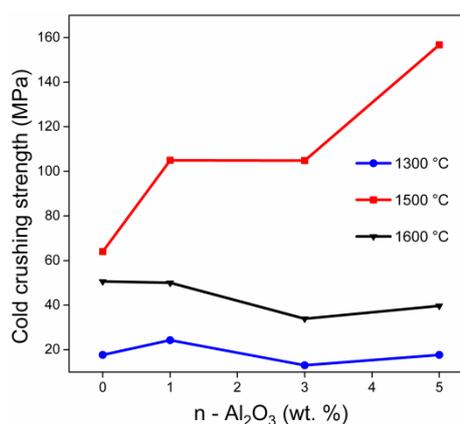


Figure 9. Resistencia a la trituración en frío a diferentes contenidos de nanopartículas de Al_2O_3 .

Por otro lado, la dureza ayuda a caracterizar la resistencia a la deformación, densificación y fractura [65]. La dureza de la cerámica depende de su composición química y de las siguientes características de microestructura: porosidad, tamaño de grano y fases límite de grano. La Figura 10 muestra la relación entre la micro dureza y el contenido de $\eta-Al_2O_3$ a 1300°C, 1500°C y 1600°C, respectivamente. El análisis de los

resultados muestra claramente que un aumento en la temperatura de sinterización condujo a un aumento de la dureza. Estos resultados están bien correlacionados con la microestructura de la muestra; principalmente debido a la densificación, ya que la matriz más densa es la muestra más dura. A 1300°C, se puede observar una reducción en la micro dureza cuando se agregó η -Al₂O₃. Este fenómeno puede estar relacionado con la porosidad originada durante la formación de la espinela. A 1500°C, los especímenes alcanzaron valores de HV casi tres veces mayores que los especímenes sinterizados a 1300 °C.

Según esta observación, cuanto mayor es la temperatura de sinterización, mayores son los valores de dureza alcanzados. Sin embargo, a 1500°C, se puede observar una reducción en la dureza HV cuando se agregó η -Al₂O₃. Esta tendencia es similar a la registrada en los ejemplares sinterizados a 1300°C. Este fenómeno también se atribuye a la formación de espinelas. El valor máximo de dureza fue de 430 HV correspondiente a la muestra A0₁₆ sinterizada a 1600°C; a esta temperatura de sinterización, se observó una fuerte disminución de la dureza HV después de que se añadiera η -Al₂O₃ seguido de un cambio insignificante en la dureza HV a medida que aumentaba el η -Al₂O₃.

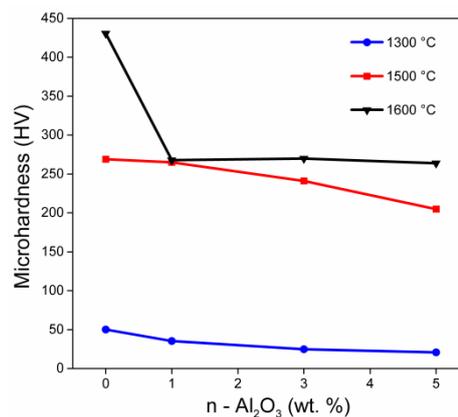


Figura 10. Variación de la micro dureza con adiciones de nanopartículas de α -alúmina.

Las figuras 11(a) a (d) muestran los termogramas DSC-TGA de muestras refractarias A0, A1, A3 y A5, respectivamente. Se identifican varios eventos térmicos en el análisis de hasta 1000 °C, que involucraron la evaporación de H₂O, descomposición de brucita y formación de espinelas.

En todos los termogramas, un evento térmico identificado como pico A se presenta a aproximadamente 100°C, que está relacionado con la evaporación de H₂O. La pérdida de peso intensa (~ 17% en peso ocurrió en todas las muestras probadas entre 300 y 425°C (una etiqueta de evento térmico como pico B), que se asocia con la deshidratación del MgO; es decir, la descomposición de brucita. MgO aparentemente absorbió algo de humedad ambiental debido a su naturaleza higroscópica. Un pequeño pico exotérmico a 550°C [66] que no aparece en el termograma de referencia (A0) se asigna a la nucleación y formación de espinela por la reacción entre alúmina y magnesia (pico C). Según la literatura, algunos autores afirmaron una formación de espinela a una temperatura inferior (alrededor de 550°C) que la presentada en esta investigación [62, 67-70]

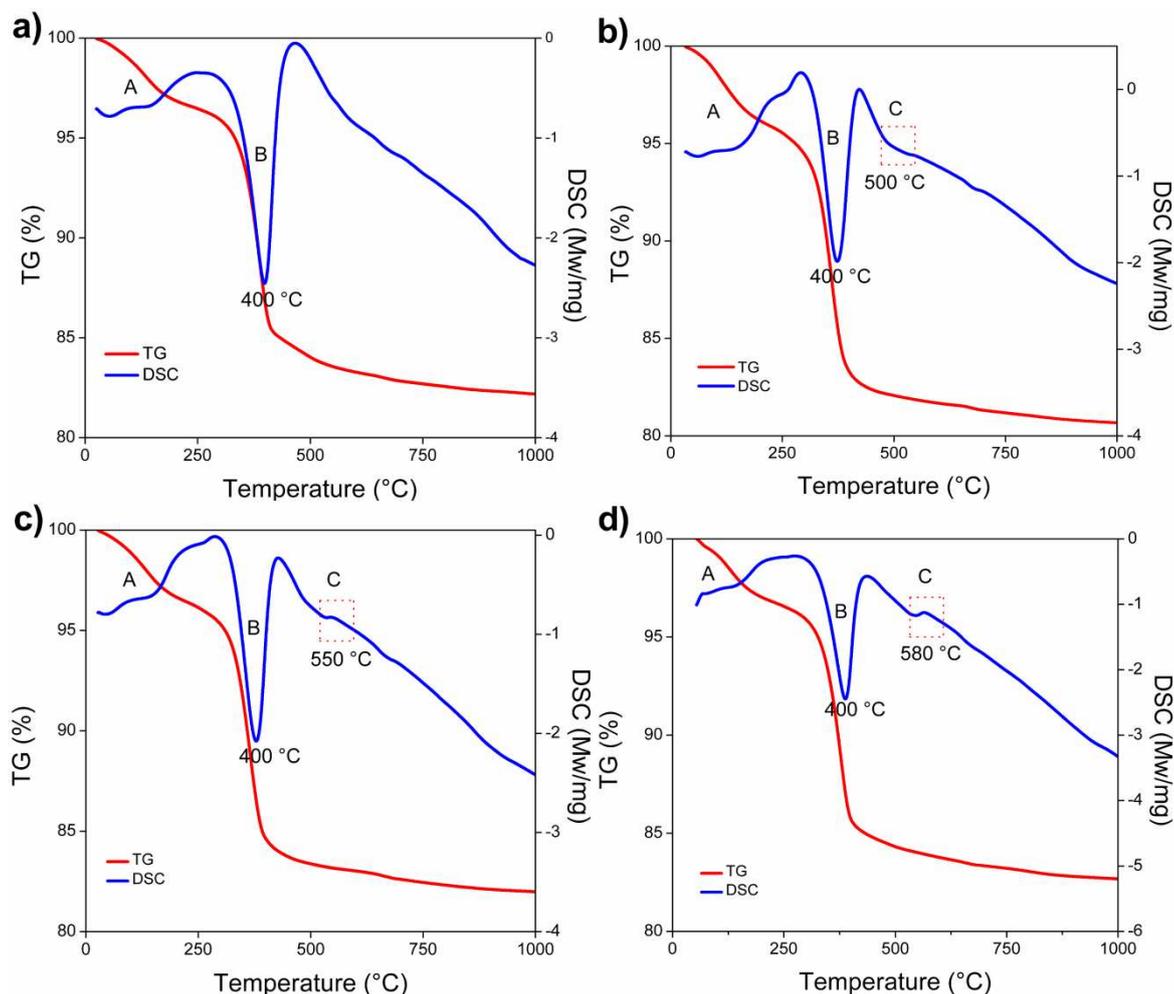


Figura 11. Resultados DSC-TG de las muestras: (a) MgO, (b) 1% en peso de Al_2O_3 , c) 3% en peso de Al_2O_3 , y d) 5% en peso de Al_2O_3 .

4. Conclusiones

La densificación de la matriz de magnesita se promovió evidentemente a temperaturas de 1500°C y 1600°C . El uso de polvo de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ desempeñó un papel importante para controlar con precisión la formación de espinela in situ y para desarrollar eficazmente redes de micro fisuras alrededor de las partículas de espinela.

El valor máximo de CAC registrado fue de 156 MPa, lo que correspondió a la adición del 5% en peso $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1500°C . La mejora fue casi 2,5 veces superior a la resistencia registrada para A0₁₅ a 1500°C (muestra de referencia) que fue de 64 MPa. La formación de MgAl_2O_4 dio lugar a la formación de redes de micro fisuras alrededor de esta fase debido a la gran diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre MgO y MgAl_2O_4 . Estas micro fisuras son beneficiosas (hasta cierto límite) para las propiedades mecánicas, ayudando a disipar la energía almacenada en cargas de compresión, como se muestra en las muestras probadas a 1500°C . Sin embargo, cuando la temperatura de sinterización aumentó a 1600°C , el tamaño y el número de micro fisuras también aumentaron, lo que tuvo un efecto perjudicial, reduciendo la resistencia general y la rigidez de las muestras refractarias.

Se demostró claramente que el aumento de la temperatura de sinterización condujo al aumento de la dureza, porque las temperaturas de sinterización más altas favorecieron la creación de enlaces más fuertes entre los granos de MgO.

Se encontró un pequeño pico exotérmico a 550°C, y se correlacionó con la nucleación y formación de una espinela, gracias a la reacción entre $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y magnesia.

Financiamiento: El autor Cristian Gómez Rodríguez quiere expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Tecnología de México (CONACYT-Proyecto No. 2018-000022-01EXTV-00052) por la ayuda económica en estancia postdoctoral en la Universidad de Oviedo (Oviedo/Uviéu, Asturias, España).

Conflictos de intereses: Los autores declaran no tener conflicto de intereses

Referencias

- Sadik, C.; Moudden, O.; El Bouari, A.; El Amrani, I. Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *J. Asian Ceram. Soc.* 2016, 4, 219–233. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2016.06.006>
- Schacht, C. A. (Ed.). *Refractories Handbook*, first ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 2004.
- Routschka, G. (Ed.). *Refractory Materials-Pocket Manual*, second ed.; Vulkan Verlag, Essen, Germany, 2004.
- Szczerba, J. Modified magnesia refractory materials. *Ceramics*. 2007, 99, 1-2.4, in Polish.
- Lee, K. S.; Jo, G.; Jung, Y.; Byeun, Y. Effect of carbon content on the mechanical behavior of MgO-C refractories characterized by Hertzian indentation. *Ceram. Int.* 2016, 42, 9955–9962. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.097>
- Benavidez, E.; Brandaleze, E.; Musante, L.; Galliano, P. Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with a Steelmaking Slag. *Proc. Mat. Sci.* 2015, 8, 228–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.068>
- Baudson, H.; Debucquoy, F.; Huger, M.; Gault, C.; Rigaud, M. Ultrasonic measurement of Young's modulus MgO/C refractories at high temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, 19, 1895–1901. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00268-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00268-4)
- Hashemi, B.; Nemati, Z. A.; Faghihi-Sani, M. A. Effect of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory brick. *Ceram. Int.* 2006, 32, 313–319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.008>
- Musante, L.; Martorello, L. F.; Galliano, P. G.; Cavalieri, A. I.; Tomba Martinez, A. G. Mechanical behavior of MgO-C refractory bricks evaluated by stress-strain curves. *Ceram. Int.* 2012, 38, 4035–4047. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.062>
- Mohamed, E.; Ewais, M. Carbon based refractories. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2004, 112, 517–532. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.517>
- Qeintela, M. A.; Santos, F.D.; Pessoa, C.A.; Rodrigues, J.A.; Pandolfelli, V. C. MgO-C refractories for steel ladles slag line. *Refract. Appl. News*. 2006, 11, 15–19.
- Aneziris, C.G.; Borzov, D.; Ulbricht, J. Magnesia carbon bricks a high duty refractory material. *Inter. Refract. Man.* 2003, 22–27.
- Han, B.; Ke, C.; Wei, Y.; Yan, W.; Wang, C.; Chen, F.; Li, N. Degradation of MgO-C refractories corroded by SiO₂-Fe₂O₃-V₂O₅-TiO₂-MnO-MgO slag. *Ceram. Int.* 2015, 41, 10966–10973. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.040>
- Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Dehsheikh, H. G.; Karamian, E. Impact of Titania nanoparticles addition on the microstructure and properties of MgO-C refractories. *Ceram. Int.* 2017, 43, 15472–15477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.094>
- Yua, C.; Dingb, J.; Denga, C.; Zhua, H.; Peng, N. The effects of sintering temperature on the morphology and physical properties of in situ Si₃N₄ bonded MgO-C refractory. *Ceram. Int.* 2018, 44, 1104–1109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.058>
- Mahato, S.; Pratihari, S. K.; Behera, S. K. Fabrication and Properties of MgO-C refractories improved with expanded graphite. *Ceram. Int.* 2014, 40, 16535–16542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.007>
- Bag, M.; Adak, S.; Sarkar, R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: use of nanocarbon. *Ceram. Int.* 2012, 38, 2339–2346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.086>
- Behera, S.; Sarkar, R. Effect of different metal powder anti-oxidants on N220 nano carbon containing low carbon MgO-C refractory: An in -depth investigation. *Ceram. Int.* 2016, 42, 18484–18494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.185>
- Uchida, S.; Ichikawa, K.; Niihara, K. High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81, 2910–2916. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02713.x>
- Gokce, A. S.; Gurcan, C.; Ozgen, S.; Aydin, S. The effect of antioxidants on the oxidation behavior of magnesia-carbon refractory bricks. *Ceram. Int.* 2008, 34, 323–330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.004>
- Ghosh, N. K.; Jagannathan, K. P.; Ghosh, D. N. Oxidation of magnesia-carbon refractories with addition of aluminum and silicon in air. *Interceram.* 2001, 50, 196–202.

22. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Gheisari Dehsheikh, H.; Boroujerdnia, M. Effect of micro and nano-Al₂O₃ addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 189, 230–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.068>
23. Bavand-Vandchali, M.; Sarpoolaky, H.; Golestani-Fard, F.; Rezaie, H. R. Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO-C refractories matrix. *Ceram. Int.* 2009, 35, 861–868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.03.001>
24. Liua, H.; Meng, F.; Lib, Q.; Huang, Zh.; Fanga, M.; Liua, Y.; Wu, X. Phase behavior analysis of MgO-C refractory at high temperature: influence of Si powder additives. *Ceram. Int.* 2015, 41, 5186–5190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.029>
25. Yamakuchi, A. Behaviors of SiC and Al added to carbon-containing refractories. *Taikabutsu Overseas* 1984, 4, 14–18.
26. Aneziris, C. G.; Hubalkov, J.; Barabas, R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, 27, 73–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.03.001>
27. Bitencourta, C. S.; Luzan, A. P.; Pagliosab, C.; Pandolfelli, V. C. Phase and microstructural evolution based on Al, Si and TiO₂ reactions with a MgO-C resin-bonded refractory. *Ceram. Int.* 2016, 42, 16480–16490. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.180>
28. Nemati, Z. A.; Poya-Mehr, M. R. Effects of aluminum, silicon and ferro-silicon antioxidants in MgO-C refractories. *IJE Trans. B: Appl.* 2003, 16, 361–372.
29. Suruga, T. Effect of Mg-B material addition to MgO-C bricks. *Taikabutsu Overseas* 1995, 15, 25–31.
30. Wang, T.; Yamaguchi, A. Oxidation protection of MgO-C refractories by means of Al₈B₄C₇. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, 84, 577–58. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00701.x>
31. Sunwoo, S.; Kim, J. H.; Lee, K. G.; Kim, H. Preparation of ZrO₂ coated graphite powders. *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 3677–3680. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004894404376>
32. Shaowei, Zh.; Akira, Y. Effects of CaO and Al₂O₃ added to MgO-C refractories on MgO-C reaction. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1996, 104, 84–88. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.104.84>
33. Ichikawa, K.; Nishio, H.; Nomura, O.; Hoshiyama, Y. Suppression effects of aluminum on oxidation of MgO-C bricks. *Taikabutsu Overseas* 1995, 15, 21–24.
34. Rekha Das, R. Effect of micron and nano MgAl₂O₄ spinel addition on the properties of magnesia-carbon refractories. Thesis for the Degree of Master of Technology (Research) in Ceramic Engineering, National Institute of Technology Rourkela, Rourkela (India), October 25, 2010.
35. Saber, A.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H.; Willert-Porada, M.; Gerdes, T.; Simon, R.; Liebscher, Ch. Development of MgAl₂O₄ spinel coating on graphite surface to improve its water-wettability and oxidation resistance. *Ceram. Int.* 2009, 35, 457–461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.007>
36. Ganesh, I.; Bhattacharjee, S.; Saha, B. P.; Johnson, R.; Rajeshwari, K.; Sengupta, R.; Ramana, M. V.; Mahajan, Y. R. An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO-C refractories. *Ceram. Int.* 2002, 28, 254–253. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00086-4)
37. Zhu, T.; Li, Y.; Sang, S.; Xie, Z. Fracture behavior of low carbon MgO-C refractories using the wedge splitting test. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017, 37, 1789–1797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.013>
38. Wang, Q.; Li, Y.; Li, S.; Xu, N.; Xiang, R.; Yang, O.; Ni, Y. Effects of nano-alumina content on the formation of interconnected pores in porous purging plug materials. *Ceram. Int.* 2017, 43, 16722–16726. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.064>
39. Shahraki, A.; Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Nemati, A. Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 198, 354–359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.026>
40. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Sedeh, M. B.; Dehsheikh, H. G.; Shahraki, A.; Farooghi, M. Densification and properties of ZrO₂ nanoparticles added magnesia-dolomite refractories. *Ceram. Int.* 2016, 42, 15658–15663. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.021>
41. Dehsheikh, H. G.; Ghasemi-Kahrizsangi, S. The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites. *Ceram. Int.* 2017, 43, 6780–16786. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.073>
42. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Dehsheikh, H. G.; Karamian, E.; Nemati, A. A comparative evaluation of the additional impact of nanometer-sized tetravalent oxides on the performance of Dolomite-Magnesia ceramic refractories. *Ceram. Int.* 2018, 44, 2058–2064. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.151>
43. Yuan, W.; Tang, H.; Zhou, Y.; Zhang, D. Effects of fine reactive alumina powders on properties of alumina-magnesia castables with TiO₂ addition. *Ceram. Int.* 2018, 44, 5032–5036. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.100>
44. Bag, M.; Adak, S.; Sarkar, R. Nano carbon containing MgO-C refractory: effect of graphite content. *Ceram. Int.* 2012, 38, 4909–4914. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.082>
45. Tamura, S.; Ochiai, S.; Takanaga, S.; Kanai, T.; Nakamura, H. Nano-tech. refractories-1: the development of the nano structural matrix. In Proceedings of UNITECR '03 Congress, Osaka, Japan, October 19–22, 2003, pp. 515–520.

46. Takanaga, S.; Ochiai, T.; Tamura, T.; Kanai, T.; Nakamura, H. Nano-tech. refractories-2: the application of the nano structural matrix to MgO-C bricks. In Proceedings of UNITECR'03 Congress, Osaka, Japan, October 19-22, 2003, pp. 521-524.
47. Zhu, T. B.; Li, Y. W.; Sang, S. B.; Jin, S. L.; Li, Y. B.; Zhao, L.; Liang, X. Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories. *Ceram. Int.*, 2014, 40, 4333–4340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.101>
48. Zhu, T. B.; Li, Y. W.; Luo, M.; Sang, S. B.; Wang, Q. H.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Li, S. J. Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs). *Ceram. Int.* 2013, 39, 3017–3025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.080>
49. Zhu, T. B.; Li, Y. W.; Jin, S. L.; Sang, S. B.; Wang, Q. H.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Li, S. J. Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing expanded graphite. *Ceram. Int.* 2013, 39, 4529–4537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.049>
50. Mahato, S.; Behera, S. K. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO-C refractories with expanded graphite. *Ceram. Int.* 2016, 42, 7611–7619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.169>
51. Luo, M.; Li, Y. W.; Jin, S. L.; Sang, S. B.; Zhao, L.; Li, Y. B. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with addition of multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2012, 548, 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.001>
52. Wei, G.P.; Zhu, B. Q.; Li, X. C.; Ma, Z. Microstructure and mechanical properties of low carbon MgO-C refractories bonded by an Fe nanosheet-modified phenolic resin. *Ceram. Int.* 2015, 41, 1553–1566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.091>
53. Matsuo, Y.; Tanaka, M.; Yoshitomi, S.; Yoon, S.; Miyawaki, J. Effect of the carbon nanofiber addition on the mechanical properties of MgO-C brick. In Proceedings of UNITECR'11 Congress, Kyoto, Japan, October 30-November 2, 2011, pp. 959-962.
54. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Karamian, E.; Dehsheikh, H. G. The impact of ZrSiO₄ nanoparticles addition on the microstructure and properties of dolomite based refractories. *Ceram. Int.* 2017, 43, 13932–13937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.122>
55. Zargar, H. R.; Oprea, C.; Oprea, G.; Troczynski, T. The effect of nano-Cr₂O₃ on solid-solution assisted sintering of MgO refractories. *Ceram. Int.* 2012, 38, 6235–6241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.077>
56. Azhari, A.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H. Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, 29, 2679–2684. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2009.03.032>
57. Huizhong, L. H.; Jianxiu, W. Influence of nano-Fe₂O₃ on sintering and mechanical property of magnesia-chrome refractories. *Refractories* 2003, 5, 002.
58. Chen, M.; Lu, C.; Yu, J. Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, 27, 4633–4638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.001>
59. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Dehsheikh, H. G.; Karamian, E.; Boroujerdnia, M.; Payandeh, K. Effect of MgAl₂O₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories. *Ceram. Int.* 2017, 43, 5014–5019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.011>
60. Ghasemi-Kahrizsangi, S.; Dehsheikh, H. G.; Boroujerdnia, M. MgO-CaO-Cr₂O₃ composition as a novel refractory brick: Use of Cr₂O₃ nanoparticles. *Bol. Soc. Española Cerámica Vidr.* 2017, 56, 83–89. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2016.11.002>
61. Rodríguez, E.; Moreno, F. H.; Aguilar-Martínez, J. A.; Montes-Mejía, A. E.; Ruiz-Valdés, J. J.; Puente-Ornelas, R.; Contreras, J. E. Effect of nano-titania (η-TiO₂) content on the mechano-physical properties of a magnesia refractory composite. *Ceram. Int.* 2016, 42, 844–8452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.064>
62. Saberi, A.; Golestani-Fard, F.; Willert-Porada, M.; Negahdari, Z.; Liebscher, C.; Gossler, B. A novel approach to synthesis of nanosized MgAl₂O₄ spinel powder through sol-gel citrate technique and subsequent heat treatment. *Ceram. Int.* 2009, 35, 933–937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.03.011>
63. Gómez Rodríguez, C.; Das Roy, T. K.; Shaji, S.; Castillo Rodríguez, G. A.; García Quiñonez, L.; Rodríguez, E.; González, J. O.; Aguilar-Martínez, J. A. Effect of addition of Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles on the microstructural and physic-chemical evolution of dense magnesia composite. *Ceram. Int.* 2015, 41, 7751–7758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.107>
64. Soady, J. S.; Plint, S. A quantitative thermal shock approach to the development of magnesia-spinel refractories for the cement kiln. In Proceedings of UNITECR'91 Congress, Aachen Germany, 1991, pp. 443–449.
65. Hardness Testing of Ceramics. Available online: http://www.spectru.com.br/hardness_testing_ceramics.pdf (accessed on 19 November 2019).
66. Sainz, M. A.; Mazzoni, A. D.; Aglietti, E. F.; Caballero, A. Thermochemical stability of spinel (MgO-Al₂O₃) under strong reducing condition. *Mater. Chem. and Phys.* 2004, 86, 399–408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.007>
67. Liu, C.-M.; Chen, J.; Chen, C.-J. The growth of an epitaxial Mg-Al spinel layer on sapphire by solid-state reactions. *J. Cryst. Growth.* 2005, 285, 275–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.08.023>

68. Saberi, A.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H.; Willert-Porada, M.; Gerdes, T.; Simon, R. Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route. *J. Alloy. Comp.* 2008, 462, 142–146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.101>
69. Alinejad, B.; Sarpoolaky, H.; Beitollahi, A.; Saberi, A.; Afshar, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via sucrose process. *Mater. Res. Bull.* 2008, 43, 1188–1194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.05.031>
70. Su, X.; Du, X.; Li, S.; Li, J. Synthesis of MgAl₂O₄ spinel nanoparticles using a mixture of bayerite and magnesium sulfate. *J. Nanopart. Res.* 2010, 12, 1813–1819. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9739-2>
71. © 2019 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).