

## تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی پرآلومینا-کم سیمان خودجاری

سید حسین بدیعی<sup>۱\*</sup>، باران جمشیدی<sup>۲</sup>، صاحبعلی منافی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۰۱، تاریخ پذیرش: ۰۷/۰۳/۱۳۹۵، ش.ص ۴۲-۲۹)

### چکیده

در این تحقیق، تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی آلومینا بالای کم سیمان خودجاری بررسی شد. بدین منظور نانوذرات آلومینا جایگزین آلومینای راکتیو در ترکیب دیرگداز ریختنی گردید و خواص جریان یابی همانند میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی، ترکیب فازی و ریزساختار بدندهای دیرگداز ریختنی پس از خشک شدن در  $110^{\circ}\text{C}$  و پخت در دماهای  $1250$  و  $1450^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات آلومینا تأثیر بسیار زیادی بر خواص جریان یابی و استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازهای ریختنی دارد. به دلیل سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینا افزودن آن باعث کاهش میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری ترکیب دیرگداز می‌شود. افزودن  $1$  درصد وزنی نانوذرات آلومینا ضمن حفظ خاصیت خودجاری بودن ترکیب دیرگداز ریختنی کم سیمان طبق استاندارد می‌تواند زمان کارپذیری مناسب را نیز برای این دیرگداز ریختنی فراهم کند. با افزودن نانوذرات آلومینا استحکام مکانیکی دیرگداز پس از خشک شدن به دلیل کاهش تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز فازی و بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که فاز  $\text{CA}_6$  می‌تواند در اثر افزودن نانوذرات آلومینا در دماهای پایین ( $1250^{\circ}\text{C}$ ) نیز تشکیل شود. به دلیل شکل ورقه‌ای فاز اتصالی هیبونیت تشکیل آن در بدن دیرگداز ریختنی علی‌رغم افزایش تخلخل می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازها پس از پخت شود.

**واژه‌های کلیدی:** استحکام مکانیکی، خودجاری، دیرگداز ریختنی، کم سیمان، نانوآلومینا، هیبونیت.

<sup>۱</sup>- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شاهروド، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهروود، شاهروود، ایران

<sup>۲</sup>- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد شاهروود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهروود، شاهروود، ایران

\*-نویسنده مسئول مقاله: drh\_badiee@yahoo.com

( $>100\text{ }\mu\text{m}$ ) توسط ذرات ریز و خیلی ریزدانه ترکیب نسبت داده شده است. پر شدن حفرات ترکیب باعث افزایش چگالی و در نتیجه کاهش قابل ملاحظه میزان آب مصرفی شود. بنابراین، دیرگدازهای ریختنی کم سیمان و خیلی کم سیمان خواص فیزیکی بهتری را در مقایسه با دیرگدازهای ریختنی دارای مقدار سیمان معمولی<sup>۳</sup> (RCC) نشان می‌دهند[۱۷-۳]. به طور کلی توزیع اندازه ذرات دیرگدازهای ریختنی یک عامل مهم در بهبود خواص جریان یابی این دیرگدازها محسوب می‌شود. ذرات ریز و خیلی ریزدانه باعث افزایش فاصله جدایش بین ذرات درشت می‌شوند و در نتیجه جریان یابی را افزایش می‌دهند. این امر باعث ابداع و توسعه دیرگدازهای ریختنی خودجاری<sup>۴</sup> (SFC) و قابل پمپ شدن شده است. مهم‌ترین ویژگی دیرگدازهای ریختنی خودجاری، قابلیت جریان یابی و هم‌سطح شدن در قالب، بدون استفاده از نیروی خارجی همانند لرزش و ویبراسیون می‌باشد[۲۱-۱۴]. در دیرگدازهای ریختنی توزیع اندازه ذرات و مواد ریز دانه نقش بسیار مهمی بر خواص بهویژه جریان یابی دارد. بنابراین، تطبیق مناسب توزیع اندازه ذرات جهت افزایش فشرده‌گی ترکیب و ایجاد جریان یابی مناسب ضروری است [۲۴-۲۶]. تحقیقات امروزه دنیا بیشتر در زمینه سنتز نانوذرات و استفاده از آن‌ها در ساخت ترکیبات و قطعات مختلف می‌باشد. در این ارتباط به دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات، استفاده از آن‌ها می‌تواند تاثیر بسیار زیادی بر خواص دما بالا و سینترپیزی ترکیب بدنه دیرگداز داشته باشد. به همین دلیل استفاده از نانوذرات در ساخت دیرگدازهای ریختنی نیز در سال‌های اخیر مطرح شده است [۲۵-۲۷]. استفاده از نانوذرات در ترکیب دیرگدازهای ریختنی راه جدیدی را برای توسعه دیرگدازهای ریختنی و بهبود خواص آن‌ها در دنیا باز کرده است که تحقیقات زیادی نیز در این مورد در حال انجام است [۲۵-۳۲]. هدف از اجرای این پژوهش نیز بررسی تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلومینا بالای خودجاری می‌باشد. در این ارتباط تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر رفتار جریان یابی این نوع دیرگدازهای ریختنی

## پیش‌گفتار

دیرگدازهای یکپارچه یا بی‌شکل مطابق استاندارد به مخلوط‌های گفته می‌شود که حاوی سنگدانه‌ها (آگریگیت)، ذرات ریزدانه دیرگداز و یک یا چند عامل اتصال باشند. به دلیل سهولت در ساخت، نصب و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران برای تولید، امروزه روند جهانی در زمینه دیرگدازها به سمت تولید، مصرف بیشتر مواد دیرگداز یکپارچه و کاهش استفاده از مواد دیرگداز شکل‌دار می‌باشد [۱-۳]. برای مثال در کشور ژاپن نزدیک به یک دهه مصرف مواد دیرگداز یکپارچه از ۲۰ درصد به ۴۰ درصد افزایش و مصرف مواد دیرگداز شکل‌دار از ۸۰ درصد به ۶۰ درصد کاهش داشته است [۴]. در این ارتباط یکی از مهم‌ترین دیرگدازهای یکپارچه که قابلیت ریخته شدن در قالب را دارند، تحت عنوان دیرگدازهای ریختنی شناخته می‌شوند. این مواد پس از مخلوط سازی با آب و ریختنی در قالب در محل مصرف به تدریج سخت شده و استحکام می‌یابند. به طور کلی دیرگدازهای ریختنی شامل ذرات درشت دانه دیرگداز، عوامل اتصالی، پرکننده‌ها، افزودنی‌ها و گاهی الیاف می‌باشند. این دیرگدازها می‌توانند به روش‌های مختلفی همانند لرزش، پمپ و تزریق کردن، پاشیدن و همچنین به صورت خودجاری نصب شوند [۲-۹]. به طور کلی فاز اتصالی، کلیه مواد دانه ریزی را در بر می‌گیرد که به مخلوط افزوده شده و با یکدیگر واکنش داده و بین خود در مخلوط دیرگداز ریختنی با ذرات درشت‌تر سیستم اتصال را تشکیل می‌دهند. این سیستم اتصال شامل سیمان دیرگداز، پودرهای میکرونی و حتی بخش دانه‌های ریز در سنگدانه‌ها می‌باشد. توسعه دیرگدازهای ریختنی کم سیمان<sup>۱</sup> (LCC) و بسیار کم سیمان<sup>۲</sup> (ULCC) در دهه ۱۹۷۰ با جایگزینی بخشی از سیمان دیرگداز با ذرات ریزدانه ( $1-100\text{ }\mu\text{m}$ ) و بسیار ریز دانه ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) همانند میکروسیلیس و آلومینای راکتیو آغاز شد [۸-۱۲]. عملکرد خوب و اجرای موفقیت آمیز این نوع دیرگدازها به هنگام نصب و همچنین خواص دمای بالای آن‌ها به توانایی پر کردن حفرات بین سنگدانه‌ها

<sup>۳</sup> - Regular Cement Castable

<sup>۴</sup> - Self-flowing refractory

<sup>۱</sup> -low cement castables

<sup>۲</sup> -ultra low cement castables

می باشد. به این دلیل که آلمینیا فعال شده و نانوذرات آلمینا به عنوان اجزاء ریز و بسیار ریز دانه سیستم محسوب می شوند؛ بنابراین جهت بررسی تأثیر نانوذرات آلمینا، بخشی از آلمینیا فعال شده موجود در ترکیب با نانوذرات آلمینا در محدوده  $1/5 - 0$  درصد وزنی جایگزین گردید. از افزودنی ضد انعقاد پلی کربوکسیلات اتر با مقدار ثابت  $1/1$  درصد وزنی برای تمام نمونه ها استفاده شد. در این تحقیق با توجه به مقالات از توزیع اندازه ذرات مطابق فرمول آندریازن با  $q=0.24$  و با محدوده اندازه ذرات ( $0.5 - 0.024$ ) میلیمتر جهت ایجاد خاصیت خودجاری بودن استفاده گردید [۲۷-۲۵].

#### جدول ۲- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی دیرگذار ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینیا

اکسید (wt.%)	آلومینیا تابولار	آلومینیا راکتیو	سیمان دیرگذار
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۹۹/۴	۹۹/۸	۷۲/۷
Na <sub>2</sub> O	۰/۳۶	۰/۰۶	۰/۱۹
CaO	۰/۰۵	۰/۰۲	۲۶/۵
MgO	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۰۹
SiO <sub>2</sub>	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۲
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۱۰	۰/۰۳	۰/۱۱

جدول ۳- ویژگی های نانوذرات آلمینیا مصرفی

خلوص (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt.%)	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	متوسط اندازه ذرات (nm)	نوع فاز
۹۹/۵۰	۵۰	۸۱	- $\alpha$ آلمینا

بررسی شده است. همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی ترکیب فازی و ریزساختار این نوع دیرگذارهای ریختنی حاوی نانوذرات آلمینا پس از خشک شدن و پخت در دماهای  $125^{\circ}\text{C}$  و  $145^{\circ}\text{C}$  نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

#### فعالیت های تحریبی

#### مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده جهت ساخت دیرگذارهای ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینیا و همچنین آنالیز شیمیایی آنها در جداول (۱) و (۲) ارائه شده است. خواص و ویژگی های نانوذرات آلمینیا مورد استفاده نیز در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده برای دیرگذارهای ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینیا

مواد اولیه مصرفی	نوع و شرکت سازنده	wt. %
آلمینیا تابولار	Alcoa chemicals, T-60	۷۴
آلمینیا راکتیو	Alcoa chemicals, CTC20	۲۰
سیمان دیرگذار	Lafarge, secar 71	۶

دانه بندی آلمینیا تابولار به شرح زیر می باشد:

(0-0.5)mm (1-2)mm.(0-0.2)mm

(2-5)mm.

و همچنین توزیع اندازه ذرات آلمینیا راکتیو به صورت

.%10, < 2 μm.....%50, < 16 μm....< 0.5 μm

%40

Diffractometer, Bruker, D8ADVANCE, Germany و با استفاده از پرتو CuK $\alpha$  با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ kV و شدت میدان ۳۰ mA شناسایی شد. مطالعات ریزساختاری نیز بر روی سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از Stereo Scan (SEM) مدل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Leica Cambridge 360-Leica Cambridge نقطه‌ای (EDS) انجام شد.

## نتایج و بحث

### بورسی تاثیر افزودن نانوذرات آلمینا بر رفتار جریان یابی ترکیب دیرگداز ریختنی

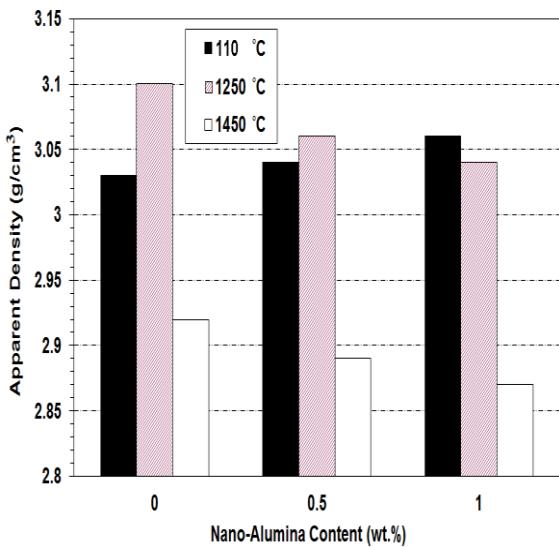
به طور کلی اولین مرحله در گیرش دیرگدازهای ریختنی کاهش و از دست دادن جریان است. یعنی، دیرگداز ریختنی دیگر قادر به جریان یابی و نصب نیست. کنترل زمان گیرش یکی از نیازهای اساسی برای دیرگدازهای ریختنی محسوب می‌شود؛ اما شاید یکی از مشکل‌ترین زمینه‌های تکنولوژیکی آن‌ها نیز محسوب می‌شود. تأثیر میزان نانوذرات آلمینا بر میزان خودجاری بودن ترکیب دیرگداز ریختنی به عنوان تابعی از زمان در شکل ۱ ارائه شده است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهند که افزایش مقدار نانوذرات آلمینا باعث کاهش زمان کارپذیری دیرگداز ریختنی می‌شوند. سطح ویژه بالای نانوذرات آلمینایی مورد استفاده، باعث افزایش جاذبه واندروالس و کشش سطحی بین ذرات می‌گردد و میزان جریان یابی را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، افزودن نانوذرات آلمینا به ترکیب دیرگداز ریختنی، باعث پر شدن فضاهای خالی بین ذرات و افزایش اصطکاک و درگیری بین ذرات و در نتیجه کاهش میزان جریان یابی می‌شود. جذب بیش‌تر آب بر روی سطح ذرات و کاهش آب لازم برای ترکیب نیز باعث کاهش جریان یابی می‌شود.

## روش ساخت نمونه‌ها

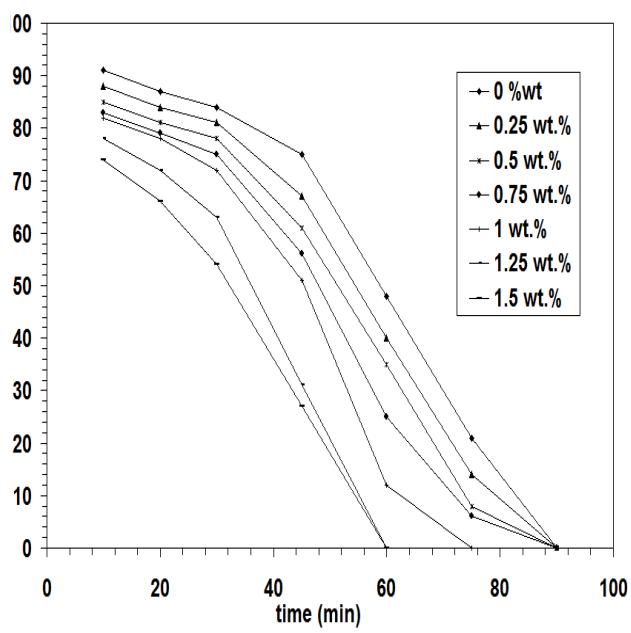
به دلیل ریز بودن ذرات نانوآلومینا مورد استفاده و وجود نیروهای واندروالس، چسبیدن ذرات در حالت خشک به یکدیگر معمولاً اتفاق می‌افتد و در نتیجه به خوبی با بقیه اجزاء سیستم مخلوط نمی‌شوند. بنابراین ابتدا نانوذرات آلمینا به همراه بقیه اجزاء ریز دانه ترکیب در آسیاب گلوله‌ای به صورت خشک مخلوط گردید تا آگلomerه‌های نانوذرات آلمینا از هم جدا و با بقیه ذرات به طور مناسب مخلوط شوند. سپس به کمک مخلوط کن از نوع Hobart با سرعت کم، اجزاء ریزدانه با اجزاء درشت دانه سیستم به طور کامل با یکدیگر مخلوط شدند. برای بررسی و مقایسه تاثیر نانوذرات آلمینا، تمامی ترکیب‌ها با درصد افزودنی ضد انعقاد (Castament FS10) که بر پایه پلی کربوکسیلات اتر می‌باشد و آب ثابت (۵ wt.%) ساخته شد. اندازه گیری میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری ترکیب دیرگداز ASTM C 1446-99 (2001) مطابق با استاندارد (ASTM C 1446-99) (2001) می‌باشد. جهت ساخت نمونه‌های استاندارد برای ارزیابی خواص، ترکیب‌های دیرگداز ریختنی مخلوط شده با آب بدون انجام لرزش و ویبراسیون درون قالب‌های استاندارد ۲۴ ساعت قالب‌ها باز و نمونه‌ها در خشک کن با دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. پس از خشک شدن کامل نمونه‌ها، خواص آن‌ها طبق استاندارد مورد آزمایش و بررسی کامل قرار گرفت. تعدادی از نمونه‌های خشک شده نیز در دمای مختلف (۱۲۵۰ و ۱۴۵۰ °C) در کوره الکتریکی به مدت سه ساعت سینتر شد و خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

## روش‌های ارزیابی خواص

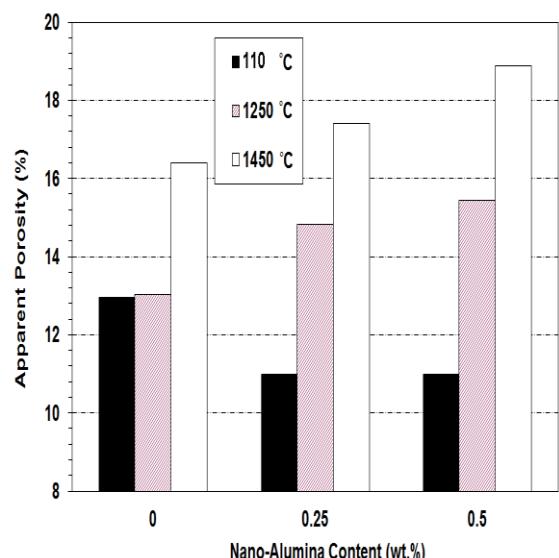
خواص فیزیکی شامل، چگالی ظاهری (A.D)، تخلخل ظاهری (A.P)، خواص مکانیکی شامل، استحکام فشاری سرد (C.C.S.) و استحکام خمشی سرد (M.O.R) برای نمونه‌های خشک شده و پخته شده مورد اندازه گیری و ارزیابی قرار گرفت. فازهای موجود در نمونه‌های خشک و پخته شده، توسط دستگاه پراش اشعه ایکس X-Ray



شکل ۲- تأثیر مقدار نانوذرات آلمینا بر چگالی بدن‌های دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف



شکل ۱- تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات آلمینا بر منحنی زمان- میزان خودجاری بودن دیرگداز ریختنی

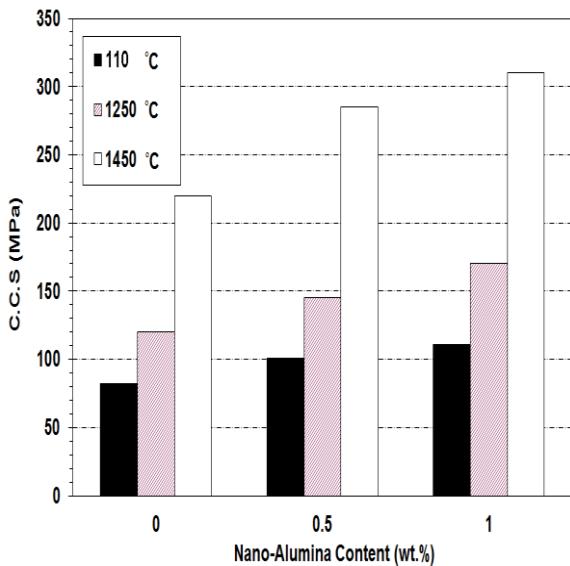


شکل ۳- تأثیر مقدار نانوذرات منیزیا بر میزان تخلخل دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف

با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می‌شود اگرچه زمان کارپذیری این دیرگداز ریختنی با افزایش میزان نانوذرات آلمینا کاهش می‌باید؛ اما دیرگداز ریختنی دارای یک درصد وزنی نانوذرات آلمینا هنوز از زمان کارپذیری مناسبی جهت نصب برخوردار است به‌گونه‌ای که در زمان ۲۰ دقیقه قابلیت ریختن در قالب بدون انجام ویراسیون را هنوز دارد و می‌تواند به صورت خودجاری ریخته شود. بنابراین، با توجه به نتایج درصد مناسب نانوذرات آلمینایی مورد مصرف حداکثر ۱ درصد وزنی می‌باشد که در ساخت نمونه‌ها و بررسی‌های خواص نمونه‌های ساخته شده همانند چگالی و استحکام مکانیکی استفاده شد.

### بررسی تأثیر افزودن نانوذرات آلمینا بر خواص فیزیکی ترکیب دیرگداز ریختنی

در شکل‌های ۲ و ۳ تأثیر میزان نانوذرات آلمینا بر چگالی و میزان تخلخل بدن‌های دیرگداز ریختنی کم سیمان پس از خشک شدن و پخت در دماهای مختلف نشان داده شده است.



شکل ۴- تأثیر مقدار نانوذرات آلومینا بر استحکام فشاری سرد دیرگذار ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل‌های ۴ و ۵ مشخص می‌شود که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب باعث کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی بدنه دیرگذار پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C می‌شود. این امر را می‌توان به تراکم ساختاری بیشتر بدنه دیرگذار با افزوده شدن نانوذرات آلومینا نسبت داد. از سوی دیگر نتایج نشان می‌دهند که با انجام پخت و همچنین افزایش دمای پخت میزان تخلخل بدنه دیرگذار ریختنی افزایش و در نتیجه چگالی نمونه‌ها کاهش یافته است که پخت نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰°C تاثیر بیشتری نسبت به دمای ۱۲۵۰°C بر افزایش تخلخل و کاهش چگالی دارد. به طور معمول در بدنه‌های سرامیکی با افزایش دما و به دلیل ایجاد پدیده سینترینگ تخلخل‌های بدنه کاهش و چگالی افزایش می‌یابد؛ اما افزایش میزان تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی این نوع بدنه دیرگذار با افزایش دمای پخت، می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای انبساطی در بدنه دیرگذار باشد که توانسته است در اثر تشکیل باعث از هم دور شدن ذرات و در نتیجه افزایش تخلخل گردد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگذار سبب افزایش بیشتر میزان تخلخل و در نتیجه کاهش بیشتر چگالی این نوع بدنه‌های دیرگذار پس از پخت در دماهای یاد شده می‌شود که این تاثیر پس از پخت در ۱۴۵۰°C بیشتر مشهود است. افزایش تخلخل و کاهش چگالی این نوع بدنه‌های دیرگذار با افزوده شدن نانوذرات آلومینا می-تواند نشان دهنده تشکیل بیشتر فازهای انبساطی در ترکیب بدنه پس از پخت باشد.

نانوذرات آلومینا با قرارگیری بین ذرات ریزدانه دیگر موجود در سیستم با یکدیگر تشکیل سیستم زمینه را می‌دهند و با ایجاد سینترینگ فاز جامد در دماهای پایین اتصال قوی‌تری را بین ذرات سیستم برقرار می‌کنند. بنابراین استحکام بدنه با اضافه شدن نانوذرات آلومینا افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج مشخص می‌شود که نانوذرات آلومینا بر افزایش استحکام پس از پخت تاثیر بیشتر داشته است.

با توجه به نتایج شکل‌های ۲ و ۳ مشخص می‌شود که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب باعث کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی بدنه دیرگذار پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C می‌شود. این امر را می‌توان به تراکم ساختاری بیشتر بدنه دیرگذار با افزوده شدن نانوذرات آلومینا نسبت داد. از سوی دیگر نتایج نشان می‌دهند که با انجام پخت و همچنین افزایش دمای پخت میزان تخلخل بدنه دیرگذار ریختنی افزایش و در نتیجه چگالی نمونه‌ها کاهش یافته است که پخت نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰°C تاثیر بیشتری نسبت به دمای ۱۲۵۰°C بر افزایش تخلخل و کاهش چگالی دارد. به طور معمول در بدنه‌های سرامیکی با افزایش دما و به دلیل ایجاد پدیده سینترینگ تخلخل‌های بدنه کاهش و چگالی افزایش می‌یابد؛ اما افزایش میزان تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی این نوع بدنه دیرگذار با افزایش دمای پخت، می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای انبساطی در بدنه دیرگذار باشد که توانسته است در اثر تشکیل باعث از هم دور شدن ذرات و در نتیجه افزایش تخلخل گردد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگذار سبب افزایش بیشتر میزان تخلخل و در نتیجه کاهش بیشتر چگالی این نوع بدنه‌های دیرگذار پس از پخت در دماهای یاد شده می‌شود که این تاثیر پس از پخت در ۱۴۵۰°C بیشتر مشهود است. افزایش تخلخل و کاهش چگالی این نوع بدنه‌های دیرگذار با افزوده شدن نانوذرات آلومینا می-تواند نشان دهنده تشکیل بیشتر فازهای انبساطی در ترکیب بدنه پس از پخت باشد.

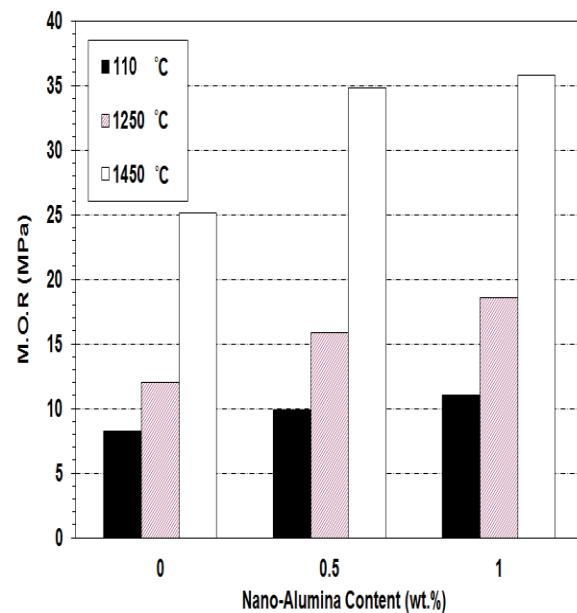
### بررسی تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر استحکام مکانیکی ترکیب دیرگذار ریختنی

در شکل‌های ۴ و ۵ نتایج مربوط به تاثیر افزودن مقداری مختلف نانوذرات آلومینا بر استحکام‌های فشاری و خمشی سرد بدنه دیرگذار ریختنی کم سیمان آلومینایی پس از خشک شدن و پخت در دماهای مختلف ارائه شده است.

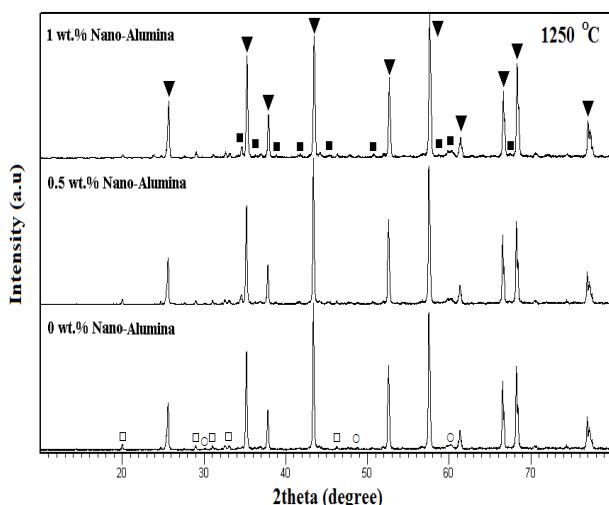
سایش آن در ارتباط است به گونه‌ای که افزایش استحکام مکانیکی، باعث بهبود مقاومت در برابر سایش می‌شود. با توجه به نتایج شکل ۴ مشخص می‌شود که افرودن نانوذرات آلمینا به دلیل افزایش میزان استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز ریختنی، باعث افزایش مقاومت در برابر سایش آن نیز می‌شود و برای کاربردهای این نوع دیرگدازها در مناطق تحت سایش آن را مطلوب‌تر می‌سازد.

### بورسی تأثیر افزودن نانوذرات آلمینا بر ترکیب فازی ترکیب دیرگداز ریختنی

در شکل ۶ تأثیر افزودن مقدار مختلف نانوذرات آلمینا بر ترکیب فازی دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینایی پس از پخت در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است.



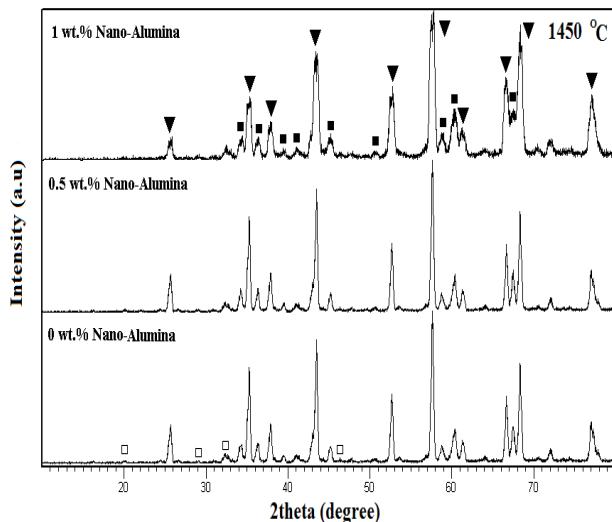
شکل ۵- تأثیر مقدار نانوذرات آلمینا بر استحکام خمشی سرد دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس دیرگداز ریختنی کم سیمان حاوی مقدار مختلف نانوذرات آلمینا پخته شده در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$ : کورانودوم، CA<sub>2</sub> :■، CA<sub>6</sub> :▲، CA :□

این امر می‌تواند ناشی از تشکیل بیش‌تر فازهای اتصالی بین ذرات با اضافه شدن نانوذرات آلمینا به ترکیب دیرگداز باشد؛ اما با مقایسه نتایج شکل ۳ و نتایج مربوط به استحکام‌های بدنه دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلمینا (شکل‌های ۴ و ۵) مشخص می‌شود که با وجود افزایش میزان تخلخل بدنه دیرگداز در اثر افزودن نانوذرات آلمینا با این وجود استحکام‌های بدنه دیرگداز افزایش یافته است. به‌طور معمول، در بدنه‌های سرامیکی با افزایش میزان تخلخل‌های بدنه از میزان استحکام مکانیکی بهشت کاسته می‌شود؛ اما در این نوع بدنه دیرگداز به‌نظر می‌رسد که برآیند افزایش استحکام مکانیکی ناشی از افزودن نانوذرات آلمینا بر کاهش استحکام مکانیکی ناشی از افزایش تخلخل‌ها غلبه داشته است؛ بنابراین افزودن نانوذرات آلمینا، باعث بهبود شرایط سینترینگ و افزایش بیش‌تر اتصالات بین ذرات شده است به گونه‌ای که افزایش تخلخل‌ها نیز نتوانسته از میزان استحکام مکانیکی کم کند. به‌طور معمول میزان استحکام فشاری با میزان سختی بدنه و در نتیجه با مقاومت در برابر

۱۴۵۰ °C نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۷ مشخص می‌شود که فازهای کوراندوم، هیبونیت و نیز فاز CA<sub>2</sub> فازهای اصلی در دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلمینایی بدون نانوذرات آلمینا پس از پخت در دمای ۱۴۵۰ °C هستند. با مقایسه نتایج شکل ۷ و شکل ۶ مشخص می‌شود که با افزایش دمای پخت از ۱۲۵۰ °C و انجام پخت در ۱۴۵۰ °C در ترکیب دیرگداز ریختنی کم سیمان آلمینایی با افزودن نانوذرات آلمینا از شدت پیکهای فاز CA<sub>2</sub> در ترکیب بدنه کاسته شده و از سوی دیگر فاز CA<sub>6</sub> در ترکیب بدنه تشکیل شده است.

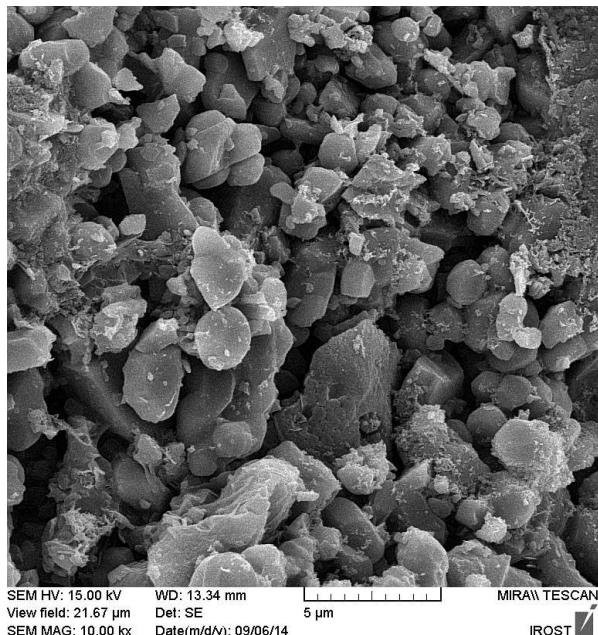


شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس دیرگداز ریختنی کم سیمان حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلمینا پخته شده در دمای ۱۴۵۰ °C (▼: کوراندوم، □: CA<sub>2</sub>, ■: CA<sub>6</sub>)

همان‌گونه که اشاره شد با افزایش دمای پخت بالای ۱۴۵۰ °C فاز CA<sub>2</sub> و فازهای دیگر ناشی از تجزیه سیمان با آلمینای موجود در ترکیب وارد واکنش می‌شود و تشکیل فاز CA<sub>6</sub> را می‌دهند؛ بنابراین با مصرف فاز CA<sub>2</sub> در واکنش از میزان آن در ترکیب کاسته می‌شود. مشخص شده است که افزایش دما (بالاتر از ۱۵۰۰ °C)، موجب انجام واکنش کامل بین تمامی فاز CA<sub>2</sub> موجود در ترکیب با آلمینا

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۶ مشخص می‌شود که فازهای کوراندوم و CA<sub>2</sub> فازهای اصلی در دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلمینایی بدون نانوذرات آلمینا پس از پخت در دمای ۱۲۵۰ °C هستند؛ اما نتایج نشان می‌دهند که با افزودن نانوذرات آلمینا فاز هیبونیت یا هگزا کلسیم آلمینات (CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=CA<sub>6</sub>) در ترکیب دیرگداز ریختنی پس از پخت در دمای ۱۲۵۰ °C نیز تشکیل می‌شود که با افزایش میزان نانوذرات آلمینا بر مقدار فاز هیبونیت نیز افزوده می‌شود. به طور کلی فاز CA<sub>2</sub> موجود در ترکیب ناشی از واکنش فاز CA موجود در سیمان با آلمینا در دماهای پایین (۱۱۰۰ °C) می‌باشد. با افزایش درجه حرارت بالای ۱۴۵۰ °C فاز CA<sub>2</sub> و فازهای دیگر ناشی از تجزیه سیمان با آلمینا واکنش می‌کنند و تشکیل فاز هیبونیت می‌دهند؛ بنابراین دمای تشکیل فاز هیبونیت را می‌توان بالای ۱۴۵۰ °C دانست [۲۵-۳۰]؛ اما با توجه به نتایج شکل ۶ استفاده از نانوذرات آلمینا، باعث تشکیل فاز هیبونیت در دماهای پایین تر (۱۲۵۰ °C) از دمای معمول تشکیل آن (۱۴۵۰ °C) شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل سطح ویژه بالای نانوذرات آلمینای مصرفی و در نتیجه قدرت بالای واکنش پذیری آن استفاده از نانوذرات آلمینا، باعث کاهش دمای تشکیل این فاز شده است. به دلیل شکل ورقه‌ای فاز هیبونیت تشکیل آن در بدن دیرگداز ریختنی، می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازها شود. نتایج استحکام مکانیکی ارائه شده در شکل‌های ۴ و ۵ نیز نشان دهنده افزایش استحکام‌های این نوع بدنها با اضافه شدن نانوذرات آلمینا در دمای ۱۲۵۰ °C هستند. همچنین فاز هیبونیت یک فاز انبساطی است و با تشکیل خود، می‌تواند باعث ایجاد و افزایش تخلخل‌های بدن دیرگداز شود. همان‌گونه که در نتایج شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده شد، افزودن نانوذرات آلمینا باعث افزایش تخلخل و کاهش چگالی بدن دیرگداز پس از پخت در دمای ۱۲۵۰ °C می‌شود. علت این افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی، می‌تواند مربوط به تشکیل فاز هیبونیت در ترکیب بدن دیرگداز باشد. در شکل ۷ تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات آلمینا بر ترکیب فازی دیرگداز ریختنی کم سیمان آلمینایی پس از پخت در دمای

همچنین مقداری از تخلخل ها بویژه تخلخل های درشت نیز در اثر نحوه مخلوط کردن و قالب ریزی ایجاد می شوند [۹-۱۲]. تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست دیرگذار ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینا پس از خشک شدن در  $110^{\circ}\text{C}$  در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸- تصویر ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینایی خشک شده در  $110^{\circ}\text{C}$  بدون نانوذرات آلمینا

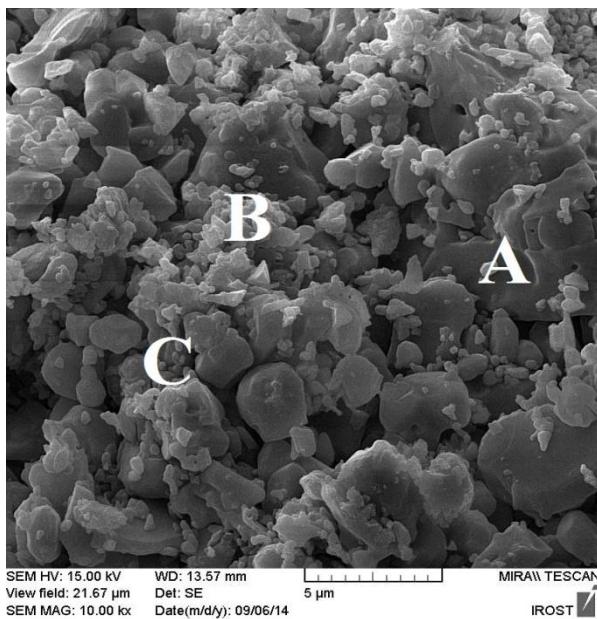
تصویر ارائه شده در شکل ۹ نشان دهنده ریزساختاری با تراکم و فشردگی بالاتر نسبت به ترکیب دیرگذار بدون نانوذرات آلمینا است. با توجه به تصاویر در نمونه دیرگذار حاوی نانوذرات آلمینا، استفاده از نانوذرات آلمینا باعث پر شدن بهتر و بیشتر فضاهای خالی بین ذرات درشتتر شده است. این امر منجر به کاهش تخلخل و افزایش استحکام بدنه دیرگذار می شود. در شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگذار ریختنی بدون نانوذرات آلمینا پس از پخت در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است.

می شود و بنابراین فاز  $\text{CA}_2$  می تواند از ترکیب حذف شود [۹-۱۲]. از طرف دیگر نتایج شکل ۸ نشان می دهد که افزودن نانوذرات آلمینا به ترکیب دیرگذار ریختنی، باعث افزایش شدت پیکهای فاز هیبونیت در ترکیب دیرگذار می شود. این امر نشان دهنده تشکیل بیشتر فاز هیبونیت در ترکیب با افزودن نانوذرات آلمینا می باشد؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانوذرات آلمینایی افزوده شده به ترکیب دلیل سطح ویژه بالاتر مناسب تر از ذرات آلمینایی موجود در ترکیب (ناشی از آلمینای راکتیو و آلمینای تابولار ریزدانه) جهت واکنش تشکیل هیبونیت می باشد و باعث کامل تر شدن واکنش تشکیل هیبونیت می شود. همچنین همان گونه که اشاره شد (مطابق نتایج شکل ۷)، افزودن نانوذرات آلمینا باعث کاهش دمای تشکیل فاز هیبونیت نیز می شود.

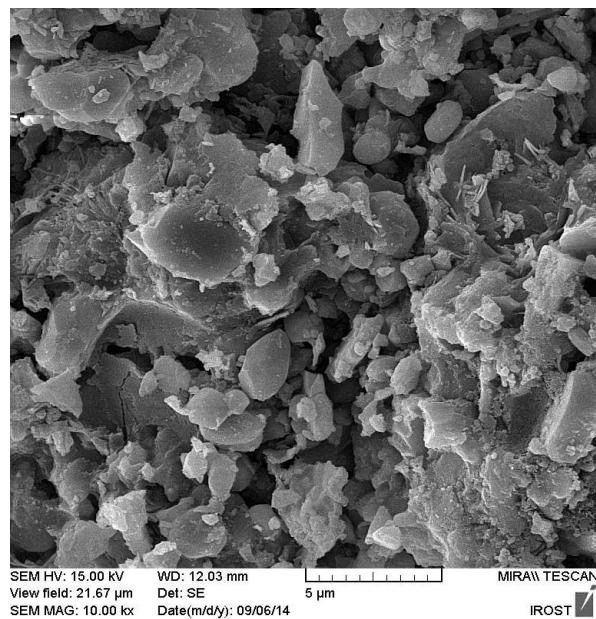
### بررسی ریزساختار دیرگذار ریختنی

تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست دیرگذار ریختنی بدون نانوذرات آلمینا پس از خشک شدن در  $110^{\circ}\text{C}$  در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل ۸، ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان بدون نانوذرات آلمینا را نشان می دهد که از ذرات درشت دانه (سنگدانه) با اندازه های مختلف تشکیل شده است که توسط سیستم اتصالی (زمینه دیرگذار ریختنی) متشكل از ذرات ریزدانه به یکدیگر متصل شده اند. همچنین در بین ذرات در ساختار تخلخل هایی نیز با اندازه های مختلف دیده می شود. مطابق با ترکیب مورد استفاده برای این نوع دیرگذار های ریختنی ذرات درشت دانه آلمینای تابولار است که با دانه بندی های مختلف استفاده شده است.

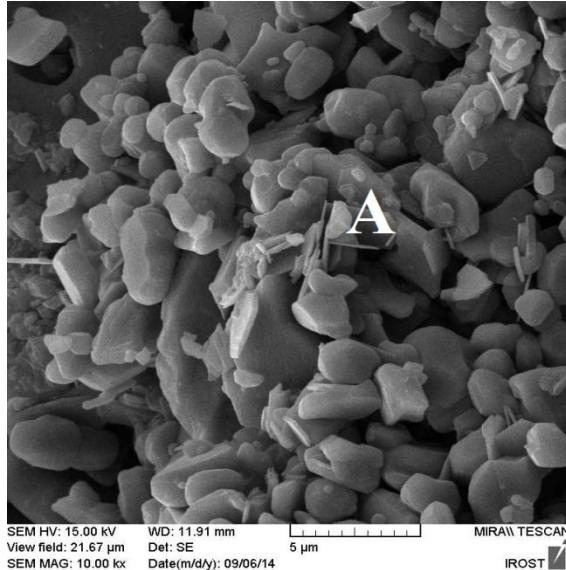
همچنین سیستم زمینه این نوع دیرگذار ریختنی متشكل از ذرات سیمان دیرگذار هیدراته شده بهمراه ذرات ریزدانه آلمینای تابولار و آلمینای راکتیو می باشد. پس از انجام واکنش های هیدراتاسیون سیمان و خشک شدن آب اضافی، ترکیب زمینه خشک شده و تبدیل به سیستم اتصالی می شود و موجب ایجاد استحکام بدنه دیرگذار می گردد. با خروج آب اضافی از ترکیب جای آن تخلخل ایجاد می شود.



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان آلمینایی پخته شده در  $125^{\circ}\text{C}$  بدون نانوذرات آلمینا



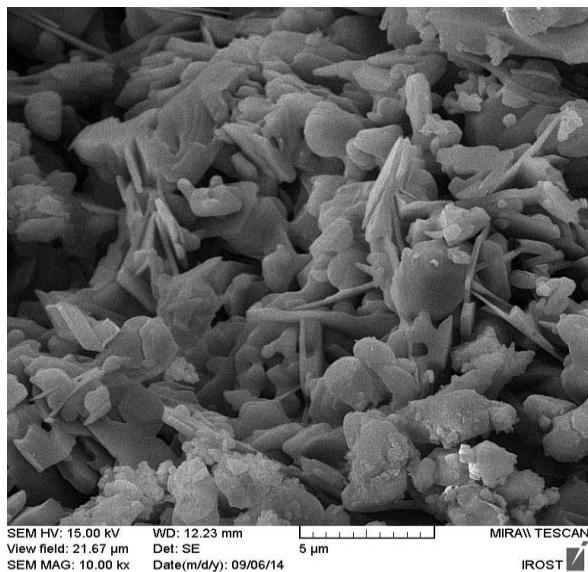
شکل ۹- تصویر ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان آلمینایی خشک شده در  $110^{\circ}\text{C}$  حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینا



شکل ۱۱- تصویر ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان آلمینایی پخته شده در  $125^{\circ}\text{C}$  حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینا

به طور کلی ترکیبات تشکیل شده در طی هیدراتاسیون سیمان‌های آلمینایی تا حدود  $550^{\circ}\text{C}$  دهیدراته می‌شوند. به گونه‌ای که بالای دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  در بدنه دیرگذار ریختنی فازهای هیدراته تبدیل به فازهای CA و  $\text{CA}_2$  خواهند شد. در دمای بالای  $1200^{\circ}\text{C}$  نیز فاز CA با آلمینای موجود در ترکیب وارد واکنش می‌شود و باعث تشکیل مقدار بیشتری از فاز  $\text{CA}_2$  می‌شود [۶-۸]. با توجه به بررسی‌های ریزساختاری و آنالیز نقطه‌ای صورت گرفته بر روی دیرگذار ریختنی بدون نانوذرات آلمینا پس از پخت در  $1250^{\circ}\text{C}$  (شکل ۱۰) حضور فازهای کوراندوم (نقطه A)، CA (نقطه B) و  $\text{CA}_2$  (نقطه C) مشخص شد. در شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگذار ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینا پس از پخت در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است.

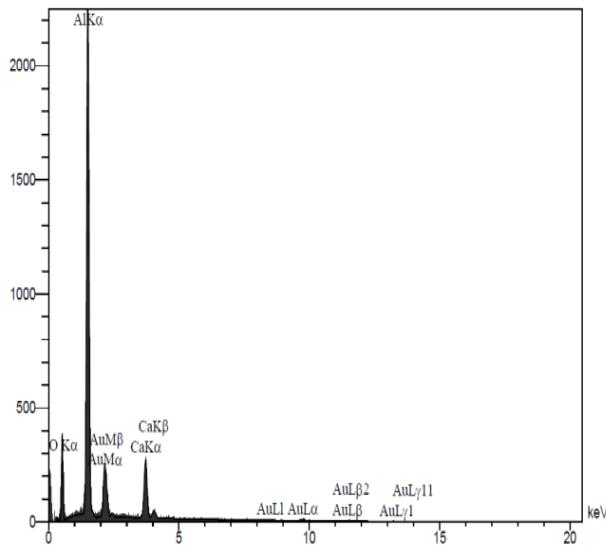
با توجه به تصاویر ارائه شده مشخص می‌شود که ذرات ورقه‌ای شکل هیبونیت بیشتری در ترکیب دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلمینیا نسبت به ترکیب دیرگداز بدون نانوآلومینیا تشکیل شده است. تشکیل بیشتر فاز هیبونیت، موجب بهبود استحکام مکانیکی دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلمینیا نسبت به دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلمینیا شده است (نتایج شکل‌های ۴ و ۵). به دلیل تشکیل بیشتر فاز هیبونیت در ریزساختار دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلمینیا مقدار تخلخل بیشتری نیز در ریزساختار با توجه به تصاویر در مقایسه با دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلمینیا دیده می‌شود که با نتایج مربوط به خواص فیزیکی ارائه شده در شکل‌های ۲ و ۳ مطابقت دارد.



شکل ۱۳- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینیایی پخته شده در  $1450^{\circ}\text{C}$  بدون نانوذرات آلمینیا

ریزساختار دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلمینیایی خودجاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده تاثیر مثبت نانوذرات آلمینیا بر خواص دیرگدازهای ریختنی مورد

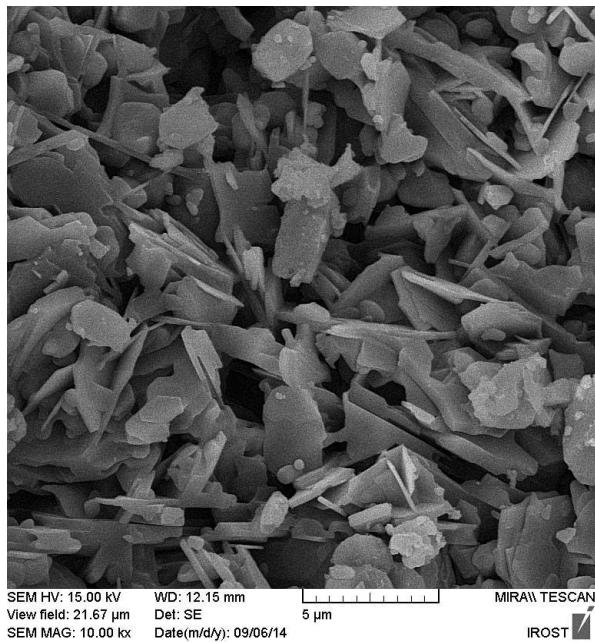
با توجه به تصویر شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، ذراتی ورقه‌ای شکل در بین ذرات دیگر ترکیب تشکیل شده‌اند که با توجه به نتایج آنالیز فازی (شکل ۶) این ذرات ورقه‌ای شکل مربوط به فاز هیبونیت می‌باشد. از ذره ورقه‌ای شکل مربوط به نقطه A در شکل ۱۱ آنالیز نقطه‌ای EDS گرفته شد که نتیجه آن در شکل ۱۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز EDS شکل ۱۲ نشان می‌دهد که ذرات صفحه‌ای شکل موردنی آنالیز از نوع فاز هیبونیت می‌باشد. در شکل ۱۳، تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلمینیا پس از پخت در  $1450^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. همچنین در شکل ۱۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینیا پس از پخت در  $1450^{\circ}\text{C}$  ارائه شده است.



شکل ۱۲- آنالیز EDS مربوط به نقطه A در ریزساختار دیرگداز ریختنی ارائه شده در شکل ۱۲

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر افزودن نانوذرات آلمینیا بر خواص جریان یابی، خواص فیزیکی و مکانیکی، آنالیز فازی و



شکل ۱۴- تصویر ریزساختار دیرگذار ریختنی کم سیمان خودجاری آلمینایی پخته شده در  $1550^{\circ}\text{C}$  حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلمینا

بررسی بهویژه خواص جریان یابی و مکانیکی آن می‌باشد. با افزایش میزان نانوذرات آلمینا میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری دیرگذار ریختنی کاهش می‌یابد. سطح ویژه بالای نانوذرات آلمینا، باعث افزایش نیروهای جاذبه بین ذرات می‌شود و میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری را کاهش می‌دهد. با افزودن نانوذرات آلمینا به ترکیب استحکام‌های خمی و استحکام فشاری سرد بدندهای خشک شده افزایش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به پر شدن فضاهای خالی بین ذرات توسط نانوذرات آلمینا و در نتیجه کاهش تخلخل نسبت داد. استفاده از نانوذرات آلمینا در ترکیب سبب ایجاد فاز هیبونیت در دمای ۱۲۵۰ تا ۱۴۵۰ می‌گردد. علت این امر را می‌توان به سطح ویژه بالای نانوذرات آلمینا نسبت داد. تشکیل فاز هیبونیت در بدنه به دلیل انسیاط حجمی ایجاد شده باعث افزایش تخلخل بدنه دیرگذار می‌شود. با این وجود به دلیل برقراری پیوند قوی فاز هیبونیت با دیگر ذرات تشکیل آن باعث افزایش استحکام مکانیکی بدنه دیرگذار می‌شود.

### References:

- 1- T.M. Souza, A.P. Luz, M.A.M. Brito and V.C. Pandolfelli, "In situ elastic modulus evaluation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  refractory castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 1699-1707, 2014.
- 2- C. Gogtas, H.F. Lopez and K. Sobolev, "Role of cement content on the properties of self-flowing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  refractory castables", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, pp. 1365-1373, 2014, .
- 3- P.C. Evangelista, C.Parr and C.Revais, "Control of formulation and optimization of self-flow castables based on pure calcium aluminates", Refractories Applications and News, Vol. 7, pp. 14-18, 2002.
- 4- B.Myrhe and A.Hundred, "On the influence of super fines in high alumina castables", XXXIXth International Colloquium refractories, Eurogress, pp.184-188, 1996.
- 5- R.G. Pileggi, A.R.F. Pardo and V.C. Pandolfelli, "CN Refractories", special refractories, Vol. 6, 38, 2002.
- 6- A.P. Luz, M.M. Miglioli, T.M. Souza, S. Hashimoto, S. Zhang and V.C. Pandolfelli, "Effect of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{C}$  refractory castables performance", Ceramics International, Vol. 38, pp. 3791-3800, 2012.
- 7- J.E. Funk and D.R. Dinger, "Particle Size Control for High-Solids Castable Refractories", Am. Ceram. Soc. Bulletin, Vol. 73, pp. 66-69, 1994.
- 8- D.Y. Miyaji, T. Tonnesen and J.A. Rodrigues, "Fracture energy and thermal shock damage resistance of refractory castables containing eutectic aggregates", www.SID.ir

- Ceramics International, Vol. 40, pp. 15227-15239, 2014.
- 9- J. M. Auvray, C. Gault and M. Huger, "Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina-magnesia refractory castables", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 1953-1960, 2008.
- 10- T.M. Souza, M.A.L. Braulio, A.P. Luz, P. Bonadia, V.C. Pandolfelli, Ceramics International, 38, 2012, 3969.
- 11- E. Prestes, J. Medeiros, D.T. Gomes, J.L.B.C. Veiga and V.C. Pandolfelli, "Hot-erosion of nano-bonded refractory castables for petrochemical industries", Ceramics International, Vol. 39, pp. 2611-2617, 2013.
- [12] V. Kumar, V.K. Singh, A. Srivastava and P.H. Kumar, "Auto-combustion processed high alumina cement and its implementation as bauxite based low cement castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 16767-16777, 2014.
- [13] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio and V.C. Pandolfelli, "The corrosion and microstructure relationship for cement-bonded spinel refractory castables", Ceramics International, Vol. 38, pp. 2177-2185, 2012.
- [14] S. Maitra and S. Das, "Effect of TiO<sub>2</sub> on the properties of ultralow-cement alumina-spinel castables", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 47, pp. 63-67, 2006.
- [15] A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio and V.C. Pandolfelli, "Creep behavior modeling of silica fume containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables", Ceramics International, Vol. 38, pp. 327-332, 2012.
- [16] S. Mukhopadhyay and P.K. Das Po, "Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable", Ceramics International, Vol. 30, pp. 369-380, 2004.
- [17] P. Gehre, C.G. Aneziris, D. Veres, C. Parr, H. Fryda and M. Neuroth, "Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33, pp. 1077-1086, 2013.
- [18] S. Otroj, M. R. Nilforushan, A. Daghighi and R. Marzban, "Impact of Dispersants on the Mechanical Strength Development of Alumina-Spinel Self-flowing Refractory Castables", Ceramics – Silikáty, Vol. 54, pp. 284-289, 2010.
- [19] L.A. Di'az and R. Torrecillas, "Hot bending strength and creep behaviour at 1000–1400 °C of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 53-58, 2009.
- [20] A.P. Silva, A.M. Segadães, D.G. Pinto, L.A. Oliveira and T.C. Devezas, "Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables", Powder Technology, Vol. 226, pp. 107-113, 2012.
- [21] T.M. Souza, A.P. Luz and V.C. Pandolfelli, "Magnesium fluoride role on alumina-magnesia cement-bonded castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 14947-14956, 2014.
- [22] L.A. Di'az, R. Torrecillas, A.H. de Aza and P. Pena, "Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 4623-4631, 2007.
- [23] N.M. Rendtorff, N.E. Hipedinger, A.N. Scian and E.F. Aglietti, "Zirconia Reinforcement of Cement Free Alumina Refractory Castables by Two Routes",

Procedia Materials Science, Vol. 1, pp. 403-409, 2012.

[24] D.G. Pinto, A.P. Silva, A.M. Segadães and T.C. Devezas, "Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement", Ceramics International, Vol. 38, pp. 3483-3488, 2012.

[25] S. Otroj, R. Marzban, Z.A. Nemati, N. Sajadi and M.R. Nilforushan, "Behaviour of Alumina-Spinel Self-flowing Castables with Nano-Alumina Particles Addition", Ceramics - Silikáty, Vol. 53, pp. 98-101, 2009.

[26] S. H. Badiee, S. Otroj, "Non-cement refractory castables containing nano-silica: Performance, microstructure, properties", Ceramics - Silikáty, Vol. 53, pp. 297-302, 2009.

[27] S. H. Badiee and S. Otroj, The Effect of Nano-Titania Addition on the Properties of High-Alumina Low-cement Self-flowing Refractory Castables, Ceramics - Silikáty, Vol. 55, pp. 319-325, 2011.

[۲۸] س.ح . بدیعی، س.اطرج، "بررسی تاثیر نانوذرات منیزیا بر خواص دیرگذارهای ریختنی کم سیمان آلومینا بالای خودجاری"، مجله تحقیقات مواد نانو کامپوزیتی، دوره ۲، شماره ۶، ص ۹۷-۱۰۴، زمستان ۱۳۸۹

[29] M. Nouri-Khezrabad, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard and H.R. Rezaie, "Nano-bonded refractory castables", Ceramics International, Vol. 39, pp. 3479-3497, 2013, .

[30] M. Nouri-Khezrabad, A.P. Luz, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie and V.C. Pandolfelli, "Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 14523-14527, 2014.

[۳۱] ارجمندی، ا. منشی، ر. اعمادی، "بررسی اثر اندازه دانه کاربید سیلیسیم در تولید جرم ریختنی نسوز خیلی کم سیمان برای صنایع فولاد،" مجله علمی پژوهشی مواد نوین، دوره ۱، شماره ۲، ص ۲۱-۲۸، زمستان ۱۳۸۹

[۳۲] س. بیگلر، ح. سرپولکی، ع. نعمتی، ع. سوری، "بررسی ریزساختار و ویژگی‌های جرم‌های ریختنی دیرگذار اسپینل درجا حاوی افزودنی  $ZrSiO_4$ " مجله علمی پژوهشی مواد نوین، دوره ۲، شماره ۲، ص ۹۷-۱۰۸، زمستان ۱۳۹۰