

بررسی اثر افزودنی Cr_2O_3 بر خواص فیزیکی و مکانیکی جرمهای ریختنی حاوی اسپینل

سمیرا بیگلر^{۱*}، علی نعمتی^۲، حسین سرپولکی^۳ و علیرضا سوری^۴

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران

۴- مربی، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، ملایر، ایران

*biglar_s@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۵/۲۰)

چکیده :

در این مقاله واکنش Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 جهت اسپینل سازی در سیستم سه تایی مورد بررسی قرار گرفت. در صدهای مختلفی از Cr_2O_3 (۱ و ۲٪) بر خواص و ریز ساختار جرمهای دیرگداز اسپینلی^۱ ULCC مطالعه و بررسی گردید. در این بررسی تشکیل اسپینل و اثر مقدار افزودنی Cr_2O_3 توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در دماهای ۱۱۰ و ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد بر خواص و ریزساختار جرمهای دیرگداز اسپینلی تحت بررسی قرار گرفته است. نتایج آنالیز فازی نشان می‌دهد که استفاده از مقادیر کم Cr_2O_3 منجر به انحلال کامل کرومیا در آلومینا شده (Encapsulation) به گونه‌ای که به طور کامل جذب شده و به صورت آزاد وجود ندارد. از نظر فازی Cr^{+3} وارد شبکه اسپینل شده و جانشین یونهای Al^{+3} شده و Cr_2O_3 با Al_2O_3 تشکیل محلول جامد می‌دهد. در نتیجه حضور کرومیا، فرایند تشکیل اسپینل را تسریع و موجب افزایش انتقال جرم و تراکم خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: جرم دیرگداز- اسپینل- درجا- جرم فوق العاده کم سیم

۱- مقدمه

مقاومت شیمیایی بالا است. کاربرد آن معمولاً در آسترپاتیل‌های فولادی و در نواحی عمق، دیواره و مناطق گذار پاتیل‌های فولادی است و همین‌طور در کوره‌های چرخشی سیمان به عنوان سوخت و در ژنراتورهای کوره تانک شیشه و غیره استفاده می‌شود [۱]. سیستم $MgO-Al_2O_3$ در سال ۱۹۱۶ به وجود آمد،

اسپینل آلومینات منیزیم (MA) یک ماده دیرگداز بالقوه است و دارای خواص مکانیکی دما بالا، خواص حرارتی و شیمیایی بالایی است. اسپینل آلومینات منیزیم به طور وسیع در جرمهای دیرگداز با کارایی بالا استفاده می‌شود زیرا یکی از خواص آن

زینتر واکنشی و سنتز شده را بررسی کردند و همینطور تانگ شنگا^۴ و همکارانش [۶]، تراکم پذیری موضعی ناشی از جایگزینی یون‌های کروم و آهن در کریستال منیزیم را مشاهده کردند. در تحقیق حاضر، با افزایش مقدار Cr_2O_3 ، اسپینل غنی از کروم می‌شود و پیوند دیفوزیونی مستقیم بین آنها محکم تر می‌شود. در حالیکه تشکیل کروم در شبکه اسپینل به افزایش سرعت سخت شدن یعنی تماس مستقیم بین کریستال‌ها کمک می‌کند. Cr_2O_3 وارد ساختار اسپینل به صورت محلول جامد می‌شود و فرایند تشکیل اسپینل را افزایش می‌دهد. کریستال‌های اسپینل با افزایش دانسیته به صورت پیوند مستقیم اسپینل - اسپینل باعث افزایش استحکام می‌شوند.

۲- روش تحقیق:

در پژوهش حاضر از منیزیای ددبرن شده، آلومینای فعال شده، آلومینای تبولار، میکروسیلیس، سیمان سکار ۷۱، کرومیا و Castament fs20 استفاده شد و آنالیز شیمیایی آنها در جدول (۱) آمده است. در این نمونه‌ها از ۵ درصد وزنی آلومینای فعال شده با اندازه دانه $2\mu m$ ، ۸۵ درصد آلومینای تبولار با دانه بندی‌های مختلف $0.45\mu m$ و $0.2\mu m$ و $0.5\mu m$ و $1\mu m$ و $2\mu m$ استفاده گردید. همچنین منیزیای ددبرن با اندازه دانه $0.5\mu m$ و میکروسیلیس با اندازه دانه $15\mu m$ و روانساز از نوع Castament FS 20 و سیمان کلسیم آلومینایی از نوع سکار ۷۱ و کرومیا با اندازه دانه $80\mu m$ و در مقادیر ۱ و ۲ و ۳ درصد وزنی استفاده شد.

در جدول (۲) مشخصات نمونه‌های آماده شده آمده است. بعد از اینکه نمونه‌ها طبق فرمول آماده سازی شدند، در مدت زمان ۲ دقیقه به صورت خشک و ۴ دقیقه به صورت تر مخلوط گردیده و سپس در قالب‌های مورد نظر همراه با ویبره ریختگری شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در دمای $110^\circ C$ در دماهای $1400^\circ C$ و $1600^\circ C$ به مدت ۶ ساعت سینتر شدند. آزمون دانسیته به روش ارشمیدوس انجام شده و تخلخل و استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاهی با مدل

اما به طور اساسی تغییر نکرد. به هر حال استفاده از محصولات اسپینلی به سبب هزینه بالای تولید در حال محدود شدن بود، اما پیشرفت علم و تکنولوژی، باعث شد که تقاضا زیاد شود و بدنه‌های اسپینل آلومینات منیزیم متراکم با خواص بالا تولید می‌شوند [۲].

با توجه به نیاز روز افزون صنعت فولاد و مس و آلومینیوم به دیرگدازهای با قابلیت کاربرد در شرایط سخت و خطرات زیاد زیست محیطی دیرگدازهای منیزیت-کرومیتی، اخیرا دیرگدازهای اسپینلی با افزودنی کرومیا (Cr_2O_3) جایگزین مناسبی برای دیرگدازهای منیزیت - کرومیتی شده است. در دیرگدازهای منیزیت - کرومیتی به دلیل ضایعات زیست محیطی، این آجرها پس از مصرف به دلیل تبدیل کروم (III) به کروم (VI) قابل چشم پوشی نبود. Cr^{+6} موجود در دیرگداز مصرف شده، از قابلیت انحلال در آب برخوردار است و به سرعت به سیستم آبهای زیرزمینی نفوذ می‌کند. این ماده به شدت سرطان‌زا است و به ایجاد زخم‌های آلرژیک پوستی و بیماری‌های تنفسی منجر می‌گردد. این مسئله محققان را بر آن داشت تا جایگزین کاربردی و مناسبی از نظر سلامت زیست محیطی برای این دیرگداز بیابند و بدین ترتیب جرم دیرگداز اسپینلی با افزودنی کرومیا (Cr_2O_3) در دستور کار قرار گرفت [۳].

در جرم‌های دیرگداز با افزودنی کرومیا، با واکنش Cr_2O_3 و Al_2O_3 و MgO ، اسپینل (in situ) شکل می‌گیرد. Cr^{+3} وارد شبکه اسپینل شده و جانشین یونهای Al^{+3} شده و همین طور Cr_2O_3 با Al_2O_3 تشکیل محلول جامد می‌دهد. به دلیل این که Cr_2O_3 به مقدار کم استفاده می‌شود و در سیستم Encapsulation می‌شود، یعنی به طور کامل جذب شده و به صورت آزاد وجود ندارد تا خطرات زیست محیطی داشته باشد [۴].

اخیرا لامپروپولو^۲ و همکارانش [۵]، تاثیر افزودنی زیرکون و کرومیت بر میکروساختار و دانسیته بالک دیرگدازهای اسپینلی آلومینات منیزیم - منیزیا را بررسی کردند. سرکار^۳ و همکارانش نیز [۲]، تاثیر افزودنی‌ها بر دانسیته اسپینل

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- دانسیته و تخلخل ظاهری:

دانسیته جرمهای آلومینا - منیزیایی فوق العاده کم سیمان در حالت خشک در محدوده $2/97 \text{ gr/cm}^3$ تا $2/996$ قرار گرفت. دانسیته نمونه ۱۱-CCr۰ با افزایش کرومیا نسبت به نمونه‌های ۱۱-CCr۱ و ۱۱-CCr۲ و ۱۱-CCr۳ به مقدار جزئی افزایش داشت که می‌تواند به دلیل اختلاف دانسیته کرومیا (دانسیته کرومیا $5/2 \text{ gr/cm}^3$) با مواد دیگر باشد. تخلخل ظاهری جرم آلومینا- منیزیایی فوق العاده کم سیمان نیز در حالت خشک در محدوده $15/80$ تا $14/80$ ٪ قرار گرفت. تخلخل نیز با افزایش مقدار کرومیا روند کاهشی داشت. تغییر در میزان تخلخل ظاهری نیز احتمالاً به دلیل ریزدانه بودن کرومیا و خاصیت پر کنندگی کرومیا است که سبب پر شدن تخلخلها شده است. تغییرات دانسیته در نمونه‌های زینتر شده در 1400°C با افزایش مقدار کرومیا، در محدوده $3/01$ تا $3/03 \text{ gr/cm}^3$ قرار گرفت که افزایش نسبتاً آرامی داشت. تخلخل ظاهری با افزایش کرومیا در محدوده $16/05$ تا $15/00$ ٪ قرار گرفت و روند کاهشی داشت. در 1600 درجه سانتیگراد نیز به همین صورت با افزایش کرومیا از 3 تا 3 ٪ محدوده دانسیته از $3/02$ تا $3/06 \text{ gr/cm}^3$ تغییر کرد و روند افزایشی داشت. با قرار گرفتن یون‌های کروم در مکان‌های آلومینیوم در شبکه اسپینل، جای خالی کاتیونی ایجاد شده و بنابراین نقص در ساختار اسپینل پدید می‌آید. در همین هنگام، افزایش نفوذ کاتیون‌ها سبب تسریع تشکیل اسپینل و افزایش دانسیته آن‌ها می‌گردد [۲]. تخلخل نیز از $15/37$ به $13/98$ ٪ کاهش یافت. نتایج تغییرات دانسیته و تخلخل بر اساس تغییرات دما نیز در شکل‌های (۱) و (۲) آمده است.

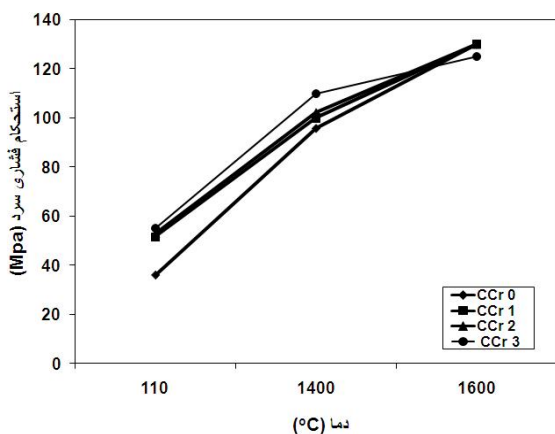
STADI MP و آنالیز ریزساختاری (SEM) توسط دستگاهی با مدل LEO 440I به منظور شناسایی و تشخیص فازها انجام شد. به منظور مطالعه استحکام فشاری سرد (CCS)، نمونه‌هایی با ابعاد $2/5 \times 2/5 \times 15 \text{ cm}$ ساخته شد و در دماهای 1400°C و 1600°C سیتر شدند. برای اندازه‌گیری دانسیته بالک و تخلخل ظاهری از قطعات شکسته شده در آزمون استحکام فشاری سرد استفاده گردید.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی مواد اولیه

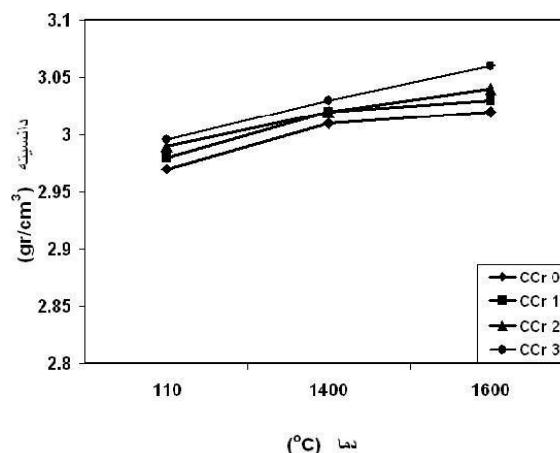
مواد	منزیا	آلومینا تیولار	آلومینا راکتیو	میکروسیلیس	کرومیا	سیمان
درصد ذرات اکسید (wt%)	Cr_2O_3	-	-	-	۹۹/۵	-
	TiO_2	-	-	-	۰/۱۵	$>0/4$
	Li_2O	-	$<0/04$	-	-	-
	C	-	-	-	۰/۶-۱/۵	-
	Na_2O+K_2O	-	-	۰/۱۸	-	۰/۵
	MgO	۹۷/۳۶	$<0/04$	-	۰/۱-۰/۹	۰/۰۶
	CaO	۱.۱	-	۰/۰۳	۲/۰۲	۰/۰۵
	Al_2O_3	-	$>99/5$	۹۹/۵	۰/۵-۱/۷	۰/۱۵
	Fe_2O_3	۰/۹۴	$<0/08$	۰/۰۲	۰/۲-۰/۴	۰/۰۵
	SiO_2	۰/۵۹	$<0/08$	۰/۰۴	۹۵	۰/۰۴

جدول (۲): مشخصات نمونه‌های کد گذاری شده

کد نمونه	کرومیا (درصد)	دمای خشک و پخت ($^\circ \text{C}$)
CCr۰-۱۱	۰	۱۱۰
CCr۱-۱۱	۱	۱۱۰
CCr۲-۱۱	۲	۱۱۰
CCr۳-۱۱	۳	۱۱۰
CCr۰-۱۴	۰	۱۴۰۰
CCr۱-۱۴	۱	۱۴۰۰
CCr۲-۱۴	۲	۱۴۰۰
CCr۳-۱۴	۳	۱۴۰۰
CCr۰-۱۶	۰	۱۶۰۰
CCr۱-۱۶	۱	۱۶۰۰
CCr۲-۱۶	۲	۱۶۰۰
CCr۳-۱۶	۴	۱۶۰۰



شکل (۳): نمودار استحکام سرد بر حسب دما.

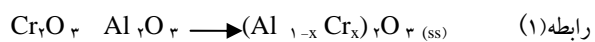


شکل (۱): نمودار دانشیه بر حسب دما.

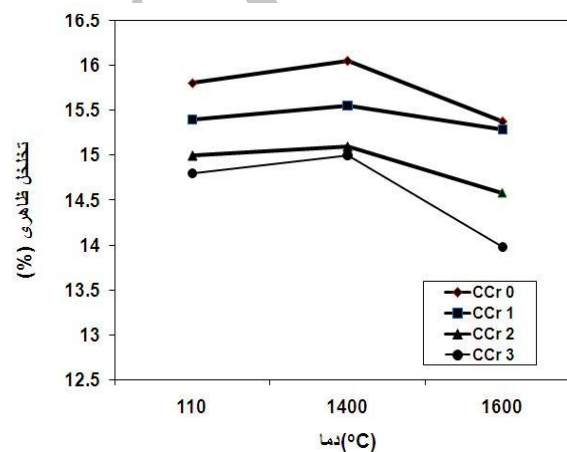
۳-۳- مطالعه پراش اشعه ایکس (XRD):

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CCr0-۱۱ و نمونه‌های ۱-۱۱ CCr، CCr ۲-۱۱، CCr ۳-۱۱ در دمای 110°C در شکل (۴) مشاهده می‌شود. در نمونه CCr0-۱۱ فازهایی مشاهده شد که احتمالاً همان مواد اولیه مصرفی یعنی Al_2O_3 (کورانوم) و MgO است. در نمونه‌های ۱-۱۱، CCr ۲-۱۱، CCr ۳-۱۱ نیز فازهای مشاهده شده کرومیا، منیزیا و آلومینا (کورانوم) است. در این دما، با افزایش کرومیا تغییرات جزئی در دانشیه، کاهش در تخلخل و افزایش در استحکام نمونه‌ها، به دلیل وجود کرومیا است و حضور کرومیا نیز توسط اشعه ایکس به اثبات رسیده است.

الگوی پراش اشعه X، نمونه CCr0-۱۴ و نمونه‌های ۱-۱۴ CCr، CCr ۲-۱۴، CCr ۳-۱۴ در شکل (۵)، نشان داده شده است. با افزایش مقدار کرومیا پیک‌های اکسید کروم به شدت ضعیف شده و پیک‌های اسپینل نسبت به حالت قبل بلندتر شده است، این مسئله حاکی از تشکیل بیشتر اسپینل است. در این مرحله طبق رابطه (۱) کرومیا با آلومینای موجود در ترکیب اولیه به صورت محلول جامد در آمده و آلومینا (ss) تشکیل می‌گردد.



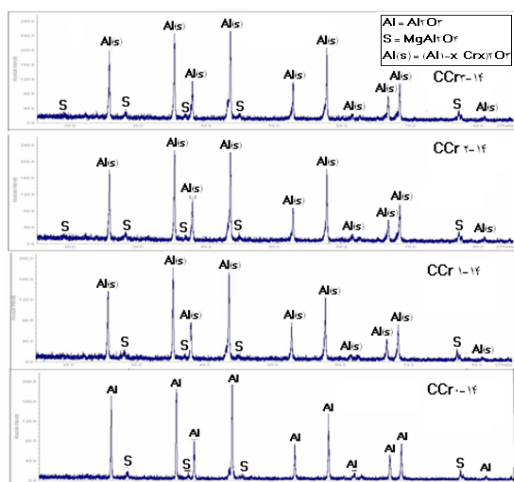
این دو اکسید به دلیل یکسان بودن اندازه، ظرفیت شیمیایی و ساختار کریستالی مشابه، در زیر دمای 2045°C با هر نسبتی با



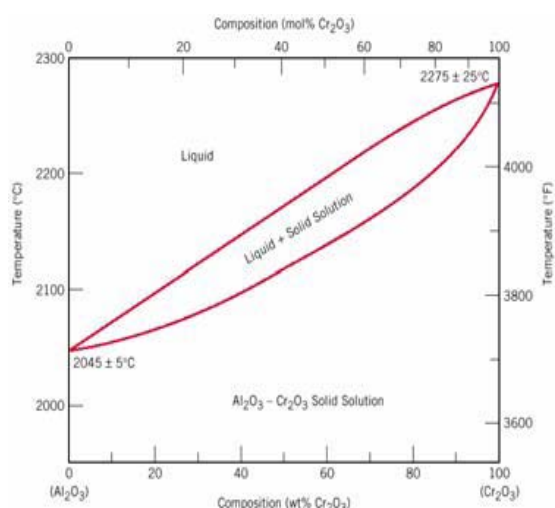
شکل (۲): نمودار تخلخل ظاهری بر حسب دما.

۲-۳- استحکام فشاری سرد (CCS):

نتایج تغییرات استحکام فشاری سرد بر حسب دماهای مختلف و درصد‌های کرومیا، در شکل (۳) مشاهده می‌شود. تغییرات استحکام فشاری سرد در دمای 110°C از $36/1$ تا 55 (Mpa) بود. در 110°C نمونه بدون افزودنی، استحکام فشاری سرد کمتری در مقایسه با نمونه‌های با افزودنی کرومیا داشت. در نمونه‌های زیتر شده در 1400°C ، استحکام فشاری سرد از $95/76$ تا 100 (Mpa) تغییر کرد. نمونه‌های زیتر شده در 1600 درجه سانتیگراد، نیز با توجه به بالا بودن فوق‌العاده استحکام نمونه‌ها، با اعمال نیروی 125 MPa در آنها شکستی صورت نگرفت و استحکام همه آنها بیشتر از 125 مگا پاسگال بود.



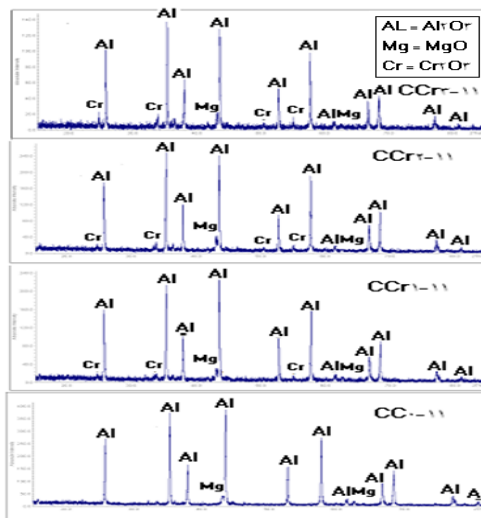
شکل (۵): الگوی پراش اشعه x نمونه های ۱۴-CCr۱، ۱۴-CCr۲، ۱۴-CCr۳، ۱۴-CCr۴.



شکل (۶): دیاگرام فازی تعادلی $(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ [۷].

در دمای $1400^{\circ}C$ تخلخل‌ها کمی کاهش یافتند. به نظر می‌رسد زینترینگ بر انبساط اسپینل غلبه کرده و باعث کاهش تخلخل شده است. در این دما با توجه به پراش اشعه ایکس می‌توان گفت، با افزایش Cr_2O_3 استحکام سرد افزایش می‌یابد و احتمالاً دلیل آن کاهش تخلخل و به وجود آمدن فاز اسپینل باشد. در دمای $1600^{\circ}C$ تخلخل‌ها کاهش یافت که به نظر می‌رسد به دلیل اتمام تشکیل اسپینل است. دلیل دیگر برای کاهش تخلخل می‌تواند ایجاد یوتکتیک در دمای $1600^{\circ}C$ و پر شدن تخلخل‌ها در این دما باشد. دلیل افزایش استحکام در این دما را می‌توان کاهش تخلخل و زینتر فاز مایع دانست.

هم مخلوط شده و سری کاملی از محلول‌های جامد را تشکیل می‌دهند. شکل (۶) دیاگرام فازی تعادلی $(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ را نشان می‌دهد [۷].

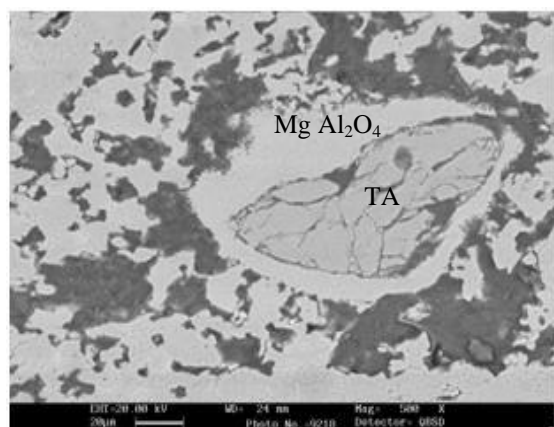


شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه CCr۰-۱۱ و نمونه‌های ۱۱-CCr۱، ۱۱-CCr۲، ۱۱-CCr۳.

با توجه به رابطه (۲)، در اثر افزودن Cr_2O_3 کروم نیز وارد شبکه اسپینل شده و جانشین بخشی از آلومینای موجود در اسپینل می‌شود و از طریق ایجاد جاهای خالی کاتیونی باعث افزایش زینتر پذیری اسپینل می‌گردد [۸]. این مسئله از جابه جایی مکان پیکه‌های اکسید کروم نسبت به حالت بدون افزودنی قابل توضیح است.

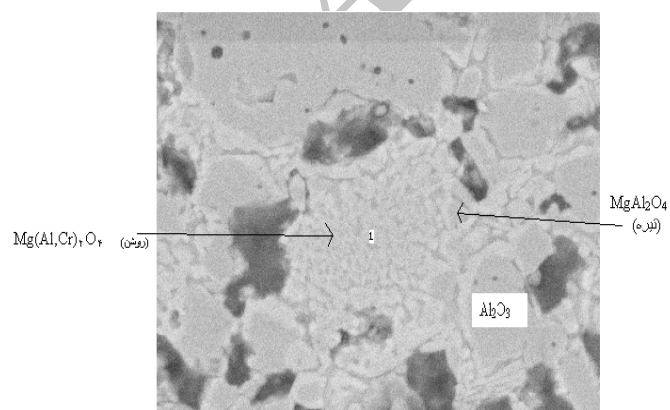
$$Cr_2O_3 + MgAl_2O_4 = 2Cr_{Al} + 3O_{O} + V_{Mg}^{''} + V_{O}^{\bullet\bullet} \quad (2)$$

در نمونه‌هایی که دمای پخت آنها $1400^{\circ}C$ است، دانسیته با افزایش مقدار کرومیا افزایش کمی خواهد داشت. علت این امر آن است که وقتی در این دما اسپینل $MgAl_2O_4$ تشکیل می‌شود، این واکنش با انبساط همراه است و باعث منبسط شدن نمونه می‌شود. از طرف دیگر در طی زینتر انقباض رخ می‌دهد و در نتیجه زینتر بر انبساط اسپینل غلبه کرده و در نتیجه افزایش جزئی در دانسیته وجود خواهد داشت.



شکل (۸): ریزساختار نمونه ۱۴-CCr۰-۱۴ در بزرگنمایی ۵۰۰

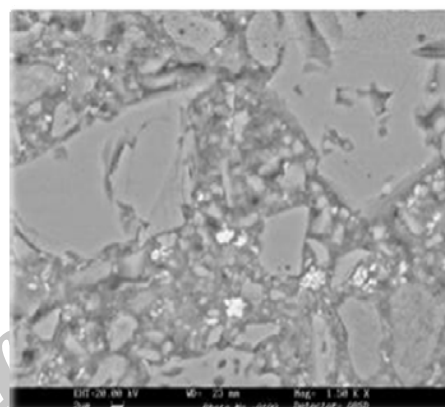
هرچه دانه‌ها ریزتر باشند، به علت کوتاه بودن مسافت نفوذ، اسپینل مخلوط سریع‌تر تشکیل می‌شود. در دانه‌های بزرگ نیز به دلیل طولانی بودن مسافت نفوذ، داخل دانه آلومینا تبلولار واکنش نکرده و در بیرون اسپینل مخلوط $Mg(Al,Cr)_2O_4$ است. دانه‌های درشت، آلومینای تبلولار واکنش نکرده است و دور آن نیز به دلیل نفوذ کرومیا، محلول جامد آلومینا $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (SS) تشکیل شده است. مناطق روشن در دانه‌های ریز، $Mg(Al,Cr)_2O_4$ و در دانه‌های درشت، محلول جامد آلومینا $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (SS) نامیده شده است. در شکل‌های ریزساختاری، اکسید کروم به دلیل سنگین بودن، روشن‌تر از بقیه اکسیدها به نظر می‌رسد و در نتیجه راحت‌تر شناسایی می‌شود.



شکل (۹): ریزساختار نمونه ۱۴-CC ۱۳ با بزرگنمایی ۱۵۰۰

۳-۴- مطالعه ریز ساختاری (SEM):

در شکل (۷) Al_2O_3 درشت‌تر و روشن‌تر از MgO به نظر می‌رسد و فازهای سیمانی نیز سفید رنگ هستند و به صورت پراکنده در ریز ساختار وجود دارند.



شکل (۷): ریزساختار نمونه ۱۱-CCr۱ در بزرگنمایی ۱۵۰۰

در شکل (۸)، در نمونه ۱۴-CCr۰ فازهای اسپینل و کوراندوم مشاهده می‌شود و در الگوی پراش اشعه ایکس نیز پیک اسپینل مشاهده گردید، به نظر می‌رسد بالاتر از $1200^\circ C$ منیزیا و آلومینا در هم نفوذ کرده و اسپینل تشکیل شده است. ریز ساختار این شکل نیز تشکیل اسپینل را نشان می‌دهد و مشاهده می‌شود که این واکنش با انبساط همراه است. می‌توان به وضوح نفوذ آلومینا و منیزیا را در یکدیگر و تشکیل اسپینل درجا را مشاهده کرد. در شکل (۹) ریزساختار نمونه با ۳٪ کرومیا در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. در این تصویر دانه‌های ریزی مشاهده می‌شود. در درون این دانه‌ها که تیره رنگ می‌باشند فاز اسپینل $MgAl_2O_4$ تشکیل شده است دلیل این مسئله آن است که منیزیا در آلومینا نفوذ کرده است. رینگ اطراف این دانه‌ها که روشن به نظر می‌رسد، اسپینل $Mg(Al,Cr)_2O_4$ به وجود آمده است که حاکی از نفوذ کرومیا است.

- [7] z. Wen-Cheng, T. Shenga, W. Xiao- Xuana, "Local compressibilities around the substitutional impurities Cr^{3+} and Fe^{3+} in MgO crystals", Physica B, vol, 348, pp.42-45, 2004
- [8] A. M.. Alper, " Phase Diagram in advance Ceramic " , Elsevier science and technology books , 1994.

۷- پی نوشت

- 1- Ultra low cement castable
 ۲- Lampropoulou
 ۳- Sarkar
 ۴- Tang Shenga

۴- نتیجه گیری:

۱- افزایش نسبتاً آرام دانسیته در دمای $1400^{\circ}C$ با افزودنی کرومیا در مقایسه با بدون افزودنی به این دلیل است که تشکیل اسپینل $MgAl_2O_4$ ، با انبساط همراه بوده و باعث منبسط شدن نمونه شده است. در مقابل نیز انقباض ناشی از زینتر رخ می نماید و زینتر بر انبساط اسپینل غلبه نموده است و بنابراین دانسیته افزایش پیدا کرد.

۲- افزودن Cr_2O_3 به مواد اولیه سبب تشکیل $Al_2O_3(ss)$ شده و همین طور Cr^{3+} وارد شبکه اسپینل AM شده و جانشین یون های Al^{3+} می گردد. با قرار گرفتن یون های کروم در مکان های آلومینیوم، افزایش نفوذ کاتیون ها سبب تسریع تشکیل اسپینل و در نتیجه با افزایش دانسیته و از طریق پیوند مستقیم آنها سبب افزایش استحکام شده است.

۳- با افزایش دما و مقدار کرومیا، مقدار جزئی افزایش در دانسیته بدنه و کاهش تخلخل ظاهری مشاهده گردید.

۶- مراجع:

- [۱] غفاری و ح. سرپولکی " بررسی و مقایسه تشکیل اسپینل آلومینا، منیزیا و کرومیا با سیستم اسپینل کرومیا"، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، ۱۳۸۳

- [2] L. A. Diaz, R. Torricelli's, A. H. De Aza, P. Pena, S. DAza, " Alumina -rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite : A comparative study of their microstructural evolution with temperature ", J.E.C.S, PP.1499-1506, 2005.
- [3] R. Sarkar, S. K. Das, G. Banerjee, "Effect of additives on the densification of reaction sintered a presynthesised spinels", Ceramics International, vol. 29, pp.55-59, 2003.
- [4] C. Aksel, P. Warren, F. Riley, "Fracture behaviour of magnesia and magnesia and magnesia -spinel composites before and after thermal shock", J. E. C. S PP. 240-241, 2004.
- [5] R. Sarkar, S. Kumar Das, G. Banerjee, "Effect of addition of Cr_2O_3 on the properties of reaction sintered $MgO-Al_2O_3$ spinels", Journal of the European Ceramic Society, vol 22, PP.1243-1250, 2002
- [6] P. G. Lampropoulou, C. G. Katagas, " Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia magnesia aluminate spinel-based refractory materials" Ceramics International, vol. 34, PP.1247-1252, 2008.