



MEJORA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS A ALTA TEMPERATURA DE LADRILLOS REFRACTARIOS

Yamila S. Lagorio ¹, Maria V. Peirani ¹ Ricardo L. Ponte ¹ y Edgardo R. Benavidez ¹

¹ Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional
Colón N° 332, San Nicolás, Argentina
ylagorio@frsn.utn.edu.ar

RESUMEN

Los ladrillos refractarios de MgO-C (magnesia-grafito) que constituyen el revestimiento de diversos hornos utilizados en la fabricación del acero, están expuestos a extremas condiciones térmicas y mecánicas, que conducen a su degradación. Las características de las fases presentes (agregados de MgO, resina ligante, grafito en láminas y antioxidantes), su fracción volumétrica y su distribución, afectan el comportamiento mecánico de estos materiales.

El propósito de este trabajo es comparar el comportamiento mecánico, en compresión, de tres ladrillos de MgO-C, conformados a partir de dos diferentes calidades de magnesia. El contenido de MgO, material carbonoso y otros, fueron los mismos en los tres ladrillos.

En los tres materiales, el comportamiento mecánico, caracterizado por el módulo de elasticidad (E), la resistencia a la fractura (σ_F), la deformación de fractura (ϵ_F) y la energía de fractura (U_F), mejora en condiciones de ensayo en alta temperatura. Esto se atribuye a la presencia de antioxidantes (aluminio y silicio) que, a mayor temperatura, forman fases, que incrementan la resistencia mecánica. Comparando los parámetros mecánicos obtenidos a 1400°C (en argón) y a temperatura ambiente, se observa que los porcentajes de las mejoras en la resistencia y energía de fractura se incrementan cuando mayor es la proporción de magnesia sinterizada presente. Contemplando los resultados de las dilatometrías realizadas a 1400°C en atmósfera inerte de argón y considerando que el resto de los componentes (resina, grafito y antioxidantes) son similares en los tres ladrillos, esta mejora en las propiedades mecánicas es asociada a una mayor densificación/sinterización de los agregados de MgO sinterizados respecto de los electrofundidos.

Palabras Clave: Refractarios, MgO-C, Propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a sus excelentes propiedades a alta temperatura y resistencias a la corrosión y choque térmico [1,2], los ladrillos de MgO–C (magnesia-carbono) se utilizan en diferentes instalaciones, principalmente en el sector siderúrgico, como ser: hornos de arco eléctrico (EAF), convertidores LD (BOF) y cucharas de tratamiento de acero. Las exigencias en servicio de estos materiales, son variadas y severas, entre ellas, sollicitaciones mecánicas, ataque químico, atmósfera circundante y gradientes térmicos, que producen el desgaste de los refractarios durante su uso a través de distintos procesos. Los diferentes tipos de degradación que sufre el material pueden ser de origen termoquímico (corrosión) o termomecánico. Las principales propiedades que determinan la resistencia a la degradación termomecánica de un refractario son: la rigidez, evaluada a partir del módulo de Young, la resistencia a la fractura, el coeficiente de dilatación térmica y la conductividad térmica [3].

Las propiedades de estos materiales dependen del porcentaje, tamaño y calidad de las materias primas con las que se fabrican [3]. Generalmente, estos refractarios, constan con más del 80% en peso de MgO (agregados), 10-15% en peso de grafito y un pequeño porcentaje de resina y materiales antioxidantes [2]. Las propiedades mecánicas óptimas de estos materiales están relacionadas con la deformación inelástica (o flexibilidad) otorgada por la presencia de grafito [3], por lo que es necesario minimizar el proceso de oxidación que sufre el refractario, por el contenido de grafito, que se oxida en la atmósfera de aire a temperatura, generando así poros en la estructura del material. Los antioxidantes funcionan de maneras diferentes durante el uso de los refractarios [4], se agregan con el fin de desarrollar una mejor microestructura y mejorar las propiedades de los refractarios de MgO–C [2] y para mejorar la resistencia a la oxidación [5]. Las propiedades mecánicas de estos refractarios se deterioran cuando el contenido de grafito en la matriz se reduce [6].

Las mejoras en las propiedades (mecánicas, térmicas y químicas) de estos materiales refractarios se obtienen principalmente cuando la formación in situ de fases cerámicas se lleva a cabo durante el proceso de calentamiento [2,6]. La formación espinela ($MgAl_2O_4$) y forsterita (Mg_2SiO_4), debido a una buena combinación de propiedades físicas y químicas, mejora la resistencia química y al choque térmico de los ladrillos MgO-C [2,7]. Esta reacción es deseable no solo para evitar la oxidación del carbono, además como va acompañada de una expansión volumétrica, conduce a una reducción significativa de la porosidad, mejorando la resistencia a la corrosión y choque térmico [2,5].

Para evaluar mecánicamente este tipo de materiales se utilizan distintas propiedades como el módulo de ruptura MOR (en frío) y HMOR (en caliente), la resistencia a la compresión CCS y la deformación [3]. Una de las posibilidades para estudiar el comportamiento mecánico es utilizar las curvas de esfuerzo-deformación (σ - ϵ) en compresión. Estas son una fuente adecuada para acceder a parámetros mecánicos comparativos (resistencia a la fractura, deformación a la

fractura, módulo de elasticidad) y pueden ser obtenidas en diferentes condiciones de temperatura y atmosfera. Permitiendo obtener una descripción del comportamiento mecánico, que en el caso de estos materiales es complejo y se modifica significativamente con la temperatura.

A pesar de que estos materiales ya fueron estudiados con exhaustividad, las exigencias de la industria son cada vez más severas y requieren una permanente mejora en el comportamiento de los ladrillos MgO-C en servicio. Por ello, surge el interés tanto del sector académico como del industrial (fabricante o consumidor), en llevar a cabo un estudio integral del efecto que tienen las variables composicionales (porcentaje, calidad y pureza de la magnesia, grafito y antioxidante, etc.), en la microestructura y en el comportamiento mecánico, químico y térmico de estos refractarios. El objetivo del presente trabajo es evaluar y comparar el comportamiento mecánico, específicamente la resistencia bajo cargas de compresión (con diferentes atmósferas y temperaturas), de tres ladrillos de MgO-C, conformados a partir de dos diferentes calidades de magnesia. Además, determinar la evolución estructural de estos materiales con la temperatura y correlacionarlo con el comportamiento mecánico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo, se estudiaron dos calidades de magnesia (MgO) denominadas: S (sinterizada) y F (electrofundida). Los contenidos de los principales óxidos (expresados en % en peso) presentes en estas magnesias se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química, expresada en % en peso de óxidos, de los granos de magnesia sinterizada (S) y electrofundida (F).

Óxido	S	F
MgO	99,1	98,2
Al ₂ O ₃	<0,1	<0,06
Fe ₃ O ₂	<0,5	<0,6
CaO	<0,6	<1,1
SiO ₂	<0,02	<0,2
P ₂ O ₅	<0,05	<0,09

Con dichas calidades de magnesia se conformaron, siguiendo un procedimiento de diseño semejante al utilizado en la fabricación de productos refractarios comerciales, tres tipos de ladrillos: A (100% electrofundida), B (40% sinterizada + 60 % electrofundida) y C (100%

sinterizada). El contenido de MgO (90%), material carbonoso (8,2%), completando los ladrillos con antioxidantes y resina (1,8%), fue el mismo en las tres composiciones.

Las propiedades físicas (porosidad y densidad aparente) de los materiales evaluados en estado de recepción, se determinaron aplicando el método de Arquímedes, usando querosene como líquido de inmersión. Además, se evaluó la porosidad real o total de los ladrillos a partir de medidas de masa, empleando un recipiente de volumen calibrado (picnómetro).

Para el examen microestructural, se cortaron, embutieron y pulieron muestras de los tres ladrillos en estado de recepción. Para el análisis por microscopía óptica se utilizó un microscopio Carl Zeiss Axiotech (con analizador de imágenes KS300) mientras que para el estudio microestructural electrónico se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 200 con posibilidad de análisis dispersivo de energía (EDS). El análisis estructural de las muestras se completa con la identificación de las fases cristalinas, aplicando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), mediante el empleo de un difractómetro marca Philips X'Pert. Durante el ensayo se aplica un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. El registro de los difractogramas se realiza en el intervalo angular 2θ entre 10-80°, con un paso de 0,02°. La interpretación de los resultados se lleva a cabo con el software PANalytical - HighScore (versión 3.0b).

Las propiedades mecánicas se determinaron a partir de curvas tensión-deformación en compresión sobre probetas cilíndricas de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud (según protocolos internos). Se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica (Instron, modelo 8501) y la deformación de la probeta se determinó mediante un extensómetro axial capacitivo (Instron, $\pm 0,6 \mu\text{m}$). Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($T_{25^\circ\text{C}}$) y a 1400°C en atmósfera de argón, con una velocidad de desplazamiento de 0,1 mm/min hasta la rotura de la probeta.

Para evaluar la expansión térmica se utilizó un dilatómetro horizontal (Theta, Dilatronic II), con el cual se ensayaron muestras entre 15-20 mm de longitud inicial. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 5°C/min, en atmósfera de argón, hasta una temperatura de 1400°C.

3. RESULTADOS

3.1. Propiedades físicas y microestructura

Los valores de porosidades (aparente y total) de las tres muestras, en estado de recepción, se presentan en la Tabla 2. Cabe aclarar que la porosidad total (P_T) es considerada como la suma de la porosidad cerrada (P_C) y la porosidad abierta (P_A). En base a esto, la porosidad cerrada (P_C) se calcula a partir de la Ecuación (1).

$$P_C = P_T - P_A \quad (1)$$

Tabla 2. Valores de porosidad total, aparente y cerrada.

Muestra	Porosidad total (% V)	Porosidad aparente (% V)	Porosidad cerrada (% V)
A	7,1	3,2	3,9
B	9,2	6,1	3,1
C	13,4	5,4	8,0

En la Figura 1 (a, b y c) se presentan imágenes obtenidas con microscopía óptica (x 50) de las microestructuras de los tres ladrillos analizados. En las mismas se destacan los granos de magnesia sinterizada (MS) y electrofundida (MF), tanto en la fase de agregados (partículas > 500 μm) como en la matriz. En la matriz además se pueden observar partículas blancas brillantes que, de acuerdo con el análisis por EDS realizado (Figura 2), correspondería a la presencia de aluminio (Al) utilizado como antioxidante (marcadas como A). Por otro lado, con el análisis por SEM/EDS (Figura 3) se confirma la presencia de Si como otro tipo de antioxidante adicionado a los ladrillos. También, es posible visualizar la presencia de grafito en forma de hojuelas (flakes) de tonalidad gris (G) en la matriz.

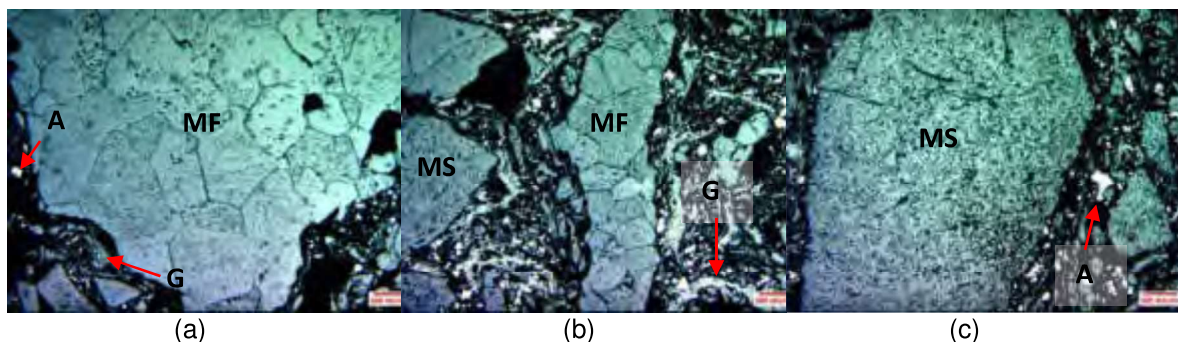


Figura 1. Microestructura de los ladrillos en estado de recepción: (a) ladrillo A, (b) ladrillo B y (c) ladrillo C.

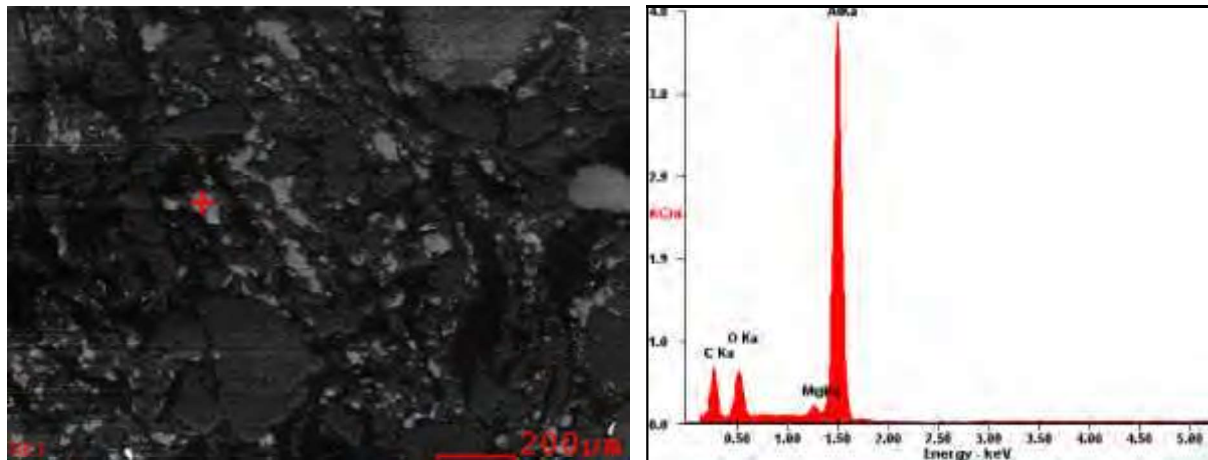


Figura 2. Análisis puntual con SEM/EDS de una partícula de aluminio.

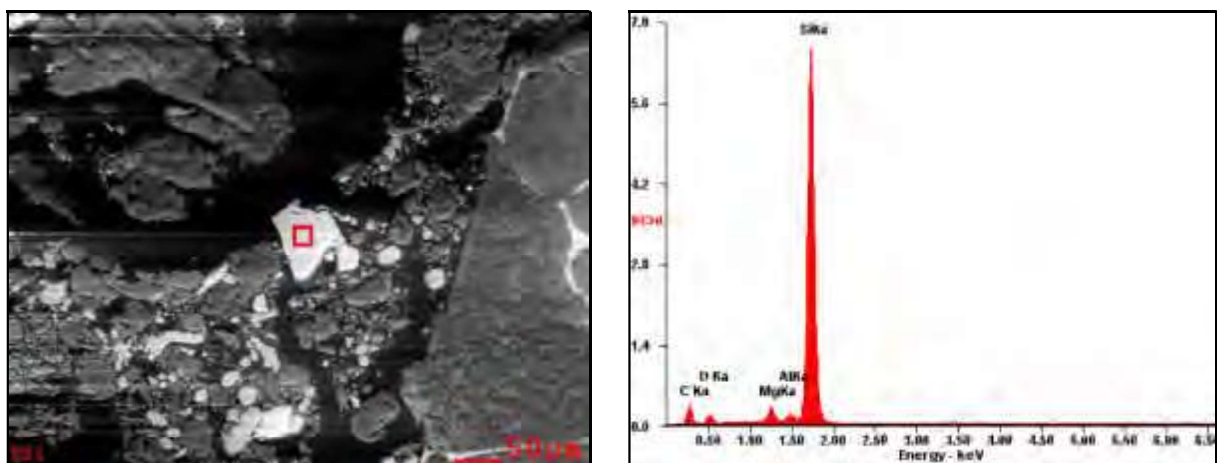


Figura 3. Análisis puntual con SEM/EDS de una partícula de silicio.

De acuerdo a la Tabla 1, las partículas de MgO sinterizadas presentan un menor nivel de impurezas que las partículas de MgO electrofundidas. Con los análisis puntuales realizados mediante EDS, fue posible estimar la relación CaO/SiO_2 (C/S) de las segundas fases presentes en los bordes de grano y puntos triples de las partículas de MgO electrofundidas. Se determinó el valor promedio de la relación C/S para los bordes de grano resultando ser 0,73 y para los puntos triples 0,82. Las impurezas (Fe_xO_y , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , etc) forman las llamadas segundas fases; como los silicatos, estas son responsables de la unión entre granos. La relación C/S determina el tipo de minerales que se pueden formar, con una relación $\text{C}/\text{S} > 2$ se obtienen fases más refractarias, como silicatos de dicálcico y tricálcico, entre los granos de MgO. Sin embargo, existen otras segundas fases que forman líquidos a bajas temperaturas como ser la merwinita ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), monticelita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), etc.

Los difractogramas determinados a partir del análisis por DRX, resultan ser muy similares para las tres muestras de ladrillos evaluadas. En la Figura 5 (a y b) se observan, a modo de ejemplo, los picos obtenidos para la muestra en estado de recepción y post ensayo de compresión a 1400°C del ladrillo C estudiado.

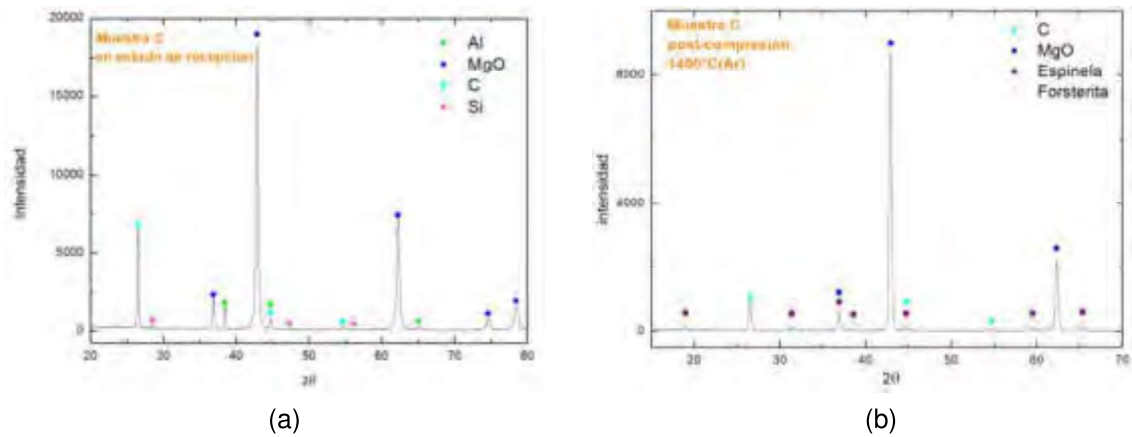


Figura 5. Difractogramas del ladrillo C: a) en estado de recepción y b) post-compresión a 1400°C.

3.2. Propiedades mecánicas y térmicas

En las Figuras 6, 7 y 8, se observan las curvas de tensión-deformación obtenidas para las tres muestras ensayadas a temperatura ambiente (25°C) y a 1400°C.

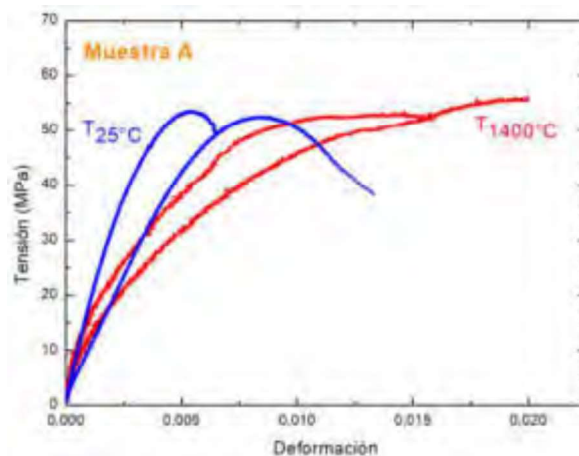


Figura 6. Curva de tensión-deformación en compresión del ladrillo A a 25°C y 1400 °C.

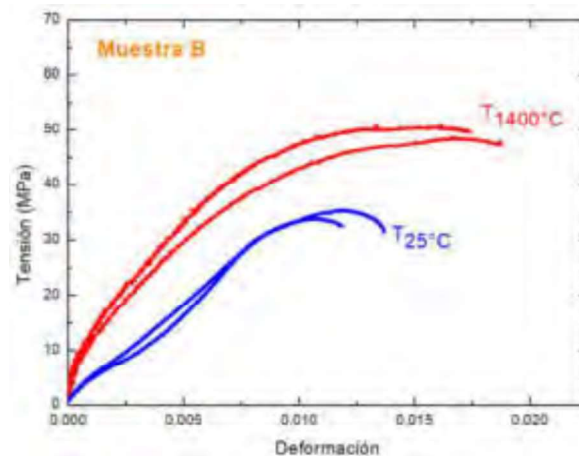


Figura 7. Curva de tensión-deformación en compresión del ladrillo B a 25°C y 1400 °C.

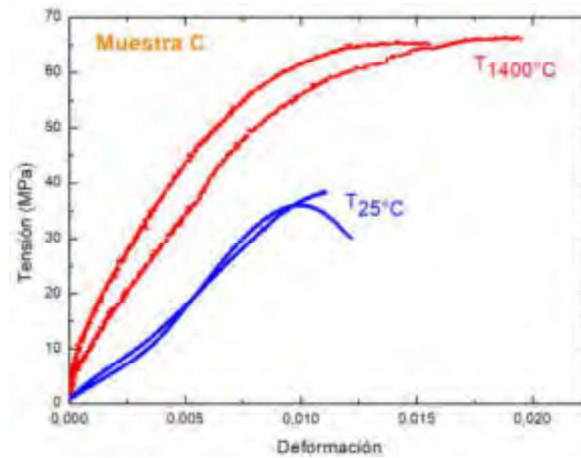


Figura 8. Curva de tensión-deformación en compresión del ladrillo C a 25°C y 1400 °C.

Por cada ladrillo, y en cada condición, se ensayaron dos probetas. A partir de las curvas obtenidas se determinaron los siguientes parámetros mecánicos:

- i. resistencia a la fractura (σ_F): tomada como el máximo valor de esfuerzo,
- ii. deformación de fractura (ϵ_F): valor de deformación corresponde a la condición de rotura,
- iii. módulo de Young ($E_{0,001}$): calculado como la pendiente de la recta secante a la curva trazada desde el origen a un punto de deformación 0,001 pre-establecido, y
- iv. energía de fractura (U_F): valor del área debajo de la curva tensión-deformación.

En la Tabla 3, se presentan los valores de los parámetros mecánicos medidos en ambas condiciones de ensayo.

Tabla 3. Valores de los parámetros mecánicos a 25°C y 1400°C.

Muestra	25°C - aire				1400°C - Ar			
	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	$E_{0,001}$ (GPa)	U_F (J/m ³)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	$E_{0,001}$ (GPa)	U_F (J/m ³)
A	52,9	0,99	14,4	0,38	54,1	1,79	14,1	0,74
B	34,5	1,28	5,1	0,28	49,5	1,81	12,3	0,68
C	37,1	1,16	3,9	0,24	65,6	1,76	13,6	0,85

En la Figura 9 se observan los resultados de los ensayos dilatométricos mientras que en la Tabla 4, se presentan los valores de dilatación ($\Delta l/l_0$) a 1400°C.

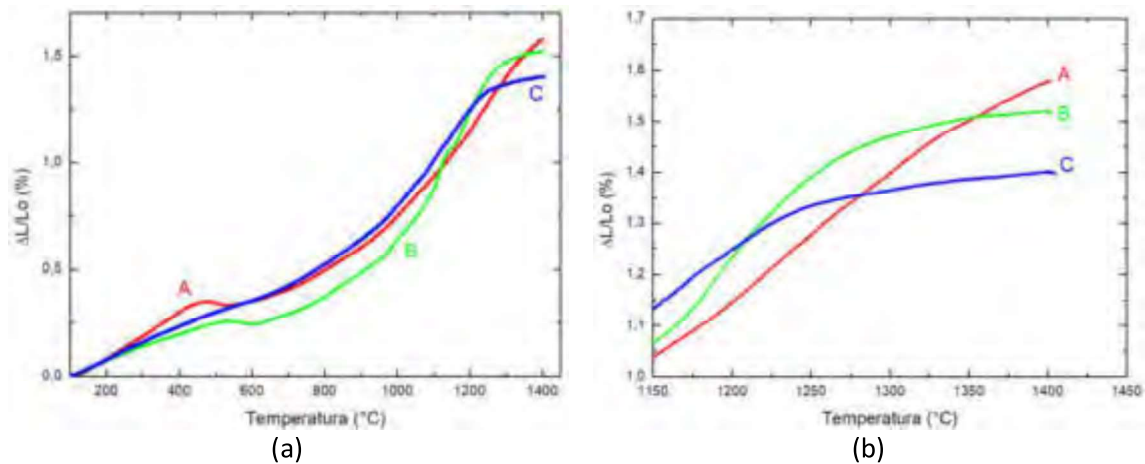


Figura 9. Curvas dilatométricas de las muestras A, B y C: (a) curva completa y (b) ampliación zona de alta temperatura.

Tabla 4. Valores de $\Delta l/l_0$ finales para las muestras estudiadas a 1400°C

Muestras	A	B	C
$\Delta l/l_0$	1,57	1,52	1,40

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Análisis estructural

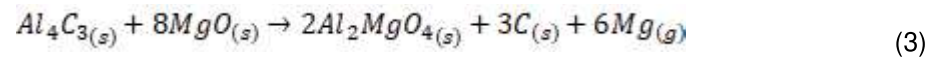
A partir de los resultados obtenidos del análisis microestructural y de los espectros de DRX sobre cada una de las muestras en estado de recepción, se puede confirmar la presencia de silicio (Si) aluminio (Al), grafito (C) y magnesia (MgO) como los componentes principales de todas las muestras.

Por otro lado, en base a los resultados obtenidos a partir de los ensayos de difracción de rayos X realizados sobre los ladrillos post-ensayo de compresión (a 1400°C), se determina la presencia de magnesia y grafito, pero no se logra identificar ni silicio ni aluminio. Sin embargo, es posible confirmar la presencia de espinela (Al_2MgO_4) y forsterita (Mg_2SiO_4) en dichas muestras.

La espinela puede formarse en este tipo de ladrillos por varios mecanismos de reacción, dependiendo de la atmósfera con la que estén en contacto [6-9]. El aluminio (en estado líquido o gaseoso) por encima de los 700°C, inicialmente reacciona con el C para formar Al_4C_3 según la Ecuación (2):



Generalmente, la formación y evolución del carburo ocurre entre los 700°C y 1000°C; a partir de esta temperatura se favorece la formación de óxidos y espinela ($MgAl_2O_4$). En atmósfera reductora (como es el caso de los ensayos de post-compresión), se sugiere el mecanismo de la Ecuación (3) para la formación de espinela:



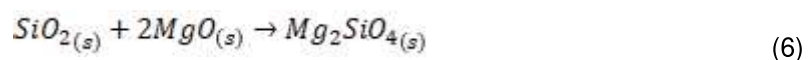
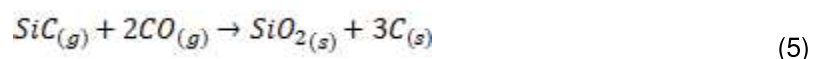
En los resultados obtenidos a partir de los DRX no pudo constatarse la presencia de Al_4C_3 , ni tampoco de Al_2O_3 como posibles intermediarios entre la fusión del aluminio y la formación de la espinela. El mecanismo de la Ecuación (3) explicaría la ausencia del carburo de aluminio en las muestras (post-ensayo de compresión a 1400°C).

Por otro lado, la formación de la fase espinela es deseable no solo para evitar la oxidación del carbono (formándose en los poros y previniendo el ingreso de oxígeno a la muestra) y mejorar la resistencia a la corrosión y choque térmico [2,5], sino también porque puede aumentar la resistencia mecánica de los materiales refractarios.

Por otro lado, la ausencia de silicio en las muestras post-ensayo de compresión (a 1400°C), podría deberse a la formación de SiC y forsterita (Mg_2SiO_4) [2,6,8,10]. Al igual que la espinela, la forsterita puede formarse por varios mecanismos de reacción, dependiendo de la atmósfera con la que estén en contacto. A 1200°C, antes de que la atmósfera difunda dentro de la muestra, el Si inicialmente reacciona con el C y forma SiC, según la Ecuación (4).



El silicio sólido (Si) en presencia de CO (proveniente de la oxidación directa del carbono de la muestra) forma SiO_2 y retiene al C en la muestra, de acuerdo con la Ecuación (5). La formación de forsterita (Mg_2SiO_4) es posible a partir de la reacción correspondiente a la Ecuación (6), donde, el óxido de silicio reacciona con el MgO.



En los resultados obtenidos a partir de los DRX no pudo constatarse la presencia de SiC ni de SiO_2 como posibles intermediarios en la formación de la forsterita. El mecanismo de la Ecuación (5) y (6) explicaría las ausencias del SiC y SiO_2 en las muestras post-ensayo de compresión a 1400°C.

La adición de Si como antioxidante tiene un efecto positivo en la resistencia a la oxidación y a la corrosión de los materiales refractarios MgO-C debido a la formación de la fase Mg_2SiO_4 . Esta fase, gracias a su expansión volumétrica, provoca la formación de una capa con menor

porosidad en la superficie del material, evitando la difusión del oxígeno y de la escoria hacia su interior [6].

La presencia de ambas fases, espinela y forsterita, que se obtienen a partir de óxidos y carburos previamente formados, otorgan mayor resistencia al material producto de la formación de nuevos enlaces que consolidan la estructura.

4.2 Propiedades físicas, mecánicas y térmicas

Los resultados de los ensayos para determinar la densidad y porosidad de las diferentes muestras, informan que el ladrillo C (constituido por 100% de magnesia sinterizada) presenta la mayor porosidad total, mientras que el ladrillo A es la muestra menos porosa (constituido por 100% de magnesia electrofundida). El comportamiento elástico de estos materiales está influenciado por el nivel de porosidad de los materiales, según los parámetros mecánicos obtenidos, Tabla 3, que los mayores valores de porosidad total (PT) de los ladrillos ensayados a temperatura ambiente están relacionados con los menores valores de módulo elástico ($E_{0,001}$) y también con los menores valores de energía de fractura (UF).

Contemplando que la porosidad varía con la temperatura, podría esperarse que el aumento del módulo elástico a elevada temperatura en las muestras C y B (incremento del 249% y 141% respectivamente) se deba a una disminución de la porosidad ocasionada por la sinterización de los ladrillos o por la formación de nuevas fases durante los tratamientos térmicos, que pueden generar cambios significativos en los valores del módulo de elasticidad. Cabe destacar que el módulo elástico de la muestra A no presenta variación alguna.

En las curvas tensión-deformación (Figuras 6, 7 y 8) es posible visualizar un comportamiento cuasi frágil cuando, para pequeñas deformaciones, las curvas son prácticamente lineales y luego se apartan de la linealidad hasta alcanzar la máxima carga (a partir de la cual se determina la resistencia a la fractura). Desde la máxima tensión (σ_F) hasta la rotura de la muestra, se observa una caída de la tensión al incrementar la deformación, a esto se lo llama "ablandamiento" del material. Podemos observar que la muestra A es la que presenta un mayor incremento de elongación (ϵ_F) en caliente ($\approx 81\%$); lo cual podría deberse a la formación de fases líquidas en los bordes de grano que aportan plasticidad cuando se encuentran a altas temperaturas. La relación C/S medida es menor a 2 tanto en bordes de granos como en puntos triples, indicando que estas fases no son refractarias, por lo que tendremos a la temperatura de ensayo, líquido entre los granos de la magnesia electrofundida, generando ablandamiento o plasticidad entre los mismos.

En los tres materiales estudiados, el comportamiento mecánico (expresado por todos los parámetros mecánicos medidos) mejora en condiciones de ensayo a alta temperatura. Comparando los parámetros mecánicos obtenidos a 1400°C con aquellos obtenidos a

temperatura ambiente, se observa que σ_F aumenta un 2,2 % para la muestra A, 43 % para B y 77 % para C; mientras que U_F presenta incrementos del 95 % en A, 143 % en B y 254 % en C. Estos cambios en el comportamiento mecánico se deben a la formación de nuevas fases a elevadas temperaturas debido a la adición de antioxidantes. En el caso del Al, la formación de Al_4C_3 (700 – 1000°C) y de $MgAl_2O_4$ ($\geq 1000^\circ C$) [4,5,6,8,9], aporta cohesión a la estructura, esto se debe a la morfología de estas fases en la matriz y además a que producen en algunos casos densificación (por la propia reacción o porque se forman fases dentro de los poros), que cierran fisuras y contribuyen al desarrollo de mecanismos de refuerzo [7].

Se destaca que los porcentajes de las mejoras en las propiedades mecánicas, se incrementan cuando la proporción de magnesia sinterizada presente en los ladrillos ($A < B < C$) es mayor.

Finalmente, el comportamiento térmico evaluado por medio de los ensayos dilatométricos, muestra que se produce una mayor densificación en las muestras B y C. Debido a que la matriz es la misma en los tres ladrillos, se estima que las mejoras en las propiedades mecánicas (σ_F y U_F) de los ladrillos B y C, estaría asociada a una mayor densificación/sinterización de los granos de MgO sinterizados respecto de los granos de MgO electrofundidos que constituyen la muestra A.

5. CONCLUSIONES

En todas las muestras ensayadas a temperatura ambiente, se asoció el aumento en los valores de la porosidad total con la disminución en los valores del módulo de elasticidad ($E_{0,001}$) y de la energía de fractura (U_F).

En los tres ladrillos de MgO-C estudiados, el comportamiento mecánico mejora en condiciones de ensayo en alta temperatura. Además, el grado o porcentaje de las mejoras en las propiedades mecánicas (σ_F , ϵ_F y U_F) se incrementan cuando la proporción de magnesia sinterizada presente en el ladrillo es mayor. Este incremento de las propiedades mecánicas a alta temperatura estaría asociado a (i) una mayor densificación/sinterización de los granos de MgO sinterizados respecto de los granos de MgO electrofundidos y (ii) la formación de espinela ($MgAl_2O_4$) y forsterita (Mg_2SiO_4) a altas temperaturas, a partir de la presencia de partículas antioxidantes (aluminio y silicio).

Se destaca así, en este trabajo, que el uso de MgO de menor calidad estructural (sinterizada) puede entregar muy buenos resultados de resistencia mecánica a $1400^\circ C$, incluso superando, como en el caso de la resistencia a la fractura y de la energía de fractura, a los que contienen MgO de mayor calidad estructural (electrofundidas).

6. REFERENCIAS

- [1] 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", *Ceramics International*, Volume 42, Issue 16, 18484-18494, December 2016.
- [2] Bavand-Vandchali M., Golestani-Fard F., Sarpoolaky H., Rezaie H.R., Aneziris C.G., "The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 28, Issue 3, 563-569, 2008.
- [3] Benavidez E., Lagorio Y., Brandaleze E., Musante I., Galliano P., Gass S., Tomba Martinez A. G., "Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks", *Revista Matéria*, Volume 20, N°3, 571-579, 2015.
- [4] Zhang S., Marriott N.J., Lee W.E, "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, 1037-1047, 2001.
- [5] Luz A.P., Souza T.M., Pagliosa C., Brito M.A.M., Pandolfelli V.C., "In situ hot elastic modulus evolution of MgO-C refractories containing Al, Si or Al-Mg antioxidants", *Ceramics International*, Volume 42, 9836-9843, 2016.
- [6] Zhu T.B., Li Y.W., Sang S.B., Jin S.L, "The influence of Al and Si additives on the microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO-C refractories", *Journal Of Ceramic Science and Technology*, 07, 127-134, 2016.
- [7] Heidari Bagherabadi M., Naghizadeh R., Rezaie H. R., Fallah Vostakola M., "The effects of aluminum and aluminum borate addition on the properties of MgO-C refractories", *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2018,
- [8] Baudin C., Alvarez C., Moore R.E, "Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories: I, Effects on Texture and High-Temperature Mechanical Properties", *Journal American Ceramic Society*, Volume 12, Issue 82, 3529-3538, 1999.
- [9] Baudin C., Alvarez C., Moore R.E, "Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories: II, Effects of Aluminum and Graphite Contents in Generic Products", *Journal American Ceramic Society*, Volume 12, Issue 82, 3539-3548, 1999.
- [10] Liu H., Meng F., Li Q., Huang Z., Fang M., Liu Y., Wu X., "Phase behavior analysis of MgO-C refractory at high temperature: Influence of Si powder additives", *Ceramics International*, Volume 41, Issue 3, Part B, 5186-5190, April 2015.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al INTEMA - Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales división Cerámicos por la realización de los ensayos mecánicos de compresión y al IFIR – Instituto de Física de Rosario por los ensayos de DRX realizados.