

SÍNTESIS DE $MgAl_2O_4$ A BAJA TEMPERATURA CON ADICIONES DE $CaCO_3$

JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB*, ANA MARÍA ARATO TOVAR*, MOISÉS HINOJOSA RIVERA*



Desde que se apreciaron las aplicaciones potenciales de la espinela, muchos procesos han sido propuestos para producir este material. Los métodos van desde el uso de varios aditivos, diferentes temperaturas, hasta procesamiento mediante microondas.¹ En la mayoría de las propuestas, la idea ha sido relacionada con disminuir la cantidad de energía que se requiere, ya sea reduciendo la temperatura o el tiempo de procesamiento y contar aun con un producto con las propiedades adecuadas. El propósito de este trabajo es presentar los resultados de las pruebas llevadas a cabo en mezclas de $MgO-Al_2O_3$ utilizando Ca como un agente promotor de la formación de espinela. Ca fue agregado como $CaCO_3$ y MgO como $MgCO_3$. En algunos casos el Ca fue agregado como CaO obtenido a partir de $CaCO_3$.

La espinela $MgAl_2O_4$

La espinela es un mineral (densidad 3.57gr/cm^3) que puede ser encontrado en pequeños depósitos. Se forma por reacción en estado sólido entre óxido de magnesio (MgO) y óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual produce $MgAl_2O_4$. Es representativo de muchos compuestos, la mayoría forma soluciones sólidas iso-

morfos en las cuales A y B pueden formar AB_2O_4 . Dos cristales sencillos de MgO y Al_2O_3 que están en contacto a través de uno de sus planos reaccionan para formar una capa de espinela en la interfase después de un tratamiento térmico adecuado. La fase de espinela se produce por difusión de Al^{3+} hacia el MgO y Mg^{2+} hacia el Al_2O_3 ,² formando una capa de un espesor que sigue una ley de crecimiento parabólico.

Este sistema no forma ninguna fase líquida con MgO ni Al_2O_3 a temperaturas debajo de 1900°C ,^{3,4,5} de manera que se trata de un refractario. Aunque ha habido muchísimos resultados experimentales que permitieron construir un diagrama, se hace notar la falta de datos termodinámicos^{6,7} reportados para este sistema, Hallstedt⁶ presentó un diagrama calculado (figura 1) que está en buen acuerdo con datos reportados por otras fuentes. Los valores que se utilizan en la industria son ligeramente diferentes de aquellos que se presentan en la figura 1. El punto de fusión congruente del sistema $MgO-Al_2O_3$ es 2035°C (en lugar de 2105°C) y los eutécticos son 2030°C y 1925°C (en lugar de 1996°C y 1994°C en la figura 1).³

A pesar de estas diferencias hay una gran área de solución sólida de Al_2O_3 y espinela con un máximo de 85% molar de Al_2O_3 y una solución sólida limitada de MgO y espinela con hasta 62% molar de Al_2O_3 .

□ El presente artículo está basado en la investigación «Síntesis de $MgAl_2O_4$ a baja temperatura con adiciones de $CaCO_3$ », galardonado con el Premio de Investigación UANL 2003 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2004.

*Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León. Apartado Postal 076 F, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450

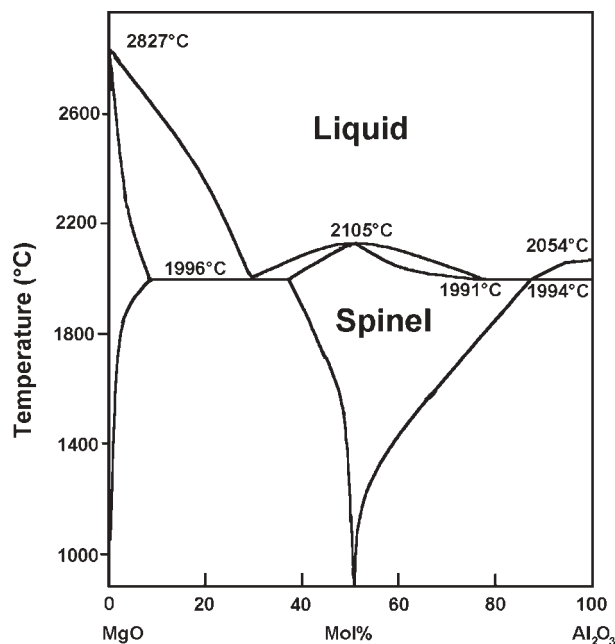


Fig. 1. Diagrama de equilibrio del sistema $MgO - Al_2O_3$.⁶

La espinela ($MgAl_2O_4$) tiene una estructura cristalina que muestra semejanzas y diferencias con la magnesia (MgO) y la alúmina (Al_2O_3). El MgO y el $MgAl_2O_4$ tienen arreglos cúbicos compactos de iones de oxígeno en contraste con el Al_2O_3 que tiene un arreglo compacto de oxígeno hexagonal. Los iones de Al^{+3} ocupan sitios octaédricos en el Al_2O_3 y la espinela, mientras que los iones Mg^{+2} son octaédricos en el MgO , pero tetraédricos en el $MgAl_2O_4$.

La familia de los compuestos de espinela es amplia porque A y B podrían ser diferentes cationes con valencia y radio iónico similar, tal como el Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} . Como ejemplos se tienen: la cromita, $FeCr_2O_4$; la magnesioferrita, $MgFe_2O_4$; la franklinita, $ZnFe_2O_4$; la magnetita, Fe_3O_4 y la hercinita $FeAl_2O_4$.

Aditivos para producir espinela

Las propiedades finales de un material que ha sido producido utilizando un aditivo para disminuir la temperatura de procesamiento son diferentes que aquellos en los que no hay ningún aditivo presente. Sin embargo, en algunos casos, la temperatura de procesamiento sin aditivos es muy alta y se requieren dispositivos que demandan mucha energía, de manera que hornos de arco eléctrico o los aditivos en sí son las únicas opciones. Por esta razón ha ha-

bido investigación seria durante décadas sobre estos aspectos. Esto puede ser ejemplificado con los resultados reportados por Noguchi⁸ en pruebas desarrolladas con diferentes aditivos en cantidades similares (0.01, 0.03 y 0.05%) a las que se utilizan en este trabajo, calentando una muestra equimolar a $1530^\circ C$. Él encontró que los aditivos con litio, boro, titanio y vanadio fueron los más efectivos, mientras que el calcio y el bario no fueron tan buenos. Navias⁹ describió la preparación de algunas espinelas obtenidas a temperaturas entre $1500^\circ C$ y $1900^\circ C$ mediante calentamiento de una varita de alúmina y magnesia bajo una atmósfera de hidrógeno, el magnesio difundió dentro de la varita y produjo espinela. Carter¹⁰ propuso que la formación de espinela en estado sólido tiene lugar por contradifusión de Mg^{2+} y Al^{3+} hacia una red de oxígeno. Esta explicación se presenta frecuentemente como el mecanismo para producir espinela mediante reacción en estado sólido.¹¹

Baker y Lindsay¹² desarrollaron un método económico para la producción de polvo de espinela, grado refractario, a partir de $Al(OH)_3$ con $Mg(OH)_2$ utilizando 1.5% en peso de $AlF_3 \cdot xH_2O$ como mineralizador que fue agregado para incrementar la conversión a espinela. Las temperaturas fueron de $900^\circ C$ a $1400^\circ C$ por dos horas en un horno eléctrico. Un producto es la espinela en sí y el otro es HF gaseoso que no contamina al producto. Bailey y Ruseel¹³ obtuvieron polvo de espinela a partir de $MgCO_3$ y Al_2O_3 mediante calcinado durante tres horas a $1000^\circ C$, $1050^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$ y $1200^\circ C$ con producción de 21, 37, 53, 68 y 77% en peso aproximadamente.

Recientemente se estudió el efecto de agregar hierro a la mezcla de $MgO-Al_2O_3$ ¹⁴ a dos temperaturas, $1400^\circ C$ y $2000^\circ C$. Se encontró que el aditivo promueve la formación de una espinela ordenada cuando se presenta en cantidades de hasta 8% molar a $1400^\circ C$ y 15% molar a $2000^\circ C$.

En los métodos explicados la espinela sinterizada se ha obtenido a temperaturas alrededor de $1650^\circ C$ a $1800^\circ C$, o aun mayores en los casos de electrofusión. Varios aditivos han sido utilizados para disminuir esta temperatura. Probablemente el calcio no ha sido reportado como el mejor aditivo porque podría formar $CaAl_2O_4$, el cual es un compuesto de bajo punto de fusión y que podría desalentar su uso como refractario. A pesar de esta situación, la efectividad del calcio (como carbonato) a bajas temperaturas se considera en este trabajo solamen-

te para la producción de espinela. Por esta razón en este trabajo se propuso utilizar CaCO_3 para incrementar la producción de espinela a 1400°C .

Detalles experimentales

Los experimentos fueron llevados a cabo preparando primeramente las mezclas de los materiales reactivos que serán descritos posteriormente como muestras.

Los materiales empleados son polvos grado reactivo de MgCO_3 , CaCO_3 y Al_2O_3 (tablas I, II y III). El tamaño de partícula del MgCO_3 y CaCO_3 fue $20\mu\text{m}$, mientras que se utilizaron dos tamaños de partícula de Al_2O_3 ($50\mu\text{m}$ y $0.3\mu\text{m}$).

Los reactivos fueron secados antes de ser pesados, luego fueron mezclados muy bien en una relación molar de 1:1 molar de MgCO_3 (referido a MgO) y Al_2O_3 , con una cantidad variable de CaCO_3 .

Tabla I. Análisis químico del MgCO_3

Componente	% en peso
$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.92
Calcio (Ca)	0.005
Cloruros (Cl)	0.0008
Metales pesados (Pb)	0.001
Precipitados insolubles en HCl y NH_4OH	0.005
Hierro (Fe)	0.001
Nitrato (NO_2)	0.002
Sales solubles	0.06
Sulfato y sulfito (SO_4)	0.003

Tabla II. Análisis químico del Al_2O_3

Componente	% en peso
Al_2O_3	99.3522
Alcalis y tierras raras	0.26
Cloruros (Cl)	0.002
Metales pesados	0.0004
Hierro (Fe)	0.001
Pérdidas por ignición	0.2
Silicatos (SiO_3)	0.02
Sulfatos (SO_4)	0.014
Solubles en agua	0.15

Cada una de las mezclas preparadas fue prensada con un dado a siete toneladas por cinco minutos para hacer tabletas de 3.7 cm de diámetro y 0.6 cm de altura. Cada una de estas tabletas fueron colocadas en un crisol de porcelana y puestas dentro del horno por cinco, seis, doce, 16 y 17 horas a 1400°C .

Las condiciones específicas están dadas y se presentan en la siguiente sección junto con los resultados obtenidos. Los experimentos fueron llevados a cabo en un horno eléctrico (de resistencia eléctrica) que permitió tener temperatura homogénea. La temperatura fue medida por medio de un termopar Platino/Platino-Rodio (Tipo R; 13%) colocado dentro de la cavidad del horno.

Tabla III. Análisis químico de CaCO_3

Componente	% en peso
CaCO_3	99.7
Insolubles en HCl diluido	0.01
Cloruros (Cl)	0.0006
Amonia (NH_4)	0.002
Bario (Ba)	0.002
Hierro (Fe)	0.001
Potasio (K)	0.0005
Estroncio (Sr)	0.007
Fluoruros (F)	0.007
Substancias oxidantes (NO_3)	0.003
Precipitados de hidróxido de amonio	0.004
Metales pesados (Pb)	0.0004
Magnesio (Mg)	0.002
Sodio (Na)	0.005
Sulfatos (SO_4)	0.01

La densidad fue determinada siguiendo el estándar ASTM C-357 85, el cual consiste en moler el material a mallas 4 y 10 y remover los finos con aire. Este material (75 gr) se coloca luego en agua hirviendo durante diez minutos, y posteriormente se coloca en agua destilada para medir el desplazamiento.

Resultados y discusión

Densidad

Los resultados de las pruebas efectuadas con alúmi-

na ($50\mu m$) se muestran en la tabla IV, incluyendo las condiciones experimentales. La densidad final se reporta únicamente para las muestras que no exhibieron polvo suelto. La figura 2 muestra que después de seis horas, la densidad final depende únicamente de la cantidad de $CaCO_3$ agregada.

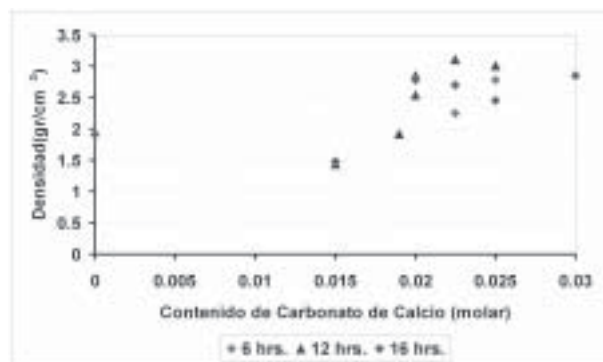


Fig. 2. Densidad final como función del contenido de $CaCO_3$ (molar) en mezclas equimolares Al_2O_3 - $MgCO_3$.

Notese cómo la densidad es más sensible al $CaCO_3$ agregado 0.015 y 0.02, y luego los valores alcanzados se mantienen dentro del mismo rango, el cual es de $3\text{gr}/\text{cm}^3$ (densidad teórica es 3.57, pero la meta es de 3.25) con adiciones entre 0.02 y 0.03 molar.

Esta cantidad es más bien grande, así el Ca es más un componente en el sistema que un aditivo.

Basados en el papel que la Al_2O_3 juega en la formación de espinela,¹⁵ se decidió utilizar alúmina con un tamaño de partícula de $0.3\mu m$ y llevar a cabo pruebas adicionales con 0.02 moles de $CaCO_3$, el cual corresponde al límite de sensibilidad ya explicado para dos casos extremos en tiempo (cinco y 17 horas).

Aunque los valores de densidad alcanzados no son espectaculares en sí (tabla V) debe apreciarse que las muestras 2, 7 y 11 con la misma composición no se sinterizaron en seis horas, se parecen más a los que se obtienen después de 16 horas.

Estos resultados demuestran la importancia del tamaño de partícula, y cómo la reactividad de la mezcla se puede mejorar mediante el calcinado de los carbonatos, porque una vez que el CO_2 deja a las partículas quedan porosas y durante el mezclado se colapsan en polvo aun más fino. Con esta idea se modificaron los dos casos extremos que ya fueron explicados dando los resultados de la tabla VI.

Tabla IV. Experimentos con $CaCO_3$ como aditivo

Mezcla	Composición (molar)			Tiempo Horas	Densidad g/cm^3
	Al_2O_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$		
1	0.05	0.05	0.015	6	-
2	0.05	0.05	0.02	6	-
3	0.05	0.05	0.015	12	1.445
4	0.05	0.05	0.02	12	2.544
5	0.05	0.05	0.015	16	1.483
6	0.05	0.05	0.175	16	1.909
7	0.05	0.05	0.02	16	2.777
8	0.05	0.05	0.0225	16	2.7023
9	0.05	0.05	0.025	16	2.452
10	0.05	0.05	0.03	16	2.8533
11	0.05	0.05	0.019	6	-
12	0.05	0.05	0.019	12	1.9178
13	0.05	0.05	0.02	12	2.8508
14	0.05	0.05	0.0225	6	2.25
15	0.05	0.05	0.0225	12	3.115
16	0.05	0.05	0.025	6	2.776
17	0.05	0.05	0.025	12	3.011

Tabla V. Experimentos con alúmina $0.3\mu m$

Mez	Composición (molar)			Tie (Hrs)	Den. gr/cm^3
	Al_2O_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$		
18	0.05	0.05	0.02	5	2.58
19	0.05	0.05	0.02	17	2.82

Se observa que, cuando se utilizaron ambos carbonatos calcinados, la densidad se incrementó considerablemente, el caso más notorio es el valor obtenido después de tan sólo cinco horas.

Estos resultados están en buen acuerdo con la literatura que sugiere que la superficie para difusión se incrementa al disminuir el tamaño de partícula cuando se calcinan los carbonatos. West¹¹ propuso que la disociación de $MgCO_3$ a temperaturas entre 600°C y 900°C produce finos de MgO con gran superficie. Es decir, a favor de la sinterización. Sin

Tabla VI. Experimentos con alúmina 0.3 μ m y con carbonatos calcinados.

Mezcla	Composición (molar)			Tie Hrs	Den gr/cm ³
	Al ₂ O ₃	MgCO ₃	CaCO ₃		
20 MgCO ₃ calcinado a 900°C durante una hora.	0.05	0.05	0.02	5	2.98
21 MgCO ₃ y CaCO ₃ calcinados a 900°C durante una hora.	0.05	0.05	0.02	17	3.19

embargo, el calentamiento rápido produce una alta disociación que se puede traducir en partículas menos reactivas porque se rompen al salir el gas (CO₂). Así, calcinado ligeramente arriba de la temperatura de disociación produce polvos finos, en cambio, al llegar a la temperatura de disociación se producen aglomerados y partículas gruesas. Investigaciones separadas han mostrado que las partículas obtenidas por este medio podrían ser tan pequeñas como 1 $\frac{1}{4}$ μ m y estas pruebas fueron de hecho llevadas a cabo con MgO y CaO, en lugar de MgCO₃ y CaCO₃.

Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las figuras 3 y 4 corresponden a una muestra obtenida a partir de la mezcla 21. La alúmina utilizada fue de 0.3 $\frac{1}{4}$ μ m (La figura 4 muestra esa escala), y los carbonatos fueron de alrededor de 20 $\frac{1}{4}$ μ m. Sin embargo, no aparecen granos grandes y la mayoría de las partículas están alrededor de 1-2 $\frac{1}{4}$ μ m, lo que fortalece el argumento relacionado con la producción de partículas finas que se acaba de describir y que puede ser soportada por espectroscopia de rayos X (EDX), la cual muestra que estas zonas contienen solamente Al, Mg y O, por lo que se puede suponer que se trata de espinela.

Otro aspecto importante es que la espinela aparece en los granos, a veces aislada y a veces sobre una matriz de compuestos de calcio y aluminio, que podría ser aluminato de calcio (CaAl₂O₄) o mayelita

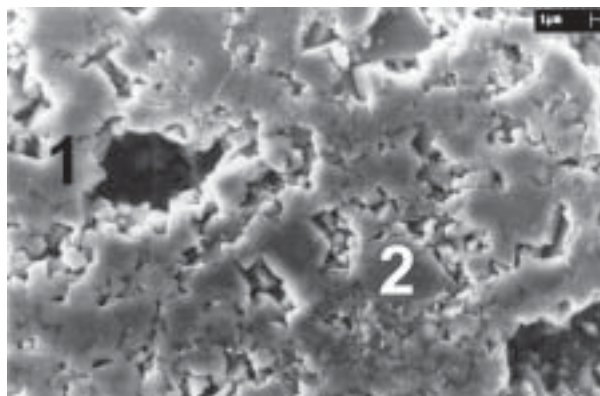


Fig. 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra obtenida de la mezcla 21. Los granos claros (1) y oscuros (2) están formados de espinela (MgAl₂O₄).

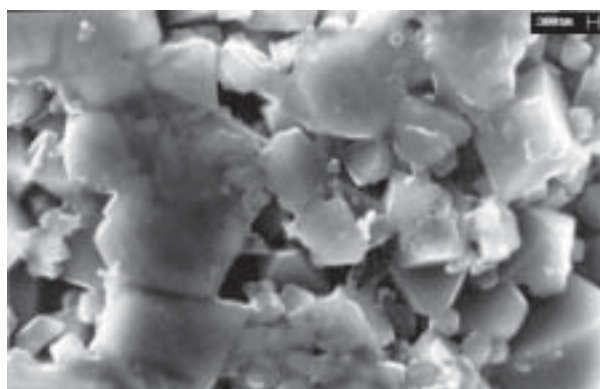


Fig. 4. Vista cercana de la imagen mostrada en la figura 3.

(Ca₁₂Al₁₄O₃₃), sin embargo, el análisis semicuantitativo llevado a cabo mediante EDX sugiere que el calcio está presente como CaAl₂O₄. El hecho de que se tenga el espinel separado de los compuestos de calcio y aluminio permite suponer que podría existir un método para concentrar la espinela. Sin embargo, el punto que se estudia aquí es probar que la espinela puede ser producida utilizando estos aditivos siguiendo este método

Difracción de rayos X

La espectrometría de rayos X presenta los elementos químicos que están presentes en una fase dada sin determinar específicamente el compuesto. Por esta razón las muestras fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos X para conocer el compuesto que estaba presente en cada una de ellas. Las fases que se forman serán ciertamente más que espinela MgAl₂O₄, debido a que el carbonato de calcio estaba presente en cantidades importantes. Entre los cin-

co tipos de espinela más importantes (tabla VII) que contiene el banco de datos ICDD,¹⁶ los más comunes son los denominados 21-1152 y 5-0672.

El primero se supone que está formado a alta temperatura, de hecho, el estándar fue producido en un horno de arco eléctrico, y el exceso de MgO fue removido con HCl caliente. En cambio, el segundo fue producido mediante reacción en estado sólido. Entonces es razonable suponer que el 5-0672 se obtendría si la reacción tuviera lugar en estado sólido. Sin embargo, la espinela que se obtiene más comúnmente es la 21-1152 aun a temperaturas tan bajas como $1200^\circ C$.¹⁷

El patrón de difracción de rayos X (figura 5) muestra la presencia de otras especies que, en términos de refractoriedad, no son adecuadas. La importancia de este hecho radica en que el calcio no afecta el tipo de espinel producido como lo hace el hierro,¹⁵ lo que quiere decir que la espinela obtenida es, al menos desde el punto de vista estructural, el mismo que se produce por otros medios. Estos compuestos son el aluminato de calcio ($CaAl_2O_4$) y la mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). La altura relativa de los picos de cada compuesto para las muestras 7, 8 y 9

es una evidencia de que la variación de la cantidad de mayenita es función del carbonato de calcio, la cantidad de mayenita se incrementa conforme se incrementa la cantidad de carbonato de calcio. Sin embargo, en el caso de la alúmina de $0.3\frac{1}{4}m$ y los carbonatos calcinados, la mayenita fue sustituida por $CaAl_2O_4$ (confirmando la suposición derivada del análisis mediante EDX) conforme la cantidad de $CaCO_3$ fue incrementada (figura 6). La presencia de MgO libre sugiere que el calcio, o para ser más precisos, el CaO , obtenido a partir del carbonato, es más reactivo que el magnesio, aun cuando éste proviene del calcinado de $MgCO_3$. Pruebas testigo corridas sin aditivo fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones y ninguna de ellas mostró una cantidad significativa de espinela después de seis horas de procesamiento.

Conclusiones

El uso de $CaCO_3$ mejora la densidad, aun cuando otros compuestos de calcio son menos densos, tales como la mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) con una densidad

Tabla VII. Parámetros de red de la espinela $MgAl_2O_4$ ¹⁶

ICDD	Red	2θ	Intensidad relativa del pico(%)	h k l
2-1086	8.086	19.195	80	111
		37.280	100	311
		60.024	80	511
		65.701	100	440
5-0672	8.080	18.988	4	111
		36.867	100	311
		44.808	58	400
		65.236	58	440
3-0901	8.070	18.947	50	111
		36.962	100	311
		44.832	80	400
		65.185	100	440
1-1154	8.030	19.279	60	111
		36.962	100	311
		45.067	80	400
		65.701	90	440
21-1152	8.0831	19.028	35	111
		36.649	100	311
		44.832	65	400
		65.185	55	440

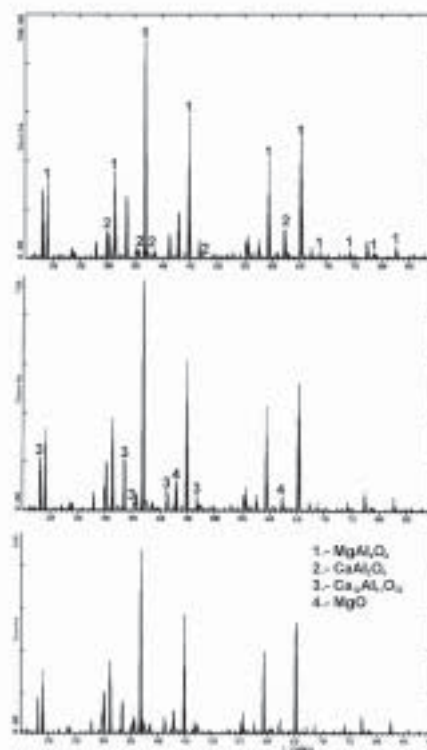


Fig. 5. Patrón de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a partir de las mezclas 7 (abajo), 8 (en medio), y 9 (arriba).

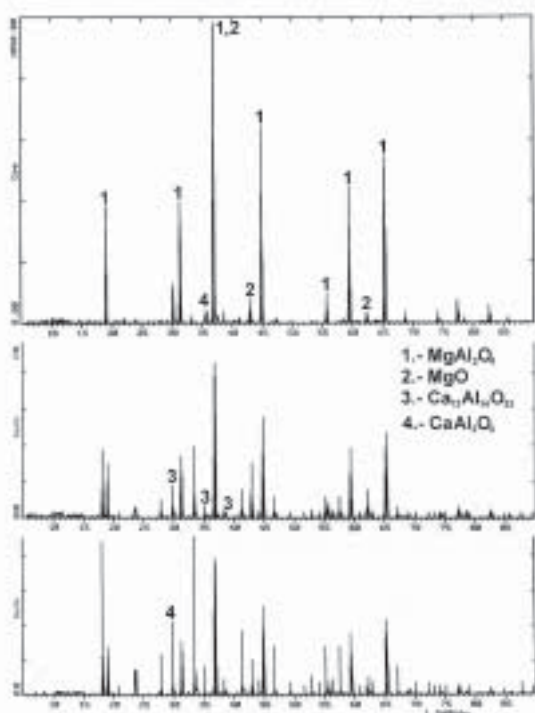


Fig. 6. Patrón de difracción de rayos X de las muestras obtenidas de la mezcla 19 (abajo), 20 (en medio) y 21 (arriba).

de 2.85 gr/cm^3 . El tipo de espinela es el mismo que se obtiene mediante otros procesos, tales como las microondas y el horno de arco eléctrico. Es bastante notable la comparación entre las muestras con aditivo donde la espinela fue producida en solamente cinco horas y las muestras testigo no presentaron espinela después de seis horas. El tamaño de partícula es también muy importante, como se puede apreciar en las pruebas con alúmina de $0.3 \mu\text{m}$. La discusión con respecto a la reactividad de los carbonatos calcinados se puede soportar tanto en el tamaño final de las partículas, aproximadamente $1-2 \mu\text{m}$, como por la presencia de aluminato de calcio (CaAl_2O_4) que es un compuesto más ordenado que la mayenita. De hecho, el tamaño de las partículas, o más bien de las partículas porosas que se forman durante el calcinado y el proceso de compactación en conjunto, producen partículas más finas que las que les dieron origen.

La presencia de compuestos de calcio de bajo punto de fusión en el producto hace que se pueda dudar de su refractoriedad comparada con la de la espinela pura. Sin embargo, dado que los compuestos fueron identificados mediante difracción de rayos X, es razonable suponer que la espinela y estos

compuestos están presentes como mezcla, sin interacción entre ellos y que podrían ser separados por medios físicos.

Resumen

A partir de que la espinela MgAl_2O_4 fue propuesta como material sustituto de refractarios basados en cromo, los fabricantes han promovido la búsqueda de alternativas para producirla. Los aditivos han sido empleados ampliamente como un método para reducir las temperaturas de procesamiento. Se estudiaron mezclas en una relación 1:1 molar de MgO y Al_2O_3 con diferentes concentraciones de CaCO_3 . Las pruebas fueron llevadas a cabo en un horno de resistencia eléctrica a 1400°C , y las fases formadas fueron identificadas por medio de difracción de rayos X y la microestructura fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron que las muestras producidas son principalmente espinela con una pequeña cantidad de aluminato de calcio. La espinela sintetizada tiene una densidad de 3.19 g/cm^3 después de cinco horas de exposición.

Palabras clave: Espinela, Aditivo, Carbonato de calcio.

Abstract

Since spinel MgAl_2O_4 was proposed as a substitute material of chromium based refractories, manufacturers have been encouraged to seek for alternatives for producing this spinel. Additives have been used widely employed as a method for reducing processing temperatures. Mixtures in 1:1 molar ratio of MgO and Al_2O_3 were studied with different concentrations of CaCO_3 . The tests were performed in a resistance furnace at 1400°C , formed phases were identified by means of X-ray diffractometry and the microstructures were characterized by scanning electron microscopy. The results shown that the produced samples are mainly spinel and a small amount of calcium aluminate. The synthesized spinel has a density of 3.19 g/cm^3 after 5 hours exposition.

Keywords: Spinel, Additive, Calcium carbonate.

Reconocimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo

Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) y al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (Paicyt) de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Referencias

1. Aguilar (J.), Gómez (I.), González (M.).-“Microwaves as an energy source for producing alumina-magnesia spinel”. *Journal of the Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Vol. 32, No. 2 (1997) pp. 74-79.
2. Yanagida (H.), Koumoto (K.), Miyayama (M.).-“The chemistry of ceramics”. Ed. John Wiley & Sons (1996), pp. 28-32.
3. Machio (D.), Fabbri (B.), Fiori (C.).-»Industrial applications of refractories containing aluminate Spinel». *Industrial Ceramics*. Vol. 8 No. 3 (1988),pp. 121-126.
4. Chester (J.).-“Refractories production and properties”. *The Iron Steel Institute* (1973) pp. 213-232.
5. Vance (W.), Kriechbaum (G.), Henrichsen (R.), McZura (G.), Moody (J.), Munding (S.).-»Influence of Spinel Additives on High- Alumina/Spinel Castables». *Am. Ceramic Soc. Bull.* Vol. 73 No. 11 (1994) pp. 70-74.
6. Hallstedt (B.).-»Thermodynamics Assessment of the system $MgO-Al_2O_3$ ”. *J. American Ceram. Soc.*, Vol. 75, No. 6, (1992), pp. 1497-1507.
7. Jacob (K.), Jayedevan (K.), Waseda (Y.).-“Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of $MgAl_2O_4$ ”, *J. American Ceram. Soc.*, Vol. 81, (1998), pp. 209-212.
8. Noguchi (C.).-“Synthesis of spinel: V Effects of mineralizer at 1535°C”. *J. Japan Ceram. Assoc.* Vol. 56 No. 632 (1948) pp. 77-82.
9. Navias (L.).-“Preparation and properties of spinel made by vapor transport and diffusion in the system $MgO-Al_2O_3$ ”. *Journal of the American Ceramics Society*, Vol. 44, No. 9 (1961) pp. 434-446.
10. Carter (R.).-»Mechanism of Solid - State Reaction Between Magnesium Oxide & Aluminum Oxide & Between Magnesium Oxide & Ferric Oxide». *J. Am. Ceram. Soc.* 44 Vol. 3, (1961) pp. 116-120.
11. West (A.).-“Chemistry of Solid State Applications”. *John Wiley and Sons* (1985) pp. 5-17.
12. Baker (W.), Lindsay (J.).-»Reactive Magnesia Spinel, Preparation and Properties». *Ceramic Bulletin* Vol. 46, No. 11 (1967) pp. 1094-1097.
13. Bailey (J.), Russell (R.).-»Magnesia- Rich $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramics» *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 50, No. 5 (1971) pp. 493-496.
14. Ortiz (U.), Aguilar (J.), Kharissova (O.).-“Effect of iron over the magnesia-alumina spinel lattice”. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. Vol. 2, No. 2 (2001) pp. 107-116.
15. Zhang (P.), Debroy (T.), Seetharaman (S.).-“Interdiffusion in $MgO-Al_2O_3$ spinel with and without dopants”, *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 27, (1996) pp. 2105-2144.
16. International Centre for Diffraction Data, 1997. *Joint Commite on Powder Diffraction Data*.
17. Valdez (Z.), Aguilar (J.).-Influence of Al_2O_3 on the production of $MgAl_2O_4$ with microwaves. *35th Microwave Power Symposium, International Microwave Power Institute, Montreal, Canada*. Jul. 2000, pp. 72-74.