

Thermal properties of silica fume-SiO₂ based porous ceramic fabricated by using foaming method

Taewan Ha, Seunggu Kang and Kangduk Kim[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received June 15, 2021)

(Revised July 19, 2021)

(Accepted July 20, 2021)

Abstract Porous ceramics were manufactured using the foaming method for the development of inorganic insulating materials. Silica fume and SiO₂ were used as main raw materials, and bentonite was used as a rapid setting agent for uniform structure formation of porous ceramics. The porous ceramics were sintered at 1200°C, and porosity, density, compressive strength, microstructure and thermal conductivity were analyzed. As the content of silica fume to SiO₂ of the porous ceramics increased 70 to 90 %, the specific gravity increased from 0.63 to 0.69, and the compressive strength increased from 9.41 Mpa to 12.86 Mpa. But, the porosity showed a tendency to decrease from 72.07 % to 70.82 %, contrary to the specific gravity. As a result of measuring the thermal conductivity, the porous ceramic with a silica fume content of 70 % showed a thermal conductivity of 0.75 to 0.72 W/m·K at 25 to 800°C, respectively, and, another that a silica fume content of 90 % showed a 0.66~0.86 W/m·K. So the lower the silica fume content, the lower the thermal conductivity, which was confirmed to be consistent with porosity result. As a result of microstructure analysis using SEM (Scanning Electron Microscope), pores in the range of tens to hundreds μm were observed inside and outside the porous ceramic, and it was confirmed that the pore distribution was relatively uniform.

Key words Porous ceramic, Compressive strength, Porosity, Thermal conductivity, Direct forming methods

직접 발포법을 이용해 제조된 실리카 흙-SiO₂계 다공성 세라믹의 열적 특성

하태완, 강승구, 김강덕[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2021년 6월 15일 접수)

(2021년 7월 19일 심사완료)

(2021년 7월 20일 게재확정)

요 약 무기질 단열재 개발을 위해 포말법을 이용하여 다공성 세라믹스를 제조하였다. 실리카 흙과 SiO₂를 주 원료로 사용하였으며, 다공성 세라믹의 균일한 기공 형성을 위한 첨가제로 벤토나이트를 사용하였다. 다공성 세라믹은 1200°C에서 소결하였으며, 기공율, 밀도, 압축강도, 미세구조 그리고 열전도도 분석을 수행하였다. 다공성 세라믹은 SiO₂에 대한 실리카흙의 함량이 70~90 % 증가할수록 비중이 0.63에서 0.69로 증가하였으며, 압축강도는 9.41 Mpa에서 12.86 Mpa로 증가하였다. 그러나, 기공율은 비중과 반대로 72.07 %에서 70.82 %로 감소하는 경향을 나타내었다. 열전도도 측정 결과, 실리카 흙의 함량이 70 %인 F7S3 다공성 세라믹의 경우 25~800°C 온도조건에서 0.75~0.72 W/m·K의 열전도도를 나타내었으며, 실리카 흙의 함량이 90 %인 F9S1 다공성 세라믹의 경우 0.66~0.86 W/m·K를 나타내어 실리카 흙 함량이 적을수록 낮은 열전도도를 나타내었다. 이는 기공율 결과와 일치한 것을 확인하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용한 미세구조 분석 결과, 다공성 세라믹 내/외부에 전체적으로 수십~수백 μm 범위 기공이 관찰되었으며 기공 분포가 비교적 균일한 것을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

실리카 흙은 실리콘 및 Ferro-실리콘 합금의 제조공정에서 발생하는 산업부산물로서 SiO₂가 2000°C의 열처리

조건에서 환원되는 과정에서 fume의 형태로 전기로 내부에서 응축되어 얻을 수 있다[1]. 일반적으로 Fumed silica에 비해 원료 가격 저렴하기 때문에 경량 시멘트, 지오폐러머 등 다양한 산업에 활용되고 있다[2,3].

내화물은 열처리 방식이나 화학적 성질에 의해 다양하게 분류된다. 열처리 방식에 따른 분류 시, 성형한 뒤 높은 온도로 구워 소결 시킨 내화물, 화학적 결합재를

[†]Corresponding author
E-mail: solidwaste@kgu.ac.kr

첨가하여 성형한 뒤 불에 굽지 않고 저온에서 화학 결합만 시킨 불소성 내화물, 내화 원료를 용도에 맞게 혼합하여 전기로에서 액체로 녹여 주조한 전주 내화물로 구별한다[4]. 일반적으로 내화벽돌은 용융금속과 접촉해야 되는 후자의 전주 내화물 나타내며, 내화단열벽돌은 전자의 소성 또는 불소성 내화물을 나타낸다[4,5]. 내화단열벽돌은 용융금속과 직접 접촉하지 않고 내화벽돌 외부에 주로 사용되고, 금속소재로 이루어진 로(Furnace)의 본체 외부에 사용되는 것으로 일반적으로 고온에서의 열전도율이 낮아야 한다[6]. 일반적으로 내화단열벽돌은 낮은 열전도율을 갖기 위해 표면과 내부에 다양한 크기의 기공이 많이 존재하는 다공성 세라믹의 적용된다[7]. 최근까지 다양한 원료로 제조된 다공성 세라믹에 대해 내구성 및 열적 특성 분석을 통한 내화단열벽돌 활용 가능성에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다[6-15].

다공성 세라믹은 제조방법에 따라 내부에 다양한 크기와 형태의 기공을 형성하면서 기공률이 70~90% 범위를 나타내는 세라믹 소재이다[16]. 다공성 세라믹은 여러 방법으로 제조되는데, 입자충전법으로 제조된 다공성 세라믹스는 원료의 입자 크기에 의해 기공크기가 결정되며 일반적으로 약 40%의 기공률을 갖는다. 고온 소결 공정이 적용되어 다른 방법에 비해 상대적으로 비경제적이며 기공크기 및 기공률 제어가 어렵다는 단점이 있다. 고분자 스폰지법으로 제조된 다공성 세라믹스는 기공률이 90% 정도의 높은 다공성을 나타내지만, 조대 기공을 가진 개방형의 셀 구조로 인하여 기계적 강도가 낮은 단점이 있다. 그 외에도 밀도차가 큰 기공 전구체(Precursor)를 세라믹 분말과 분산하여 인위적으로 기공을 생성시키는 기공 전구체법과 유기용매를 이용하여 다공성 세라믹스를 제조할 수 있는 졸겔법 등이 있다[16,17]. 포말법은 외부 전단력을 이용하여 구조체 내부에 기공을 생성시키는 방법으로, 다른 다공성 제조 방법에 비해 첨가제와 공정조건에 의해 다양한 형태와 기공률을 갖는 다공성 세라믹의 제조가 가능하다.

본 연구에서는 발포법을 이용하여 산업부산물인 실리카 흙과 SiO₂를 이용한 다공성 세라믹을 제조하였으며, 내화단열벽돌 적용 가능성을 위해 기존 상용제품과의 열적/기계적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

포말법(Foaming process)을 이용한 다공성 세라믹 제조하기 위하여 출발 물질로 실리카 흙(Korea refractories Co., Powder size $\leq 1 \mu\text{m}$, 97%, Korea)과 실리카(Samchun chemical Co., Powder size $\geq 10 \mu\text{m}$, Ep, Korea)를 사용하였다. 다공성 세라믹의 가소성과 건조강도를 위한 첨가제로 벤토나이트(Kanto chemical, Powder size $\leq 10 \mu\text{m}$, Japan)를 사용하였으며, 분산제와 기포제로 각각 ammonium polycarboxylic acid(Cerasperse 5468CF, San nopco, Korea), sodium laureth sulfate(ES-430, Dain, Korea)를 사용하였다. 액체:고체의 무게비(이하 W/S ratio)는 1:0.595로 고정하였으며, 배합비는 Table 1에 나타내었다.

원료들을 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 건식 불밀을 통해 분쇄 및 혼합하였다. 추후 벤토나이트와 증류수를 첨가 후 propeller-blade 타입의 교반기를 사용하여 30분(400 rpm) 동안 1차 교반을 실시하였다. 제조된 슬러리에 차례대로 분산제와 기포제를 넣고 각각 15분(400 rpm) 동안 교반하였다. 제조된 슬러리는 정사각형 황동몰드(5 cm * 5 cm * 5 cm)에 몰딩 후 5일(25°C 2 days - 50°C 2 days - 25°C 1 day) 동안 건조 후 탈형하였다. 성형체는 SiC 전기로에서 승온속도를 5°C/min으로 하였으며, 1200°C에서 2h 유지하는 조건으로 소결하여 다공성 세라믹을 제조하였다.

XRF(ZSX Primus, Rigaku Co., Japan)와 입도분석기(Mastersizer 3000, Malvern instruments Ltd., United Kingdom)를 이용하여 각 원료의 화학조성과 입자크기를 관찰하였다. X-ray diffraction analysis(X'pertpro, Cu-K α , $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, Pan'alytical, Netherlands)를 이용하여 원료와 다공성 세라믹의 결정상을 관찰하였다. 전자현미경(Nova nanoSEM 450, Fei Co., United States)으로 다공성 세라믹의 미세구조를 관찰하였다. 다공성 세라믹의 밀도와 기공률은 KS L 3304 '내화 단열 벽돌의 비중 및 참기공률 측정방법'에 제시된 방법으로 측정하였다. 수축률은 KS L 3303 '내화 단열 벽돌의 재가열 수축률 시험방법'에 제시된 방법으로 측정하였다. 또한, UTM(DTU-900MHA, Daekyung tech, Korea)를 이용한

Table 1
Batch composition of the specimens

	Solid(g)		Liquid(g)	Additives(g)			S*/W** ratio
	Silica fume	SiO ₂	Distilled water	Bentonite	Foaming agent	Dispersant	
F7S3	70	30					1 : 0.595
F8S2	80	20	45	10	1.5	3	
F9S1	90	10					

*Solid + Additives

**Liquid

5-point 방법으로 다공성 세라믹의 압축강도를 측정하였으며, LFA(Laser flash apparatus, Netzsch, Germany)를 이용하여 열전도도와 열확산계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 실리카 흡과 벤토나이트의 화학성분 분석결과이다. 실리카 흡의 경우 SiO_2 가 98.04 wt%로 주를 이루고 있다. 이는 실리카 흡의 높은 Si 함량은 Ferro-silicon을 1800°C 이상의 환원공정에서 적용 시 발생된 SiO 가스

가 응축되어 만들어진 공정 부산물이기 때문이다[1]. 성형체의 가소성과 건조강도 향상을 위해 첨가된 벤토나이트의 경우 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주성분으로 각각 63.83과 14.98 wt%를 나타내었으며, CaO 및 Na_2O 는 각각 3.17과 3.33 wt%를 나타내었다.

Figure 1은 SiO_2 와 실리카 흡의 입도를 분석한 결과이다. SiO_2 의 경우 1~50 μm 의 입도분포를 나타내었으며, 실리카 흡의 경우 1~70 μm 의 입도를 나타내었다.

Figure 2는 실리카 흡과 벤토나이트 원료의 XRD 분석결과이다. 실리카 흡은 전형적인 비정질 결정상을 나타내는데, 이는 SiO 가스가 급격한 응축되면서 불규칙적

Table 2
Chemical composition of raw materials and commercial refractory brick

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	L.O.I**	Total
Silica fume	98.04	0.23	0.17	0.33	0.14	0.12	0.27	0.01	0.71	100.0
Bentonite	63.83	14.98	2.8	3.17	2.03	3.33	0.79	0.33	8.73	100.0
Standard*	32.20	63.91	0.68	0.49	0.10	0.18	1.43	0.99	0.02	100.0

*Commercial refractory brick

**Loss on ignition

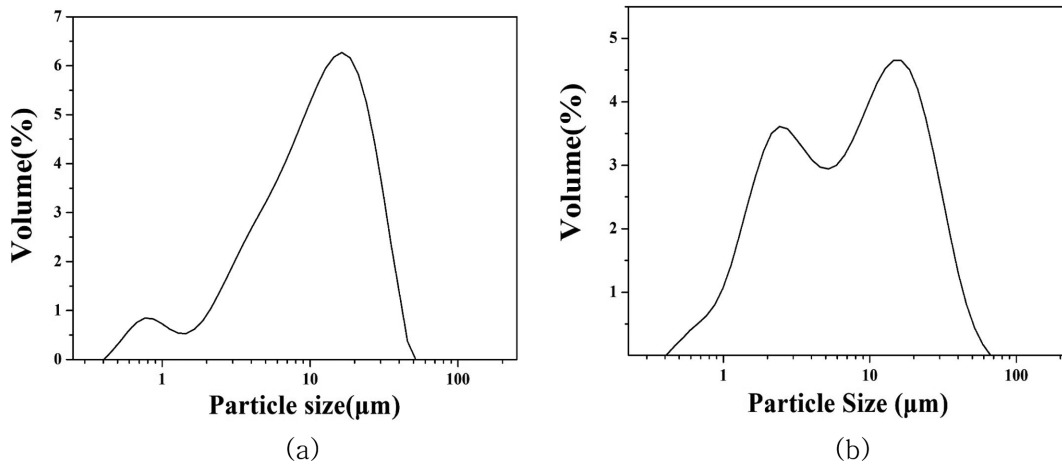


Fig. 1. Particle size distribution of raw materials; (a) SiO_2 and (b) silica fume.

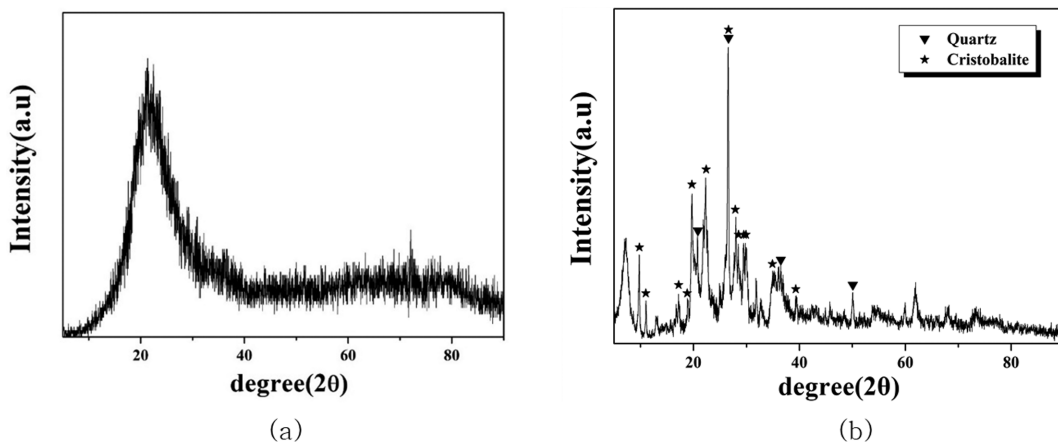


Fig. 2. XRD diffraction patterns of raw material; (a) silica fume and (b) bentonite.

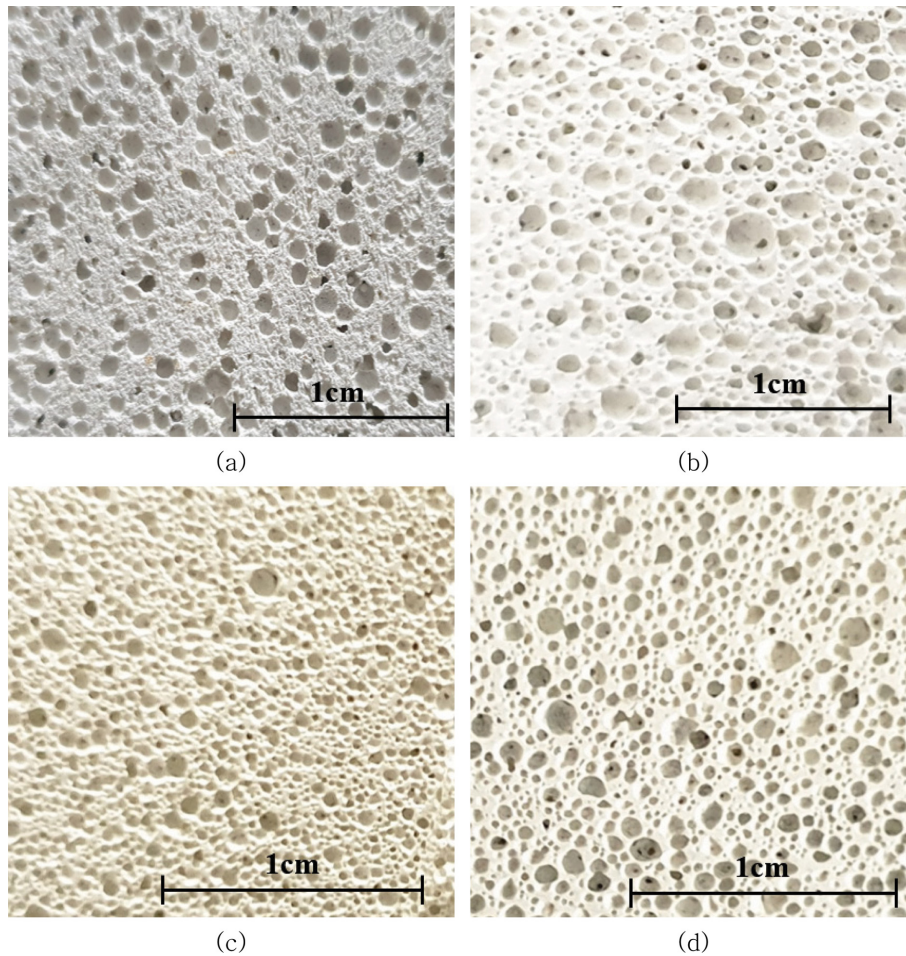


Fig. 3. Optical microscope images of porous ceramics; (a) standard, (b) F7S3, (c) F8S2 and (d) F9S1.

인 비정질의 SiO₂ 구조를 형성하기 때문에 판단된다 [1]. 벤토나이트는 quartz와 cristobalite 결정상이 관찰되었다.

Figure 3은 소결된 다공성 세라믹의 광학이미지를 관찰한 결과이다. 시편의 표면에서 다양한 크기의 구형 기공을 포함하는 다공성 구조가 관찰되었다. 이는 기포제로 혼합된 sodium laureth sulfate가 세라믹 슬러리 내부에서 표면장력을 감소시키고 표면 점도를 증가시키면서 안정적인 구형의 기공을 형성한 것으로 판단된다[18-20]. 또한, 발포제와 원료를 건식혼합 후 가압 성형한 standard 제품의 경우 FS 시리즈에 비해 거대한 기공들이 불균일하게 분포하고 있음을 확인하였다.

Figure 4는 소결된 다공성 세라믹의 결정상을 분석한 결과이다. 기존 상용제품은 mullite($Al_6Si_2O_{13}$)와 corundum ($\alpha-Al_2O_3$) 결정상이 관찰되었다. 소결된 다공성 세라믹은 SiO₂의 동질이상인 quartz와 cristobalite 결정상이 관찰되었으며, 실리카 흡의 치환량이 증가할수록 cristobalite 결정상 피크가 성장하고, quartz 결정상 피크가 감소하는 경향을 나타내었다. 세라믹의 경우 결정상의 종류에 의해

열전도도 특성이 영향을 받으며, mullite 및 corundum 결정상의 경우 열전도도가 각각 6.978~3.489 W/m·K, 30.238~4.652 W/m·K이며, quartz와 cristobalite 결정상의 경우 열전도도가 각각 1.1~0.3 W/m·K와 3.2~5.15 W/m·K를 나타낸다고 알려져 있다[21-23].

Figure 5는 소결된 다공성 세라믹의 비중과 기공률을 측정된 결과이다. (a)는 비중을 나타낸 것으로 상용제품의 경우 비중 1.11, 다공성 세라믹의 경우 0.63~0.69 범위의 값을 나타내었다. (b)는 기공률을 나타낸 것으로 상용제품의 경우 약 58.4%, 다공성 세라믹의 경우 68.7~72.1% 범위의 기공률을 나타내었다. 실리카 흡의 치환량이 증가할수록 시편의 비중이 소폭 증가하는 것을 확인할 수 있었으나 그 증가폭이 크지 않았다.

Figure 6은 소결된 다공성 세라믹의 압축강도를 분석한 결과이다. 상용제품은 5.3 Mpa의 압축강도를 나타내었으며, 다공성 세라믹의 경우 9.4~12.9 Mpa 범위의 압축강도를 나타내었다. 다공성 세라믹의 경우 실리카 흡의 함량이 증가할수록 압축강도가 증가하였으며, F9S1에서 가장 높은 12.9 MPa를 나타내었다. 소결 시, 비정

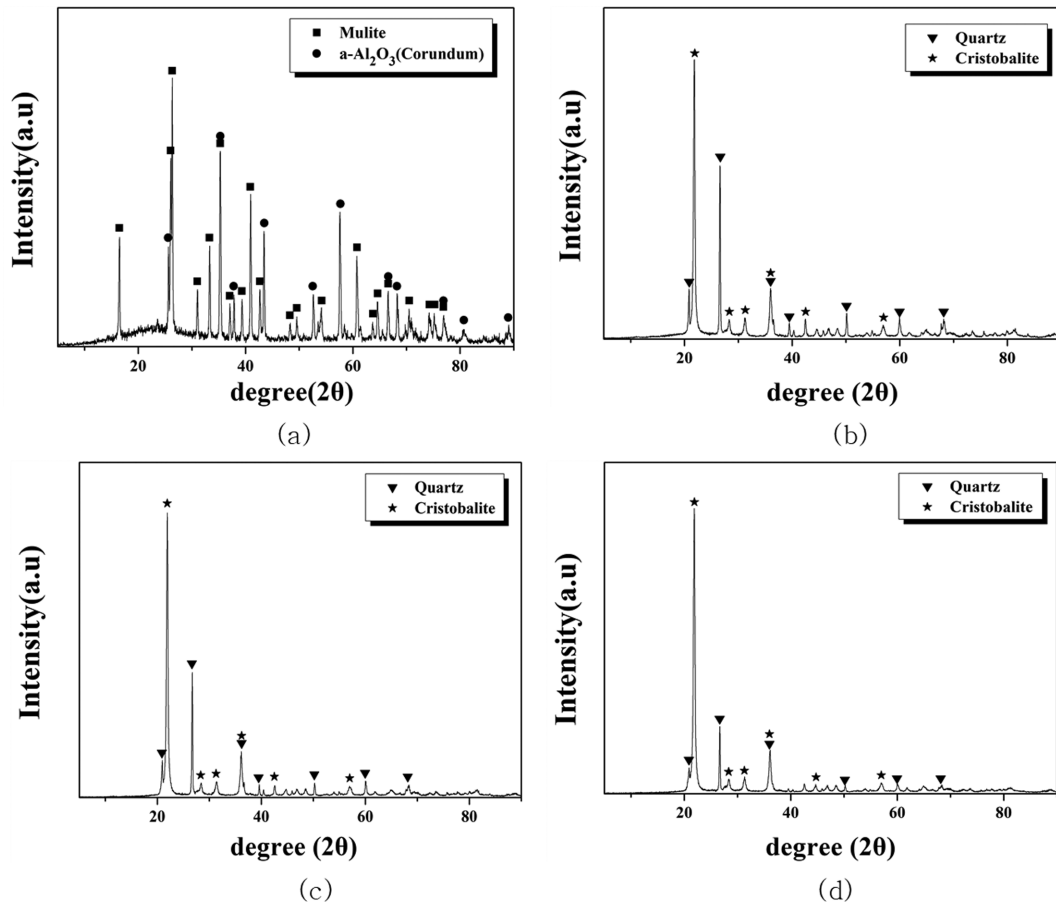


Fig. 4. XRD diffraction patterns of porous ceramics; (a) standard, (b) F7S3, (c) F8S2 and (d) F9S1.

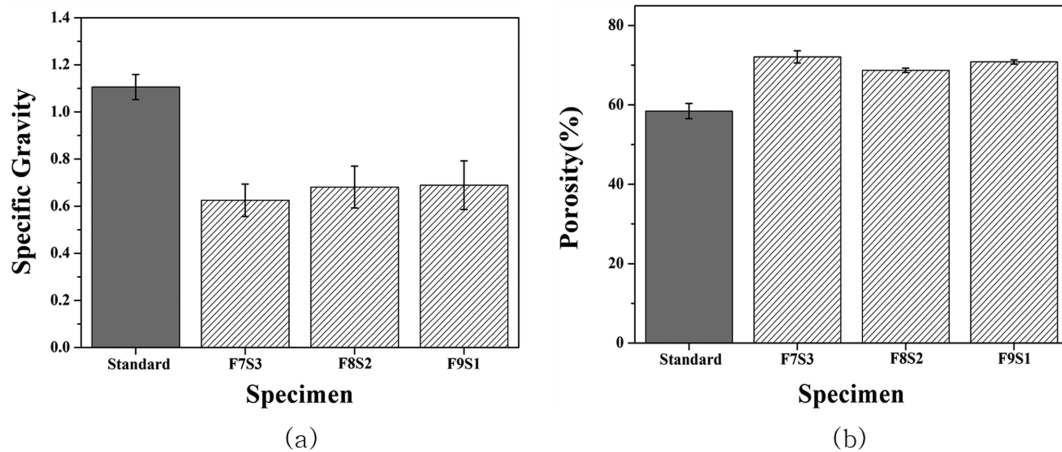


Fig. 5. Physical properties of porous ceramics; (a) specific gravity and (b) porosity.

질 결정상을 갖는 실리카 흡에 의한 액상소결로 시편의 강도증진 효과가 발생한 것으로 판단된다[24-26].

Figure 7은 소결된 다공성 세라믹의 미세구조를 전자현미경을 관찰한 결과이다. 다공성 세라믹의 경우 내부에 수십~수백 μm 크기의 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 시편의 각 기공들은 폐기공 형태를 이루고 matrix가 비교적 치밀한 것을 확인할 수 있다. 상용제품의 경

우 matrix가 치밀하지 않고, 다양한 크기의 기공들이 서로 연결되어 있는 개기공 구조를 나타냈으며, 기공의 형태가 매우 불균일한 것이 관찰되었다.

Figure 8은 소결된 다공성 세라믹의 열전도도와 열확산계수를 측정된 결과이다. F7S3과 F8S2는 200~600°C 온도구간에서 각각 0.6과 0.68 W/m·K의 일정한 열전도도를 나타내다가 800°C에서 열전도도가 각각 0.72와 0.86

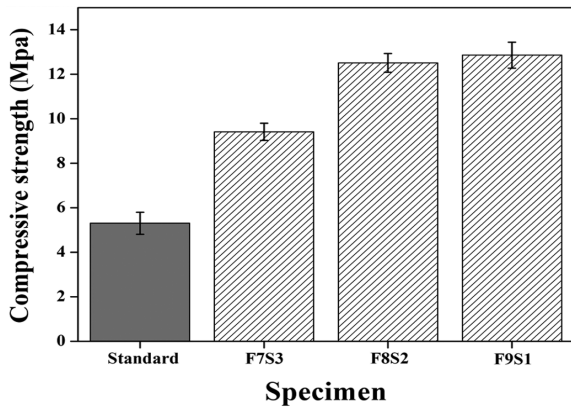


Fig. 6. Compressive strength of porous ceramics.

W/m·K으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 F9S1는 열전도도가 200°C 일 때 0.57 W/m·K에서 800°C에서 0.86 W/m·K을 나타내며 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 SiO₂의 동질이상인 quartz 결정상의 경우 온도가 증가할수록 열전도도 값이 감소하고, cristobalite 결정상은 열전도도 값이 증가하는 이유에 의한 것으로 판단된다[22,23]. 이는 Fig. 4의 결정상 분석결과에서 조성에 따른 quartz와 cristobalite 결정상 피크 강도 변화 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 상용제품의 경우, 200°C에서 0.62 W/m·K의 열전도도를 나타내었으며, 온도가 증가할수록 열전도도가 증가하여 800°C에서 0.78 W/m·K를 나타내었다.

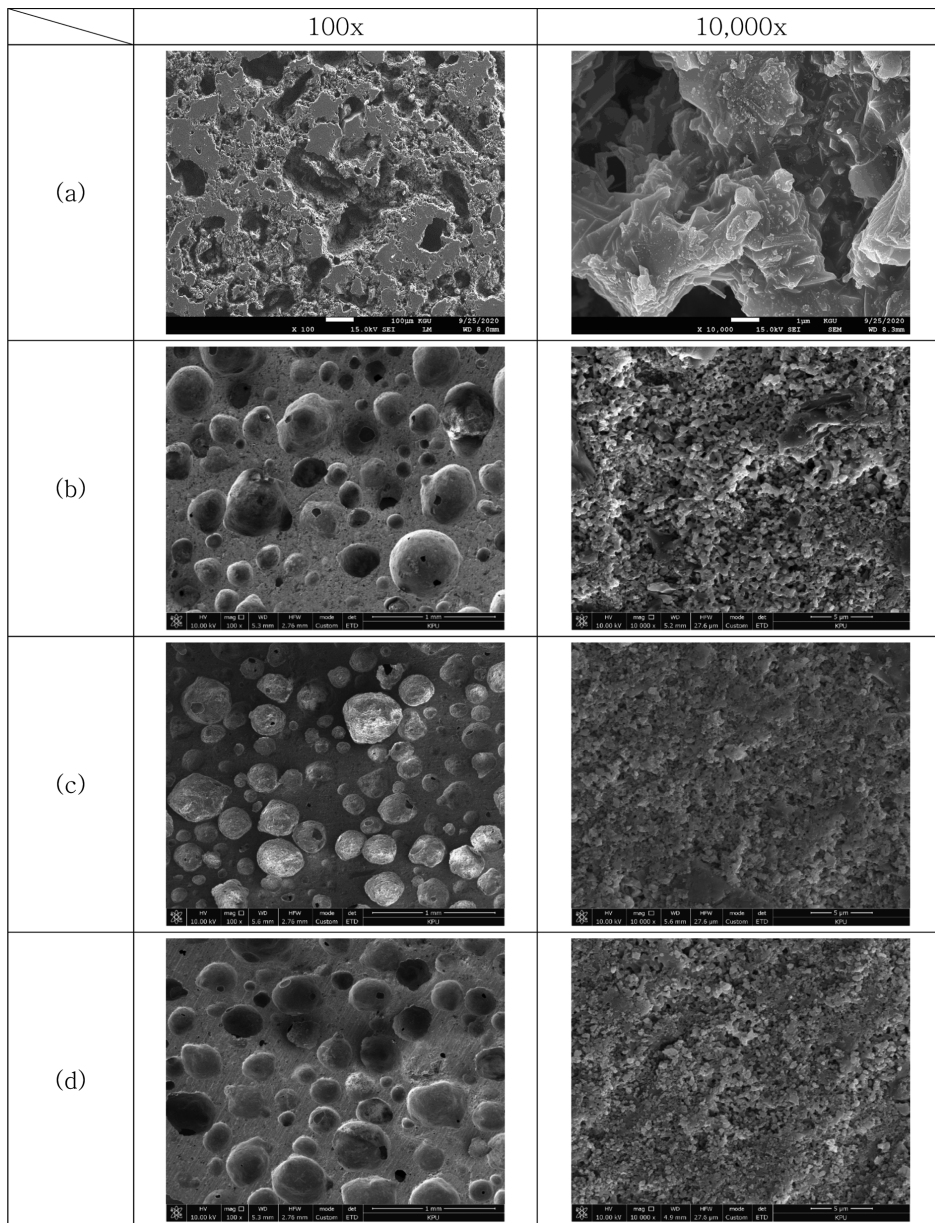


Fig. 7. SEM images of porous ceramics; (a) standard, (b) F7S3, (c) F8S2 and (d) F9S1.

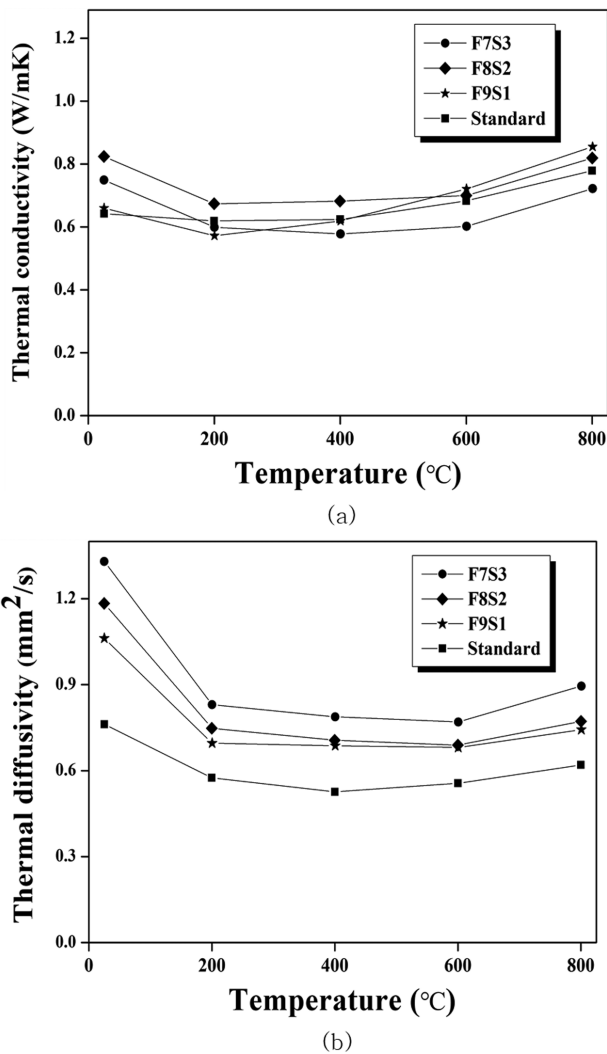


Fig. 8. Thermal properties of porous ceramics; (a) thermal conductivity and (b) thermal diffusivity.

4. 결 론

본 연구에서 제조된 다공성 세라믹은 실리카 흡 함량이 실리카 흡 함량이 70에서 90 g으로 증가할수록 비중이 0.63에서 0.69로 증가하였으며, 압축강도는 9.41 Mpa에서 12.86 Mpa로 증가하였다. 반면에, 기공율은 비중과 반대로 72.07%에서 70.82%로 감소하는 경향을 나타내었다. 열전도도 측정 결과, 실리카 흡의 함량이 70 g인 다공성 세라믹의 경우 25~800°C 온도조건에서 0.75~0.72 W/m·K의 열전도도를 나타내었으며, 실리카 흡의 함량이 90 g인 시편의 경우 0.66~0.86 W/m·K를 나타내어 실리카 흡 함량이 적을수록 낮은 열전도도를 나타내었으며, 이는 기공율 결과와 일치한 것을 확인하였다. SEM을 이용한 미세구조 분석 결과, 다공성 세라믹 내/외부에 전체적으로 수십~수백 μm 범위 기공이 관찰되었으며, 기공 분포가 비교적 균일한 것을 확인할 수 있었다. 기

준 사용제품과의 비교분석결과, 본 연구에서 개발된 실리카 흡-SiO₂ 다공성 세라믹의 경우 내화용 무기질 단열 재료써 충분히 활용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2021년 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] R.C. Lewis, "Properties of fresh and hardened concrete containing supplementary cementitious materials", N.D. Belie, M. Soutsos and E. Gruyaert, Ed, Vol. 3 (Springer, New York, 2018) p. 99.
- [2] F. Sanchez and C. Ince, "Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites", *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1310.
- [3] H.M. Khater, "Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials", *Int. J. Adv. Struct.* 5 (2013) 12.
- [4] Y.P. Moon and J.Y. Choi, "Enhancement of the life of refractories through the operational experience of plasma torch melter", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.* 14 (2016) 1277.
- [5] A. Watanabe, H. Takahashi and F. Nakatani, "Mechanism of dense magnesia layer formation near the surface of magnesia-carbon brick", *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 213.
- [6] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, C. Olagnon and G. Fantozzi, "Thermal shock behavior of mullite ceramic", *Ceram. Int.* 29 (2003) 599.
- [7] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot and C. Poulter, "Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347.
- [8] K. Andreev, V. Tadaion, Q. Zhu, W. Wang, Y. Yin and T. Tonnesen, "Thermal and mechanical cyclic tests and fracture mechanics parameters as indicators of thermal shock resistance - case study on silica refractories", *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1650.
- [9] K. Andreev, V. Tadaion, J. Koster and E. Verstryngne, "Cyclic fatigue of silica refractories - effect of test method on failure process", *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1811.
- [10] E. Gregorová, W. Pabst, P. Diblíková and V. Nečina, "Temperature dependence of damping in silica refractories measured via the impulse excitation technique", *Ceram. Int.* 44 (2018) 8363.
- [11] C. Sadik, I.E. El-Amrani and A. Albizane, "Recent advances in silica-alumina refractory: A review", *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 83.
- [12] H. Lu, Y. Lei, L. Jia-zhan and Y. Jing-kun, "Effect of Al₂O₃ powder on properties of fumed silica thermal

- insulating composites using mechanofusion technique”, *Appl. Mech. Mater.* 148-149 (2012) 1011.
- [13] Y. Dai, Y. Yin, X. Xu, S. Jin, Y. Li and H. Harmuth, “Effect of the phase transformation on fracture behavior of fused silica refractories”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 5601.
- [14] C.N. Djangang, E. Kamseu, M.K. Ndikontar, G.L. Lecomte-Nana, J. Soro, U.C. Melo, A. Elimbi, P. Blanchart and D. Njopwouo, “Sintering behaviour of porous ceramic kaolin-corundum composites: phase evolution and densification”, *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater.* 528 (2011) 8311.
- [15] T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue and K. Matsuzak, “Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3429.
- [16] P. Sepulveda, “Gelcasting foams for porous ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1997) 61.
- [17] D.J. Green, “Fabrication and mechanical properties of lightweight ceramics produced by sintering of hollow spheres”, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 403.
- [18] A. Pokherl, D.N. Seo, S.T. Lee and I.J. Kim, “Processing of porous ceramics by direct foaming : a review”, *J. Korean Ceram. Soc.* 50 (2013) 93.
- [19] W. Ramsden, “Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’ (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). - Preliminary account”, *Proc. R. Soc. Lond.* 72 (1904) 477.
- [20] S.U. Pickering, “Pickering: emulsions”, *J. Chem. Soc.* 91 (2001) 2001.
- [21] H. Schneider, J. Schreuer and B. Hildmann, “Structure and properties of mullite - a review”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 329.
- [22] R.W. Powell, “Thermal conductivity of selected materials”, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.E. Liley, Ed, Vol. 8, (U. S. Dept. of Commerce, Washington, 1966) p. 99.
- [23] D.H. Olson, J.T. Gaskins, J.A. Tomko, E.J. Opila, R.A. Golden, G.J.K. Harrington, A.L. Chamberlain and P.E. Hopkins, “Local thermal conductivity measurements to determine the fraction of α -cristoblaite in thermally grown oxides for aerospace applications”, *Scr. Mater.* 177 (2020) 214.
- [24] W. Yan, N. Li, Y. Li, G. Liu, B. Han and J. Xu, “Effect of particle size on microstructure and strength of porous spinel ceramics prepared by pore-forming in situ technique”, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1109.
- [25] S. Bhanja and B. Sengupta, “Influence of silica fume on the tensile strength of concrete”, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 743.
- [26] R. Duval and E.H. Kadri, “Influence of silica fume on the workability and the compressive strength of high-performance concretes”, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 533.