

# تأثیر پیونددهنده‌های مختلف سیلیکاتی، فسفاتی و سولفاتی بر میزان بلوکه‌شدن جرم‌های تاندیش ریخته‌گری پیوسته فولاد

سیدموسی سیادتی<sup>۱</sup>، احمد منشی<sup>۲</sup>، ابراهیم کرمان<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی اصفهان

S\_m\_siadati@ma.iut.ac.ir

## چکیده

یکی از مشکلات دامنگیر صنایع فولادسازی، بلوکه‌شدن دو لایه کاری و دائمی تاندیش می‌باشد که موجب مصرف زیاد مواد نسوز و ایجاد هزینه‌های بالا می‌شود. این مشکل در اثر استفاده از پیونددهنده‌های حاوی اکسیدهای زودذوب رخ می‌دهد، به‌طوری‌که در دماهای بالای پروسه ریخته‌گری پیوسته، در اثر تشکیل فازهای زودذوب و واکنش این فازها با دو لایه کاری و دائمی، در قسمت‌هایی از تاندیش این دو لایه در هم نفوذ کرده و به هم می‌چسبند. نفوذ دو لایه در یکدیگر، پروسه تخلیه پوسته باقیمانده را مشکل و در برخی موارد غیرممکن ساخته و باعث آسیب رساندن به لایه دائمی و کاهش عمر مفید این لایه می‌شود. در تحقیق حاضر به مطالعه و بررسی خواص سه گروه از پیونددهنده‌های فسفاتی، سیلیکاتی کمپلکس و سولفاتی جهت انتخاب مناسبترین پیونددهنده برای به کارگیری در ترکیب جرم‌های تاندیش و کاهش مشکلات مربوط به پروسه تخلیه پوسته باقیمانده پرداخته شده است. نتایج مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز فازی با پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در میان پیونددهنده‌های مورد آزمایش، پیونددهنده سولفات منیزیم پتانسیل بهتری را برای استفاده در ترکیب جرم‌ها دارا است، به نحوی که این پیونددهنده در دماهای پایین، استحکام فوق‌العاده‌ای را ایجاد می‌کند و در دماهای بالا به دلیل اینکه هیچگونه اکسید زودذوبی را که باعث ایجاد فاز مذاب و بهبود زینترینگ شود با خود به همراه نمی‌آورد، پروسه تخلیه پوسته باقیمانده راحت‌تر انجام شده و آسیبی به لایه دائمی نیز نمی‌رسد.

## واژه‌های کلیدی:

پیونددهنده، تاندیش، تخلیه پوسته باقیمانده، زینترینگ، باندهای سولفاته.

## ۱- مقدمه

یک ظرف میانی برای انتقال فولاد مذاب از پاتیل به قالب ریخته‌گری نام برده نمی‌شود، بلکه آن را به‌عنوان آخرین مرحله‌ای که در آن خواص موردنظر را می‌توان تأمین کرد و همچنین محفظه‌ای برای تصفیه نهایی فولاد مذاب و کاهش آخال‌های آن قبل از ورود به قالب ریخته‌گری می‌شناسند [۲ و ۳].

صنعت آهن و فولاد با مصرف حدوداً ۷۰٪ مواد دیرگداز، از مهمترین مصرف‌کنندگان این محصولات می‌باشد [۱]. تاندیش ریخته‌گری پیوسته یکی از واحدهای مصرف‌کننده دیرگدازها در صنایع فولادسازی می‌باشد. امروزه از تاندیش تنها به‌عنوان

اکسیدهای قلیایی با تشکیل فازهای مذاب در دماهای بالا و واکنش این فازها با لایه دائمی منجر به نفوذ دو لایه درهم و بالطبع بلو که شدن تاندیش می شوند. در نتیجه این عمل، تخلیه پوسته باقیمانده لایه کاری دشوار شده و به لایه دائمی در هنگام پروسه تخلیه پوسته باقیمانده آسیب وارد می شود. تغییر ترکیب شیمیایی لایه دائمی که توسط ذوب دو لایه ایجاد می گردد، ضریب انبساط حرارتی سطح لایه دائمی را افزایش می دهد. اختلاف در میزان انبساط سطح و باقیمانده لایه دائمی، منجر به پوسته ای شدن لایه دائمی و تخریب آن می شود [۶ و ۷].

از جمله پیوندهای متداول مورد استفاده در ترکیب جرم های تاندیش می توان به سیلیکات های فلزات قلیایی و یا فسفات های فلزات قلیایی و یا ترکیبی از هر دو اشاره کرد. تحقیقات زیادی استفاده از سیلیکات های سدیم یا آب شیشه را در جرم های تاندیش که در دماهای بالا، باعث افزایش استحکام می شوند، گزارش کرده اند [۸-۱۱]. این پیوندها با ایجاد فازهای شیشه ای در دماهای بالا باعث بهبود فرآیند زینترینگ و در نتیجه افزایش استحکام می شوند [۱۲]. دسته دیگر از پیوندهای هائیکه شدیداً مورد استفاده قرار می گیرند، پیوندهای فسفاتی پایه سدیمی هستند که از آن جمله می توان به تری پلی فسفات سدیم، مونوفسفات سدیم و هگزامتافسفات سدیم اشاره کرد. طبیعت چند ظرفیتی اتم P که منجر به اتصال متقاطع می شود و همچنین واکنش های شیمیایی که بین کلوخه های نسوز و پیوندهای اتفاق می افتد، باعث افزایش استحکام جرم های حاوی این پیوندها در دماهای پایین می گردد. باندهای فسفاتی ناشی از به کارگیری این پیوندها عمدتاً در محدوده دمای ۱۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به تدریج به اکسیدهای سازنده باندهای تجزیه می شوند [۱۳].

در میان این اکسیدها، اکسید شیشه ساز فسفر ( $P_2O_5$ ) که اصلی ترین جزء پیوندها است تا دمای حدود ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد تبخیر نشده و باعث به وجود آمدن مشکلاتی می شود. در دماهای بالا این اکسید با دیگر اکسیدهای آزاد شده مانند

دیرگدازهای به کار رفته در جداره تاندیش شامل سه لایه دیرگداز با وظایف مختلف می باشد. در لایه اول که لایه ایمنی نیز نامیده می شود از آجرهای شاموتی به منظور محافظت و نگهداری بدنه فولادی تاندیش در زیر دمای بحرانی آن در طول عملکرد تاندیش استفاده می گردد. لایه دوم که لایه دائمی نامیده می شود از جرم های ریختنی کم سیمان یا از آجرهای آلومینایی تشکیل شده است.

در نهایت خارجی ترین لایه در داخل تاندیش لایه مصرفی یا لایه کاری می باشد که در حقیقت نوعی جرم دیرگداز پایه منیزی است. وظیفه اصلی این لایه امکان خارج کردن سرباره و مذاب باقیمانده بدون وارد آمدن آسیب به لایه دائمی است. از جمله وظایف دیگر این لایه می توان به جلوگیری از تلفات حرارتی، محافظت آجرهای لایه ایمنی از آسیب های حرارتی و شیمیایی ناشی از تماس مستقیم با مذاب فلز و کاهش میزان ناخالصی های اکسیدی اشاره کرد [۴].

پس از اعمال لایه کاری به تاندیش، تاندیش به مدت ۱۲ ساعت در هوا خشک شده و سپس به مدت ۳ تا ۵ ساعت در دمای ۶۰۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می شود. همچنین قبل از عملکرد تاندیش و مذاب ریزی، به علت پایین بودن مقاومت به شوک حرارتی منیزیت مورد استفاده در ترکیب جرم، تاندیش به مدت ۲ تا ۳ ساعت در دمای ۱۲۵۰-۱۲۰۰ درجه سانتی گراد پیش گرم می شود [۵].

یکی از مشکلات مطرح موجود در استفاده از تاندیش، پدیده بلو که شدن می باشد که باعث ایجاد هزینه های بالا و مصرف زیاد مواد می گردد. این اتفاق وقتی رخ می دهد که در قسمت هایی از تاندیش دو لایه کاری و دائمی در هم نفوذ کرده و به هم می چسبند. در نتیجه، هنگام برگرداندن تاندیش، عوامل سرباره و مذاب باقیمانده به صورت قفل شده در جرم قرار گرفته و از آن خارج نمی شود.

در این حالت به تاندیش حالت بلو که اطلاق می گردد. مهمترین عامل در بلو که شدن جرم های تاندیش نوع پیوندهای مصرفی در ترکیب جرم می باشد، به طوری که پیوندهای شامل

جدول (۱): آنالیز اکسیدی منیزیت مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها.

MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O
۹۱	۴/۵	۳/۳	۰/۸	۰/۳	۰/۱

## ۲- روش تحقیق

در این تحقیق از منیزیای زینتر شده ایرانی به‌عنوان ماده اولیه اصلی استفاده شد که آنالیز اکسیدی آن در جدول (۱) نشان داده شده‌است. همان‌طور که دیده می‌شود منیزیای انتخابی دارای مقادیر عمده‌ای از اکسید منیزیم به‌عنوان اکسید اصلی می‌باشد. از آنجایی که مهمترین هدف این تحقیق اثر نوع پیونددهنده مصرفی بر خواص جرم روکش تاندیش و میزان بلو که شدن آن می‌باشد، از وارد کردن سایر افزودنی‌ها در ترکیب جرم خودداری شده تا فقط اثر افزودن پیونددهنده بررسی شود. برای بررسی اثر نوع پیونددهنده بر خواص فیزیکی و مکانیکی جرم، نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام فشاری سرد، نمونه‌هایی در قالب فولادی با ابعاد ۵×۵×۵cm که شامل ۹۶٪ کلوخه منیزیا و ۴٪ از هر نوع پیونددهنده به‌همراه مقدار کافی آب می‌باشد، شکل داده‌شد. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در معرض حرارت قرار گرفتند.

سپس تعدادی از نمونه‌ها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت و تعدادی دیگر در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت مطابق با برنامه حرارتی مشخص در کوره الکتریکی حرارت داده شدند. آنگاه مطابق با استانداردهای ASTM C-133-97 و ASTM C-20-92 به ترتیب استحکام فشاری سرد، دانسیته و تخلخل ظاهری نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین مطالعات فازشناسی با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) و مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور مقایسه بهتر رفتار نمونه‌ها انجام گردید. ترکیب شیمیایی پیونددهنده‌های سیلیکاتی مورد آزمایش در جدول (۲) آورده شده‌است.

## ۳- نتایج و بحث

مقادیر استحکام فشاری سرد نمونه‌ها در دماهای مختلف عملیات حرارتی در شکل (۱) نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقادیر استحکام در دماهای پایین

CaO و Na<sub>2</sub>O تشکیل فازهای شیشه‌ای داده و باعث نفوذ دو لایه کاری و دائمی در هم می‌شود [۱۴]. بنابراین در هر صورت با به کارگیری پیونددهنده‌های فسفاتی، هر چند که این پیونددهنده شامل فلزات قلیایی نباشد به خاطر تجزیه این پیونددهنده و آزاد شدن اکسید فسفر که اکسید شیشه‌ساز قوی است و واکنش این اکسید با ناخالصی‌هایی مثل SiO<sub>2</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Na<sub>2</sub>O و K<sub>2</sub>O که از طریق مواد اولیه وارد می‌شود، فازهای زودذوب تشکیل شده که زینترینگ لایه کاری و دائمی و در نتیجه تخلیه پوسته باقیمانده مشکل را باعث می‌شود.

یکی دیگر از مشکلات پیونددهنده‌های مورد استفاده در صنعت وجود اکسید سدیم در ترکیب آنها می‌باشد. علاوه بر مشکلات ذکر شده، اکسید سدیم می‌تواند به لایه دائمی نفوذ کرده و آلومین α را به آلومین β تبدیل کند. در اثر این تغییر فاز، تغییرات حجمی حدود ۱۵٪ به وجود می‌آید. این تغییر حجمی زیاد باعث پوسته‌ای شدن سطح لایه دائمی و کاهش استحکام آن نیز می‌گردد [۱۵ و ۱۶]. در تحقیق حاضر بررسی مفصلی بر روی سه گروه پیونددهنده فسفاتی، سیلیکاتی و سولفاتی جهت انتخاب و جایگزینی پیونددهنده‌ای که مشکلات تخلیه پوسته باقیمانده را به حداقل ممکن برساند، انجام شده‌است.

پیونددهنده‌های فسفاتی مورد آزمایش تری‌پلی فسفات سدیم (TPP)، هگزامتاسفات سدیم (HMP) و مونوسدیم فسفات (MSP)، پیونددهنده‌های سولفاتی مورد آزمایش سولفات آلومینیوم (AIS)، آمونیوم (AmS)، منیزیم (MgS)، سدیم (SoS)، کلسیم (CaS)، پتاسیم (PoS) و اسیدسولفامیک (AS) و پیونددهنده‌های سیلیکاتی کمپلکس مورد آزمایش پیونددهنده‌های وارداتی از یکی از شرکت‌های آلمانی می‌باشند.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی پیونددهنده‌های سلیکاتی کمپلکس مورد استفاده.

نام پیونددهنده	SiO <sub>2</sub> (%wt)	CaO(%wt)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%wt)	Na <sub>2</sub> O(%wt)	K <sub>2</sub> O(%wt)
ST5	۵۴	۱۹	-	-	۱۴
S12	۳۹	۱۹	-	۱۸	-
AS21	۴۳	-	۱۹	۳۰	-
KB7195	۵۶	-	۱۰	۱۷	-

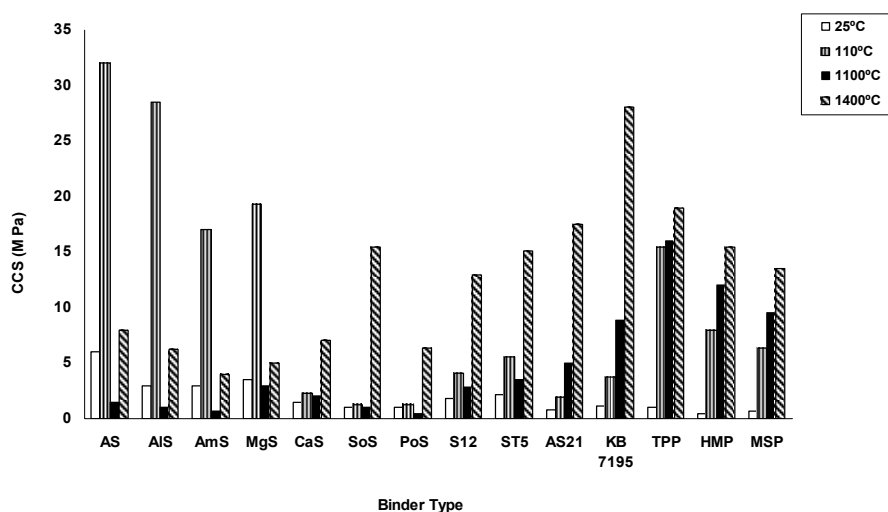
به مقدار باندهای سولفات که بستگی مستقیمی به مقدار SO<sub>3</sub> در ترکیب پیونددهنده دارد، ربط داد به طوری که پیونددهنده اسید سولفامیک با مقدار ۸۲/۵٪ وزنی SO<sub>3</sub> که منجر به خاصیت اسیدی بیشتر آن می‌شود (pH = ۱/۳) بالاترین استحکام را در بین نمونه‌ها دارا است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار pH استحکام نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

جدول (۳) اطلاعات مربوط به پیونددهنده‌های سولفاتی مورد آزمایش را نشان می‌دهد. در سه نمونه دیگر با وجود اینکه مقادیر نسبتاً زیادی SO<sub>3</sub> در ساختار پیونددهنده‌ها وجود دارد، اما به دلیل خاصیت بازی ذاتی این پیونددهنده‌ها، هیچگونه واکنش شیمیایی ما بین پیونددهنده‌ها و ذرات کلوخه به منظور تشکیل باندهای سولفات و در نتیجه افزایش استحکام صورت نمی‌گیرد. متشاه تفاوت در خاصیت اسیدی و بازی این پیونددهنده‌ها به اجزای تشکیل دهنده آنها برمی‌گردد. همان‌طور که می‌دانیم سولفات‌ها در دسته‌بندی شیمیایی جزء گروه نمک‌ها می‌باشند، حال برخی نمک‌ها، نمک بازی بوده و برخی دیگر اسیدی. نمک حاصل از اسید ضعیف و باز قوی، یک نمک بازی است و بالعکس نمک حاصل از یک باز ضعیف و اسید قوی، نمک اسیدی است. سولفات منیزیم یا آلومینیوم دارای خاصیت اسیدی هستند، زیرا از اسید سولفوریک قوی و بازهای ضعیفی همچون منیزیم هیدروکسید یا آلومینیم هیدروکسید به وجود آمده‌اند. اما سولفات سدیم یا پتاسیم نمک بازی هستند، زیرا بازهایی همچون سدیم هیدروکسید یا پتاسیم هیدروکسید بازهای قوی هستند که خاصیت بازی آنها قوی‌تر از خاصیت اسیدی اسید سولفوریک می‌باشد. در واقع وقتی این پیونددهنده‌ها در آب حل می‌شوند،

(۲۵ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) مربوط به نمونه‌های سولفاتی AS، AIS، MgS و Ams و نمونه فسفاتی TPP می‌باشد. در سایر نمونه‌ها مقادیر استحکام، نسبت به استحکام نمونه‌های ذکر شده اعداد قابل توجهی نیستند. دو نوع رفتار کاملاً متفاوت در پیونددهنده‌های سولفاتی مورد آزمایش دیده می‌شود. دسته‌ای از این پیونددهنده‌ها استحکام‌های بسیار بالایی را در دماهای پایین به ارمغان می‌آورند و دسته‌ای دیگر استحکام‌های خیلی پایینی را ایجاد می‌کنند، به طوری که میزان این اختلاف تا حدود ۳۰ برابر نیز مشاهده شده است.

بررسی‌ها نشان داد علت تفاوت مقادیر استحکام در دماهای پایین به خاصیت اسیدی یا بازی ذاتی این پیونددهنده‌های سولفاتی برمی‌گردد. چنانکه پیونددهنده‌های اسیدی چون سولفات آلومینیوم، منیزیم، آمونیوم و اسیدسولفامیک که دارای خاصیت اسیدی هستند، استحکام‌های بالایی را ایجاد کرده و پیونددهنده‌های سولفات کلسیم، سدیم و پتاسیم که بازی هستند، استحکام‌های پایینی را ایجاد می‌کنند. این پیونددهنده‌های اسیدی وقتی در کنار MgO بازی قرار می‌گیرند به دلیل تمایل بالا برای واکنش، با یکدیگر به سرعت واکنش کرده و ضمن ایجاد Mg(OH)<sub>2</sub> و ترکیبات پیچیده‌ای از اکسید منیزیم و سولفات، باندهای مستحکمی را به وجود می‌آورند. شکل (۲) که گاهی این اتصالات از لحاظ استحکام، با اتصال ناشی از سیمان سورل مطابقت می‌کند. باندهای سولفات به صورت سوزن‌های بسیار ریزی در نمونه‌های سولفاتی با خاصیت اسیدی قابل مشاهده است.

مقدار استحکام بالای ۴ نمونه سولفاتی مذکور را می‌توان



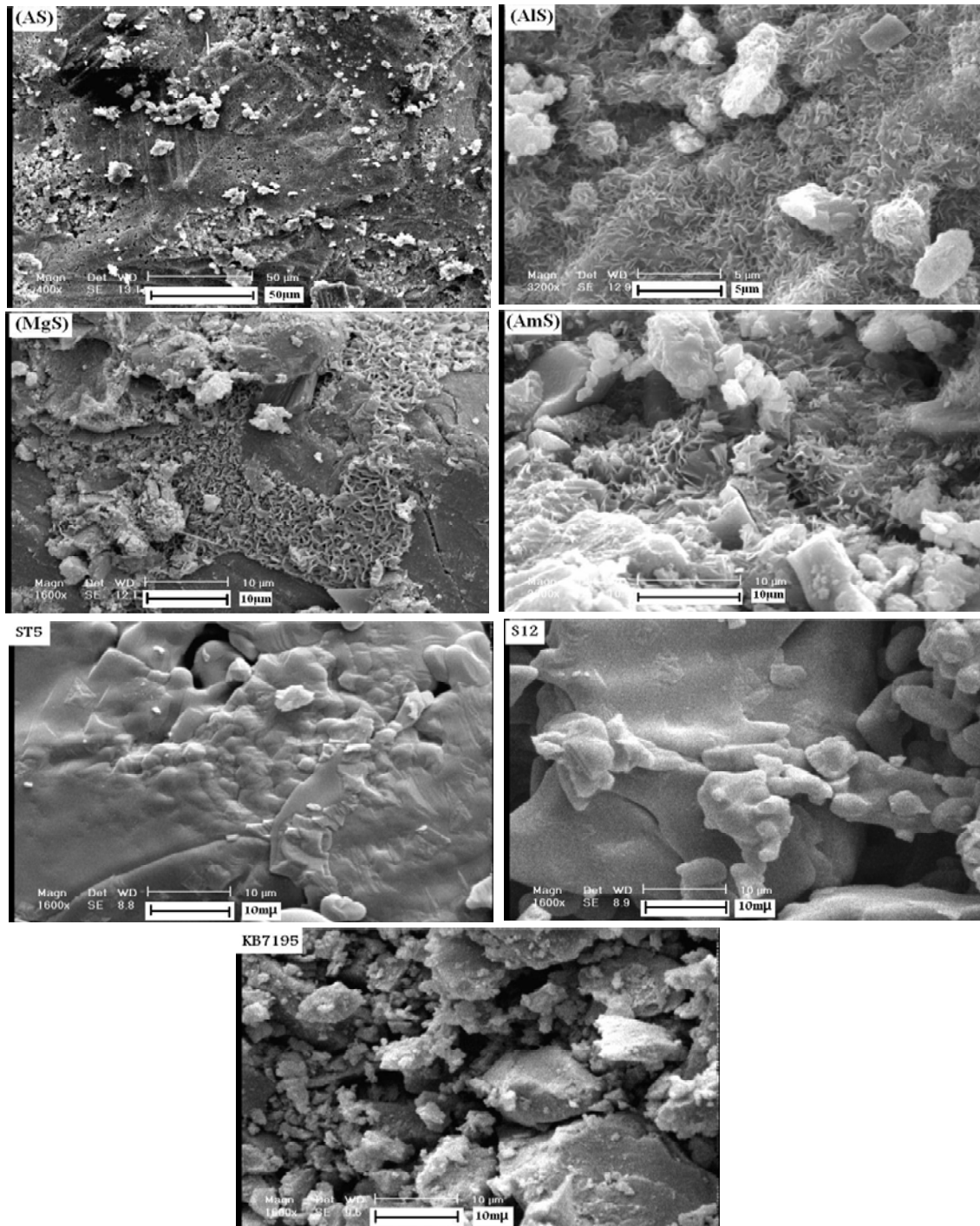
شکل (۱): استحکام فشاری سرد نمونه‌های مورد آزمایش بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف.

جدول (۳): اطلاعات مربوط به پیونددهنده‌های سولفاتی مورد آزمایش.

SO <sub>3</sub> %	pH	$\frac{\sigma(1400^{\circ}\text{C})}{\sigma(1100^{\circ}\text{C})}$	استحکام فشاری سرد (MPa)				فرمول شیمیایی	پیونددهنده
			۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰°C	۲۵°C		
۸۲/۵	۱/۳	۵/۳	۸	۱/۵	۳۲	۶	H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	اسید سولفامیک
۷۰	۳/۶	۶/۲	۶/۲	۱	۲۸/۵	۳	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	سولفات آلومینیوم
۶۱	۴/۱	۵/۷	۴	۰/۷	۱۷	۳	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات آمونیوم
۶۶	۴/۴	۱/۷	۵	۳	۱۹/۳	۳/۵	MgSO <sub>4</sub>	سولفات منیزیم
۵۸	۱۱/۲	۳/۵	۷	۲	۲/۳	۱/۵	CaSO <sub>4</sub>	سولفات کلسیم
۵۶	۸/۹	۱۵/۵	۱۵/۵	۱	۱/۲	۱	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات سدیم
۴۶	۹/۴	۱۶	۶/۴	۰/۴	۱/۲	۱	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات پتاسیم

دیگر عاری از این اکسید هستند. این دو پیونددهنده شامل فازهای سیمانی (سیلیکات کلسیمی) C<sub>2</sub>S و C<sub>3</sub>S می‌باشند که با افزودن آب به ترکیب نمونه‌های شامل این دو پیونددهنده، این سیلیکات‌ها با آب واکنش می‌کنند تا هیدرات سیلیکات کلسیم (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·1.5H<sub>2</sub>O) و هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)<sub>2</sub>) شکل گیرد. هیدروکسید کلسیم که محصول هیدرولیکی از این دو سیلیکات کلسیم است، به وسیله مکانیزم انحلال مستقیم کریستالیزه می‌شود و بسیاری از فضاهای ما بین ذرات نوز را پر می‌کند. همچنین هیدرات سیلیکات کلسیم که از عوامل اصلی

تعداد یون‌های هیدروکسیدی که آزاد می‌کنند بیشتر از یون‌های هیدرونیوم می‌باشد و این منشاء بازی بودن این پیونددهنده‌ها می‌شود. همچنین شکل (۱) نشان می‌دهد که در میان پیونددهنده‌های سیلیکاتی مورد آزمایش دو نمونه S12 و ST5 مقادیر استحکام بیشتری را نسبت به سایر پیونددهنده‌های سیلیکاتی ایجاد می‌کنند. ترکیب شیمیایی این دو پیونددهنده علت بیشتر بودن مقادیر استحکام را نمایان می‌سازد، مشاهده می‌شود که در ترکیب شیمیایی دو پیونددهنده S12 و ST5 مقادیری اکسید کلسیم وجود دارد، در حالی که دو پیونددهنده

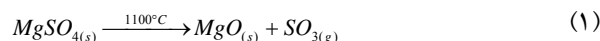


شکل (۲): تصاویر SEM نمونه‌ها بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲ ساعت.

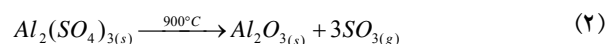
ادعا می‌باشند. تصاویر نشان می‌دهند که چگونه دوغاب حاصل از فازهای سیمانی این دو پیونددهنده، سطح و بین ذرات را در بر گرفته و باعث افزایش استحکام نمونه‌ها در دماهای پایین شده است، در حالی که در تصویر SEM مربوط به نمونه KB اثری

افزایش‌دهنده استحکام در سیستم‌های شامل فازهای سیمانی می‌باشد، باعث افزایش استحکام دو نمونه ST5 و S12 نسبت به دو نمونه دیگر می‌شود [۱۷].

تصاویر SEM از این دو نمونه در شکل (۲) نیز تأییدکننده این



چنین واکنشی برای سولفات آلومینیوم به شکل زیر است:



از واکنش بالا نیز به نظر می‌رسد که حجم گازهای خروجی از نمونه AIS سه برابر حجم گازهای خروجی از نمونه MgS می‌باشد و این یعنی به وجود آمدن تخلخل بیشتر در قطعه و کاهش بیشتر استحکام در اثر تجزیه پیونددهنده.

مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه MgS در شکل (۳) در دو دمای ۱۱۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تأیید می‌کند که باندهای سولفات در این دما به شدت کاهش یافته و در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً این باندها از بین رفته‌اند. چنین الگوی پراشی برای همه نمونه‌های سولفاتی با خاصیت اسیدی مشاهده شد که به منظور خلاصه‌گویی آورده نشده‌است. در تمام نمونه‌های سولفاتی با خاصیت اسیدی پیک شاخصی در زاویه  $37^{\circ} = 2\theta$  مبنی بر ایجاد باندهای سولفات که افزایش دهنده استحکام هستند مشاهده شد. چنین پیکی برای هیچ کدام از نمونه‌های سولفاتی با خاصیت بازی مشاهده نشد (شکل ۴).

در مورد نمونه‌های سیلیکاتی این انتظار را داشتیم که با افزایش دما تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل شروع زینتر سرامیکی، استحکام همه نمونه‌ها افزایش یابد. اما همان‌طور که قبلاً گفته شد دو نمونه S12 و ST5 شامل فازهای سیلیکات کلسیمی هستند. با افزایش دما، در محدوده دمایی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، کانی‌های جاذب آب که افزایش دهنده استحکام در دماهای پایین می‌باشند، تجزیه گرمایی شده و افت استحکام مشاهده می‌شود [۱۸]. اما در دو نمونه دیگر با افزایش دما و شروع زینترینگ سرامیکی در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد شاهد افزایش استحکام می‌باشیم.

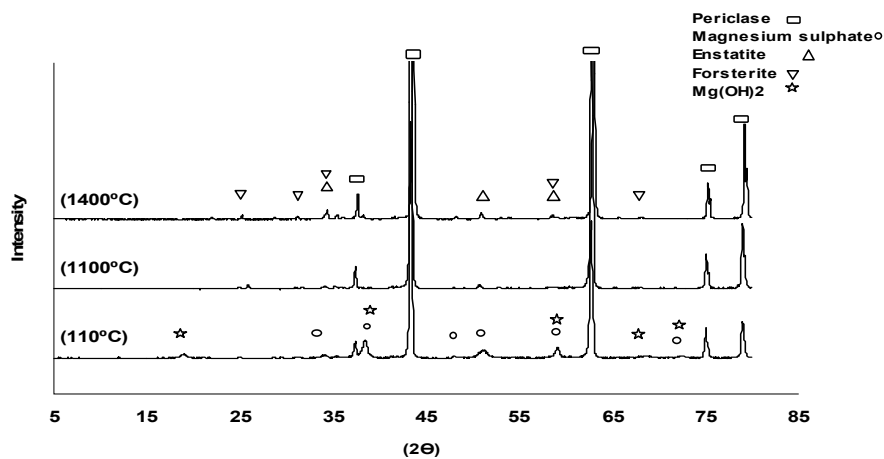
همچنین افزایش مقادیر دانسیته دو نمونه KB و AS21 تأییدی بر افزایش استحکام و شروع زینترینگ می‌باشد، اما در دو نمونه دیگر به خاطر تجزیه فازهای سیمانی شاهد افزایش مقدار دانسیته نمی‌باشیم. همچنین شکل (۱) نشان می‌دهد که در میان

از دوغاب ناشی از فازهای سیمانی مشاهده نمی‌شود. همچنین مقادیر دانسیته دو نمونه S12 و ST5 در جدول (۴) بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد تأییدکننده پر شدن تخلخل‌ها و فضای خالی بین دانه‌ها به وسیله این دو پیونددهنده می‌باشد.

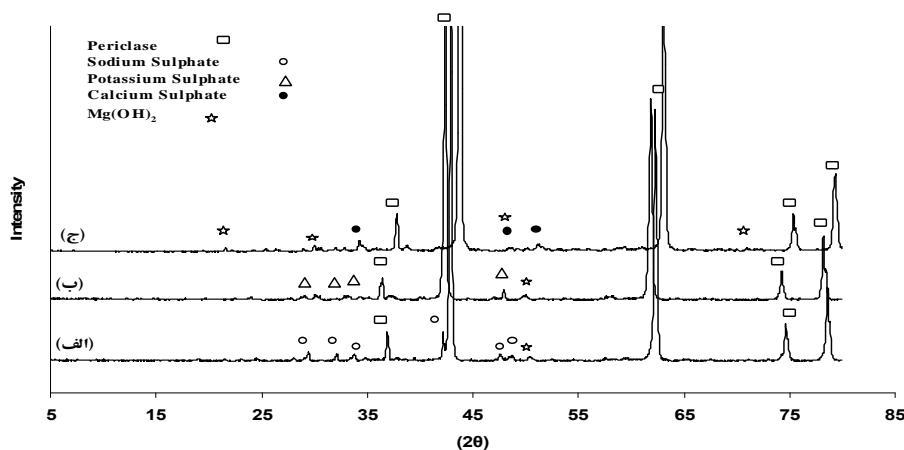
### ۳-۱- دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

با افزایش دما تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و نگهداری نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در این دما شاهد کاهش نسبتاً شدید استحکام در نمونه‌های سولفاتی با خاصیت اسیدی می‌باشیم که مقدار این کاهش به دمای تجزیه پیونددهنده و مقدار باندهای سولفات بستگی دارد. در نمونه AS که ۸۲/۵٪ وزنی  $SO_3$  در ساختار پیونددهنده وجود دارد، کاهش استحکام زیادی را شاهد هستیم. با افزایش دما، باندهای سولفات این نمونه در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت گاز  $SO_3$  از نمونه خارج می‌شود که منجر به افزایش تخلخل نمونه و کاهش استحکام می‌گردد. همچنین از فرمول شیمیایی این پیونددهنده مشاهده می‌شود که بقیه اجزای پیونددهنده (H، N) نیز می‌توانند از نمونه خارج شده و بر مقدار تخلخل نمونه بیفزایند. چنین اتفاقی برای نمونه AmS نیز می‌افتد و تمام  $SO_3$  و دیگر اجزاء آن از نمونه خارج شده و بر مقدار تخلخل نمونه می‌افزاید. اطلاعات جدول (۴) نیز نشان می‌دهد که در نمونه‌های سولفاتی با خاصیت اسیدی در اثر تجزیه سولفات‌ها مقدار تخلخل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد بیش از دو برابر شده‌است که این امر منجر به کاهش دانسیته نمونه‌ها نیز می‌شود.

دو پیونددهنده سولفات آلومینیوم و سولفات منیزیم به ترتیب در دماهای حدود ۹۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه شده و کاهش استحکام را سبب می‌شوند. به دلیل بیشتر بودن  $SO_3$  در ساختار سولفات آلومینیوم و پایین‌تر بودن دمای تجزیه این پیونددهنده، کاهش استحکام بیشتری را نسبت به نمونه شامل سولفات منیزیم شاهد هستیم. تجزیه سولفات منیزیم را می‌توان به صورت زیر نشان داد [۷].



شکل (۳): مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MgS در سه دمای ۱۱۰، ۱۱۰۰، و ۱۴۰۰°C.



شکل (۴): مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سولفاتی با خاصیت بازی در دمای ۱۱۰°C (الف) نمونه SoS، (ب) نمونه PoS و (ج) نمونه CaS.

مولی اکسید سدیم بیشترین مقدار فازهای مذاب و در نتیجه بیشترین استحکام را ارائه می‌نماید.

### ۳-۲- دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

با نگهداری نمونه‌ها در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت، استحکام همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. اصلی‌ترین دلیل برای این افزایش استحکام، شروع زینتر سرامیکی نمونه‌ها در دماهای بالای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های MgS و Ams کمترین استحکام را در این دما دارا می‌باشند. دلیل استحکام نسبتاً کم نمونه MgS در تصویر SEM شکل (۵) نیز مشخص است.

پیونددهنده‌ها، پیونددهنده‌های فسفاتی بیشترین استحکام را دارا می‌باشند. پیونددهنده‌های فسفاتی به کار رفته در ترکیب نمونه‌ها با تشکیل فازهای دما پایین باعث زینترینگ شدید قطعه شده و استحکام را افزایش می‌دهند. جدول (۵) نشان می‌دهد که مقدار اکسید سدیم در ترکیب پیونددهنده‌های فسفاتی نقش مؤثری در افزایش استحکام به علت گدازآوری بالایی که ایجاد می‌کند، دارد. در ترکیب همه نمونه‌ها مقدار کافی P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> وجود دارد. حال پیونددهنده‌ای که در ترکیب آن مقدار Na<sub>2</sub>O بیشتری وجود داشته باشد، پتانسیل بالاتری برای ایجاد فازهای مذاب و بالا بردن استحکام دارد، چنانکه پیونددهنده TPP با داشتن ۴۲/۱٪



جدول (۴): مقادیر دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌ها.

دانسیته بالک (g/cm <sup>3</sup> )			درصد تخلخل ظاهری			نمونه
۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰۰°C	
۲/۴۹	۲/۵۱	۲/۶۲	۲۳/۹	۲۵/۲	۱۱/۳	AS
۲/۵	۲/۴۳	۲/۶۷	۲۸	۳۱	۱۱	AlS
۲/۵	-	۲/۶۴	۳۱	-	۱۱	AmS
۲/۵۳	۲/۵۴	۲/۶۴	۲۱	۲۲/۷	۱۱/۲	MgS
۲/۴۵	۲/۴۳	۲/۴	۲۴	۲۳	۲۴	CaS
۲/۵۱	-	-	۲۳	-	-	SoS
۲/۴۸	-	-	۲۸/۵	-	-	PoS
۲/۴	۲/۳۷	۲/۳۶	۲۶	۲۶/۶	۲۴/۲	S12
۲/۴	۲/۳۳	۲/۲۷	۲۱	۲۶/۱	۲۶/۳	AS21
۲/۴۱	۲/۳۸	۲/۳۸	۲۳/۲	۲۴/۲	۲۳/۸	ST5
۲/۴۴	۲/۴	۲/۳	۲۱/۶	۲۳/۸	۲۵/۱	KB7195

به عبارت دیگر مقدار افزایش استحکام نمونه MgS در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر مربوط به افزایش دما و زینترینگ سرامیکی است تا زینترینگ در اثر فازهای مذاب، اما در سایر نمونه‌ها فاز مذاب تشکیل شده باعث افزایش استحکام در این دما نسبت به دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. شکل (۵) تشکیل فازهای مذاب و در بر گرفتن ذرات و در نتیجه افزایش استحکام را به خوبی نشان می‌دهد. تصاویر SEM از نمونه‌های فسفاتی به خوبی فازهای مذاب حاصل از واکنش منیزیت با پیونددهنده‌های فسفاتی را که دانه‌ها را به طور کامل در بر گرفته نشان می‌دهد. همچنین الگوی XRD از این نمونه‌ها در شکل (۶) واکنش پیونددهنده فسفاتی با زمینه نسوز (MgO) که منجر به شکل‌گیری ترکیبات زودذوبی نظیر  $Mg_3(PO_4)_2$  با نقطه ذوب ۱۳۵۷ درجه سانتی‌گراد و  $Mg(PO_3)_2$  با نقطه ذوب ۱۱۶۵ درجه سانتی‌گراد می‌شود را نشان می‌دهد، این فازهای مذاب باعث افزایش زینترینگ قطعه و در نتیجه افزایش استحکام می‌شوند. مقادیر استحکام نمونه‌های سیلیکاتی در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز نشان‌دهنده زینترینگ شدید نمونه‌ها می‌باشد. الگوی XRD از

همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچگونه فاز مذابی بین دانه‌های منیزیت مشاهده نمی‌شود. اما در سایر نمونه‌ها مقداری فاز مذاب که بین دانه‌ها روان شده و آنها را در بر گرفته، مشاهده می‌شود. تصویر SEM از نمونه SoS (با بالاترین استحکام در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در بین نمونه‌های سولفاتی) نشان می‌دهد که مرز دانه‌ها به طور کامل از بین رفته و دانه‌ها در یکدیگر نفوذ کردند. دلیل این نفوذ زیاد و یکی شدن دانه‌ها حضور اکسید سدیم در ترکیب پیونددهنده می‌باشد که در دماهای بالا با خاصیت زودگذاری خود باعث زینتر شدن دانه‌ها می‌شود. چنین حالتی برای نمونه PoS اما با شدت کمتر صورت گرفته، که در اینجا اکسید پتاسیم نقش گدازآوری را ایفا می‌کند.

با مقایسه مقدار  $\frac{\sigma(1400^\circ C)}{\sigma(1100^\circ C)}$  نمونه‌های سولفاتی در جدول (۳) مشخص می‌شود که پیونددهنده‌های سولفات پتاسیم و سولفات سدیم بیشترین تأثیر را به خاطر دو اکسید گدازآور  $Na_2O$  و  $K_2O$  در افزایش زینترینگ قطعه دارند و همچنین سولفات منیزیم به دلیل نداشتن ناخالصی‌های گدازآور کمترین تأثیر را در افزایش استحکام نمونه دارد.

جدول (۵): مقادیر دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌ها.

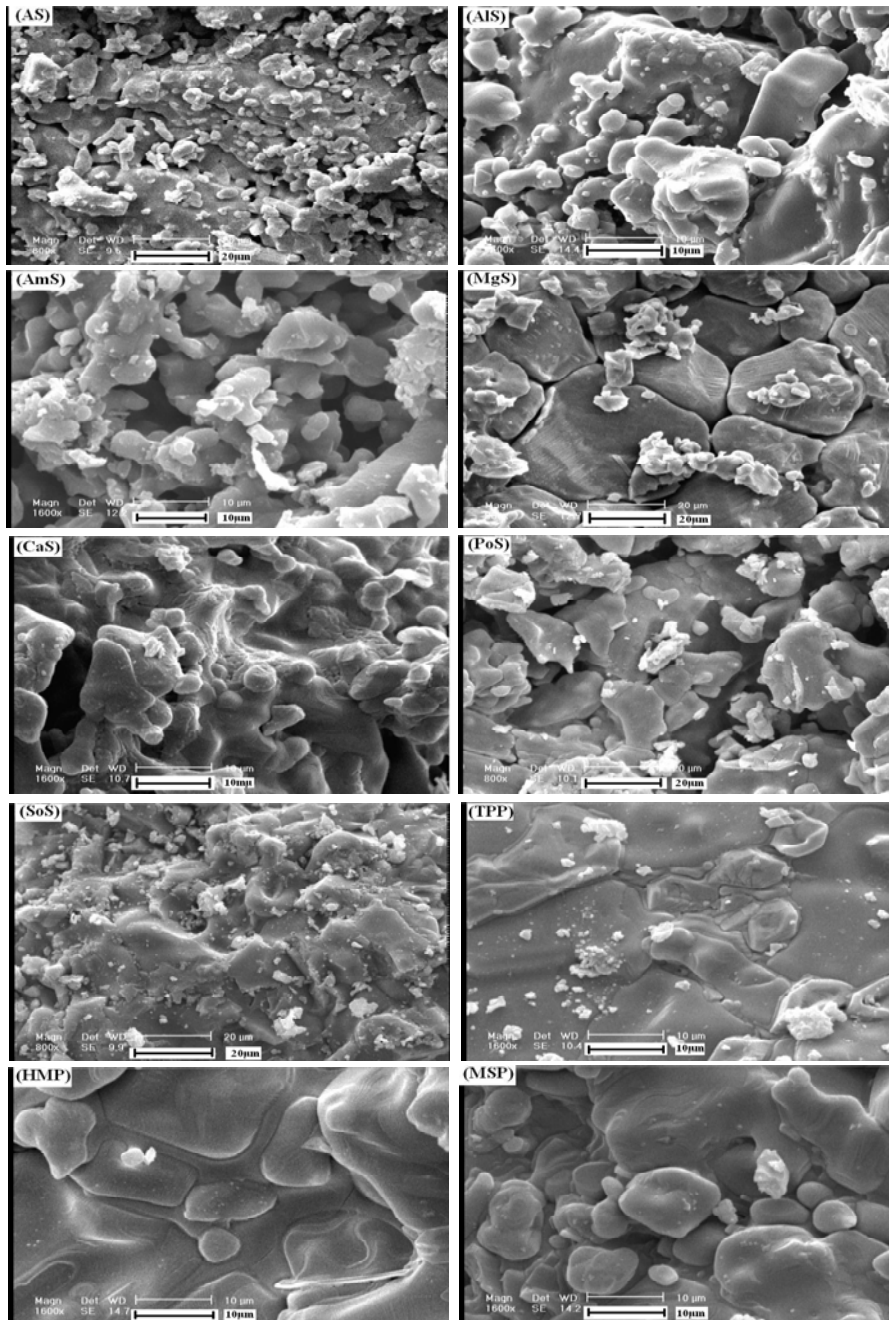
پیونددهنده	فرمول شیمیایی	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Na <sub>2</sub> O%
هگزامتافسفات سدیم	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	۶۰/۶	۳۹/۴
تری پلی فسفات سدیم	Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	۵۷/۹	۴۲/۱
فسفات مونوسدیم	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۷۴/۲	۲۵/۸

به طوری که در هر مرتبه نقطه ذوب را برای سه جزء اکسیدی با استفاده از دیاگرام‌های سه تایی پیدا کرد. در این حالت دو جزء هر پیونددهنده ثابت بوده مثلاً در مورد پیونددهنده ST5، دو جزء اکسیدی SiO<sub>2</sub> و (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) ثابت بوده و جزء سوم (مثلاً در مورد پیونددهنده ST5، جزء اکسیدی CaO یا Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) تغییر می‌کند. حال برای پیدا کردن دقیق نقطه ذوب پیونددهنده، با استفاده از کسر وزنی جزء متغیر که در مورد نمونه ST5 اکسید کلسیم و آلومینیوم می‌باشد و دخالت این کسر در مقدار نقطه ذوب، نقطه ذوب دقیق هر پیونددهنده مشخص می‌شود. البته گفتنی است به دلیل شباهت زیاد رفتاری Na<sub>2</sub>O و K<sub>2</sub>O و مقدار کم این دو اکسید، مجموع این دو جزء را به K<sub>2</sub>O یا Na<sub>2</sub>O هر پیونددهنده نسبت دادیم. شرح اعمال مذکور و نتایج به دست آمده در جدول (۶) آورده شده است. همان‌طور که جدول (۶) نشان می‌دهد در پایین بودن نقطه ذوب هر پیونددهنده دو عامل نقش اساسی دارند، یکی مقدار اکسیدهای گدازآور (Na<sub>2</sub>O و K<sub>2</sub>O) و دیگری مقدار سیلیس در ترکیب پیونددهنده است، به طوری که با افزایش مقدار اکسیدهای گدازآور و غنی بودن ترکیب از سیلیس، فازهای مذاب به راحتی و در دماهای پایین تر تشکیل شده و باعث افزایش استحکام می‌شوند. لازم به ذکر است که در جدول (۶) کسر وزنی جزء متغیر می‌باشد. در نمونه‌های مورد آزمایش، طبق محاسبات به عمل آمده نمونه AS21 کمترین نقطه ذوب فازهای شیشه‌ای را دارا می‌باشد و انتظار بر این است که این نمونه بیشترین استحکام را ارائه نماید، ولی نتایج آزمایش استحکام فشاری سرد نشان داد که نمونه KB با داشتن مقادیر کمتری از اکسیدهای گدازآور و علیرغم نقطه ذوب بالاتر، بیشترین استحکام را دارا می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان این گونه توجیه کرد که به دلیل خیلی زیاد بودن اکسید سدیم (حدوداً دو برابر) در ترکیب پیونددهنده AS21 نسبت به پیونددهنده KB، این نمونه از اکسید سدیم اشباع شده که در اثر این عمل جوانه زنی کریستال‌های جدیدی در نمونه رخ داده، یعنی اینکه همه اکسید گدازآور صرف تشکیل فاز شیشه‌ای نشده و مقداری از آن به خرج کریستالیزاسیون در آمده است و شیشه

نمونه‌ها در شکل (۷) نشان داد در تمام نمونه‌ها فازهای دما پایین همچون انستاتیت، مونتسیلیت و سیلیکات سدیم مشاهده می‌شود. اما از آنجایی که مقدار پیونددهنده در ترکیب نمونه‌ها کم می‌باشد، از روی الگوی XRD نمونه‌ها نمی‌توان مقدار فازهای زودذوب هر نمونه را با هم مقایسه کرد، ولی به کمک تصاویر SEM می‌توان به خوبی مقدار زینتر شدن نمونه‌ها را با هم مقایسه کرد.

در دماهای بالا، مقدار استحکام به مقدار فاز مذاب ایجاد شده و نقطه ذوب این فازها بستگی دارد که مسلماً هر چه مقدار فاز مذاب تشکیل شده بیشتر و دارای نقطه ذوب پایین تری باشد استحکام نمونه‌ها بعد از سرد شدن بیشتر می‌شود. بدین منظور و برای بررسی خواص هر پیونددهنده در دمای بالا از دیاگرام‌های سه تایی استفاده می‌شود.

همان‌طور که از آنالیز اکسیدی منیزیت مورد استفاده مشاهده می‌شود، مقداری CaO، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، SiO<sub>2</sub>، Na<sub>2</sub>O و K<sub>2</sub>O علاوه بر MgO وارد ترکیب هر نمونه می‌شود. این اکسیدها با قرار گرفتن در کنار پیونددهنده‌های سیلیکاتی می‌توانند نقش پیونددهنده را پررنگتر کرده و در تشکیل فاز مذاب به آن کمک کنند. بدین منظور و برای به دست آوردن نقطه ذوب هر پیونددهنده اثر و مقدار هر کدام از این اکسیدها را نیز در نظر می‌گیریم. یعنی مقادیر اکسیدهای ناخالصی که از طریق منیزیت وارد ترکیب نمونه می‌شود را به ترکیب هر پیونددهنده اضافه می‌کنیم تا نقطه ذوب این پیونددهنده دقیق تر مشخص شود، اما همان‌طور که مشاهده می‌شود پیونددهنده‌ها شامل سه جزء اکسیدی می‌باشند و برای بررسی اثر اکسید چهارمی که از طریق ناخالصی‌های منیزیت وارد می‌شود، باید این عمل دو بار انجام شود،

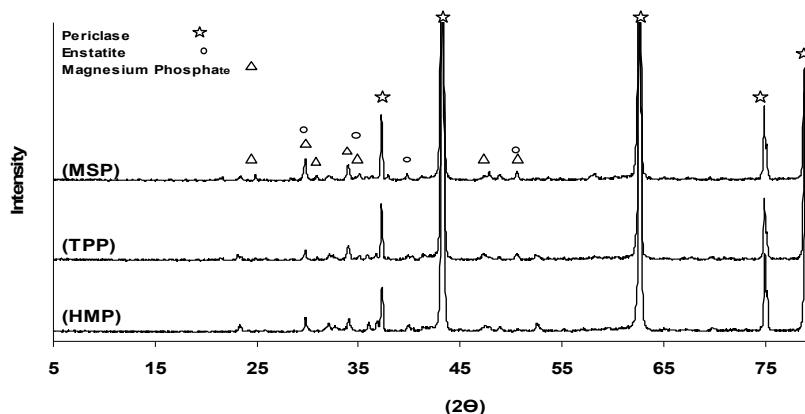


شکل (۵): تصاویر SEM نمونه‌های حرارت دیده در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳ ساعت.

KB است به نحوی که اکسید سدیم وقتی نقش گدازآوری را بهتر بازی می‌کند که نمونه غنی از سیلیس باشد حال آنکه در این پیونددهنده، اکسید سدیم به مراتب بیشتر از پیونددهنده KB است و سیلیس نیز کمتر، که این دو عامل دست به دست هم داده و باعث اشباع شدن اکسید سدیم در نمونه و جوانه زنی فازهای

سرامیک در ساختار تولید شده که باعث ضعف استحکام شده است، علیرغم اینکه این پیونددهنده دارای بیشترین مقدار اکسید گدازآور است.

همچنین دلیل دیگری که این امر را توجیه می‌کند کمتر بودن مقدار سیلیس در ترکیب این پیونددهنده نسبت به پیونددهنده



شکل (۶): الگوی XRD نمونه‌های فسفات‌ی بعد از عملیات حرارتی در  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.

جدول (۶): درصد وزنی اجزاء هر پیونددهنده و تعیین دقیق نقطه ذوب آنها.

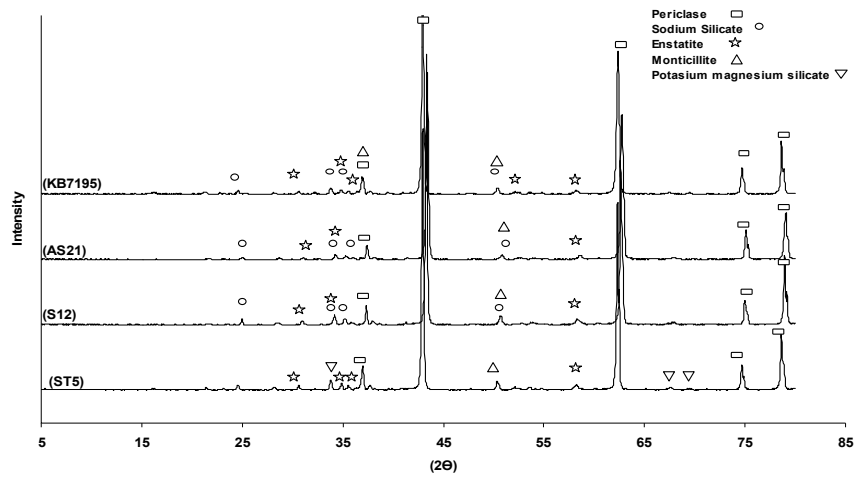
$T_{m(\text{total})}(^{\circ}\text{C})$	n	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{SiO}_2$	پیونددهنده	
۱۴۱۰	۰/۹	۱۴۲۰	۶	-	۳۴/۹	۵۹/۱	(ST5) <sub>1</sub>	ST5
	۰/۱	۱۳۵۰	۸/۸	۳/۸	-	۸۷	(ST5) <sub>2</sub>	
۱۳۶۰	۰/۹	۱۳۷۰	۷/۷۵	-	۳۶/۴	۵۵/۸	(S12) <sub>1</sub>	S12
	۰/۱	۱۲۸۰	۱۱/۷	۴	-	۸۴/۳	(S12) <sub>2</sub>	
۱۲۰۵	۰/۳	۹۸۰	۱۵/۵	۱۲/۴	-	۷۲	(AS21) <sub>1</sub>	AS21
	۰/۷	۱۳۰۰	۱۲/۵	-	۲۹/۵	۵۸	(AS21) <sub>2</sub>	
۱۲۷۰	۰/۲۳	۱۲۰۰	۹/۷	۸/۵	-	۸۱/۸	(KB7195) <sub>1</sub>	KB7195
	۰/۷۷	۱۲۹۰	۷/۵	-	۲۹/۵	۶۳	(KB7195) <sub>2</sub>	

پایین استحکام مناسبی را ایجاد نماید و مهمتر اینکه در دماهای فولادریزی با ایجاد فازهای زودذوب باعث زینترینگ و نفوذ دو لایه در هم نشود. در میان پیونددهنده‌های مورد آزمایش چنین ویژگی در پیونددهنده سولفات منیزیم به خوبی دیده می‌شود. این پیونددهنده با ایجاد استحکام‌های بالا از کمانه کردن و آسیب وارد شدن به جرم در حین جابجایی برای عملیات پیشگرم کردن جلوگیری کرده و در دماهای بالا به  $\text{MgO}(\text{s})$  و  $\text{SO}_3(\text{g})$  تجزیه می‌شود.  $\text{SO}_3$  به صورت گاز تبخیر شده و  $\text{MgO}$  اکسید دیرگدازی است که با اکسید میزبان که معمولاً از همان جنس  $\text{MgO}$  می‌باشد واکنش نمی‌دهد. ذوب نشدن و واکنش نکردن، پدیده تخلیه پوسته باقیمانده را آسان و از تخریب لایه دائمی

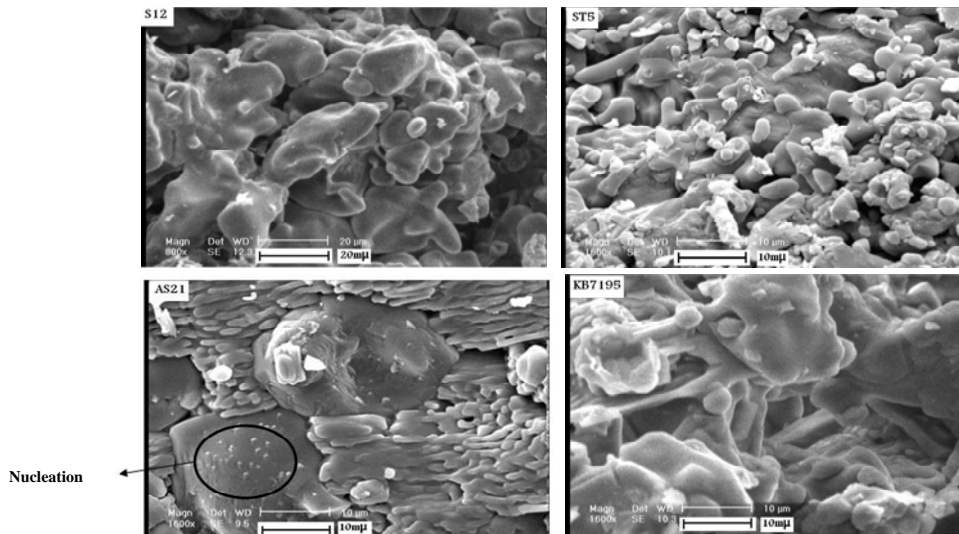
کریستالی شده که استحکام را کاهش می‌دهند. تشکیل جوانه‌های کریستالی روی سطح دانه‌های منیزیت در نمونه AS21 در شکل (۸) به وضوح مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر دما این جوانه‌ها رشد کرده و مقدار فاز کریستالی افزایش می‌یابد و چنانچه تشکیل فاز کریستالی بتواند بر زینترینگ سرامیکی غلبه کند انتظار کاهش استحکام را در دماهای بالاتر نیز خواهیم داشت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

یک پیونددهنده مناسب برای به کارگیری در ترکیب جرم‌های تاندیش باید دارای دو ویژگی اصلی باشد. یکی اینکه در دمای



شکل (۷): الگوی XRD نمونه‌های سیلیکاتی بعد از عملیات حرارتی در  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.



شکل (۸): تصاویر SEM نمونه‌های سیلیکاتی بعد از عملیات حرارتی در  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.

سولفات‌ها از ترکیب جرم در دماهای میانی و در هنگام پیشگرم تاندیش (قبل از مذاب‌ریزی) صورت می‌گیرد، هیچگونه تغییر در ترکیب شیمیایی فولاد رخ نمی‌دهد.

### ۵- مراجع

- [1] S. I. Kataoka, "Refractories for Steelmaking in Japan", Unitcer 93 Conference. Processing, Brazil, pp. 1-27, 1993.
- [2] D. Mazumdar and R. I. L. Guthirw, "The Physical and Mathematical Modeling of Continuous Casting Tundish System", ISIJ International, Vol. 39, pp. 524-530, 1991.
- [3] J. E. Roush, "Effect of an Alternative Tundish Configuration Product Clean Less", Steelmaking Conference Proceedings, Vol. 78, pp. 559-561, 1995.

جلوگیری می‌کند. تجزیه این پیونددهنده در دماهای میانی (دمای پیشگرم تاندیش) باعث به‌وجود آمدن ساختاری متخلخل با توزیع یکنواخت می‌شود که خواص عایقی مناسبی را جهت جلوگیری از اتلاف حرارت مذاب در تاندیش به‌وجود می‌آورد. همچنین ارزان بودن قیمت این پیونددهنده نسبت به پیونددهنده‌های دیگر و لازم داشتن مقادیر کمتری آب برای تهیه جرم مناسب که باعث کم شدن عیوب مربوط به خشک شدن و پوسته‌ای شدن می‌شود، استفاده از سولفات منیزیم را همراه با توجه اقتصادی می‌نماید. همچنین چون خروج

- [12] G. L. Paraskevi and G. K. Christos, "Composition of Periclase and Calcium-silicate Phases in Magnesia Refractories Drived from Natural Microcrystalline Magnesite", *Journal American Ceramic Society*, Vol. 86, No. 6, pp. 1568-1574, 2005.
- [13] C. C. Stephen and L. B. Gordon, "Handbook of Industrial Refractories Technology", Noyes Pub. Co. 1992.
- [14] H. R. Rezaie, F. Arianpoor, R. Naghizadeh and F. Kazemi, "An Evaluation of the Effect of Different Phosphate Binders on the Properties and Microstructure of Tundish Coating Refractories", 49th International Feuerfest Kolloquium, Aachen, Germany, pp. 203-206, 2006.
- [15] J. W. Stendera, "The Basic of Tundish Slurry Spray", *Refractories Applications and News*, Vol. 7, No. 6, pp. 26-31, 2002.
- [16] B. J. Barker, "Basic Tundish Flux Composition for Steelmaking Process", US Patent 6, 179, 895 B1, 2001.
- [17] R. L. Berger, D. S. Cahn and J. D. McGregor, "Calcium Hydroxide as a Binder in Portland Cement Paste", *Journal of American Ceramic Society-discussions and Notes*, Vol. 35, No. 1, pp. 57-58, 1970.
- [4] H. Johnson and G. Hallum, "The Effect of Hot Pressing During Casting on Heat Transfer through Sprayed and Dried Vibratable Tundish Linings", 44th International Colloquium on Refractories, Aachen, 2001.
- [5] A. Pack, "Tracing the Origin of Oxide Inclusions in Continuously Casted Steel Using Stable Oxygen Isotopes-An Interdisciplinary Approach", Ph. D. Thesis, Bonn, 2000.
- [6] M. O. Suk, S. K. Jo and J. S. Kim, "Discharging Properties of Tundish Slag Improved Hot-tundish Recycling Proess", *Journal of Steel Research*, Vol. 73, pp. 194-201, 2002.
- [7] J. A. Dody, J. Rumpeltin and Charles, "Lightweight Sprayable Tundish Lining Composition", US Patent 5602063, 1997.
- [8] L. B. Khoroshavin and A. Perpelitsyn, "Binders of the New Generation", *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 41, Nos. 9-10, pp. 309-312, 2000.
- [9] L. Yousheng, Y. Xiaoyun, G. Jianghua and L. Nan, "Magnesia Based Dry Vibrating Mix for Tundish", *Proceeding of ISR, China*, pp. 242-245, 2007.
- [10] Y. V. Materikin and V. A. Molochkov, "Refractory Linings of the Tundish of Continuous Billet Casting Machines (A Review)", *Refractories for Consumer*, No. 1, pp. 51-57, 1983.
- [11] J. A. Wu and H. Y. Yang, "Petrographic Investigation of MgO-based Tundish Coating Material before and after Service", *British Ceram Transaction*, Vol. 25, pp. 58-87, 1998.
- [۱۸] ط. محمودیان، "مواد دیرگداز (سرامیک‌های دیرگداز)"، انتشارات جانان، تهران ۱۳۷۸.