

Periklas-Spinell-Steine in der Zementindustrie

Michael Olbrich, Friedrich Dobrowsky, Radenthein*)

Verschärfte Umweltauflagen führen in einigen Ländern zur Abkehr von Cr-haltigen Feuerfestprodukten. Die Industrie ist aufgefordert, entsprechende chromerzfreie Produkte zu entwickeln, die einen übergangslosen Ersatz ermöglichen. Neben Spinellsteinen, die durch eine Reaktion von Al_2O_3 und MgO beim Steinbrand erzeugt werden, existieren solche, die vorgefertigten Spinell enthalten. Die vorliegende Arbeit vergleicht teilweise beide Typen hinsichtlich wichtiger physikalischer

Prüfwerte und gibt darüber hinaus Auskunft über das thermomechanische und Ansatzverhalten auch im Vergleich mit herkömmlichen Magnesia-Chrom-Steinen. Der Vergleich zeigt, daß die Feuerfestindustrie in der Lage ist, eine komplette Auskleidung für Zementdrehrohröfen auf chromfreier Basis anzubieten, wobei qualitativ sogar eine Verbesserung festzustellen ist.

Periclase Spinel Bricks in the Cement Industry

Intensified environmental requirements are leading some countries to abandon refractory products which contain chromium. The industry is being asked to develop corresponding products which are free from chrome ore so that substitution is possible without a break. In addition to spinel bricks which are produced by a reaction between Al_2O_3 and MgO when the brick is fired there are also those containing spinel which has been prepared in advance. The present article

makes a partial comparison of the two types with respect to their important physical test values. Details are also given of their thermomechanical and coating behaviours including a comparison with traditional magnesia chrome bricks. The comparison shows that the refractory industry is in a position to offer a complete, chrome-free, lining for rotary cement kilns which can even show improvements in quality.

Les briques de périclase-spinelle dans l'industrie cimentière

Des prescriptions renforcées contre la pollution ont provoqué dans quelques pays un désintérêt pour les produits réfractaires contenant du chrome. Il est exigé de l'industrie qu'elle développe des produits correspondants sans minéraux de chrome qui rendent possible leur remplacement sans transition. Outre les briques de spinelle, produits par une réaction de Al_2O_3 et MgO à la cuisson, existent des briques contenant du spinelle préfabriqué. L'article suivant compare en partie les

deux types de briques, quant à leurs valeurs expérimentales physiques importantes et indique en outre leur comportement thermomécanique et leur comportement au collage, par rapport également aux briques de chrome-magnésie. La comparaison montre que l'industrie des réfractaires est en mesure de proposer un revêtement complet des fours rotatifs de cimenterie sans chrome, qui entraîne même une amélioration qualitative.

1. Begriffserklärung

Der Begriff Periklas-Spinell-Stein ist auf die Hauptbestandteile dieser Steine zurückzuführen und setzt sich aus den mineralogischen Bezeichnungen für MgO (= Periklas) und MgAl_2O_4 (= Spinell) zusammen. Verwirrungen gibt es mitunter wegen des Begriffes Spinell. Während sich die mineralogische Bezeichnung auf den reinen Magnesiumaluminat-Spinell beschränkt, gibt es auch die sog. Spinellgruppe, die diesen Namen wegen des gleichen kristallographischen Aufbaues (Gittertyp) trägt (1). In der Spinellstruktur (Abb. 1) (Klasse $m\bar{3}m$) bilden die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung parallel der kristallographischen (111)-Ebene (1), in deren oktaedrischen (Koordinationszahl 6) und tetraedischen (Koordinationszahl 4) Lücken die Kationen eingelagert sind. Jedes O_2 -Ion gehört gleichzeitig drei Koordi-

1. Explanation to the terminology

The term periclase spinel brick refers to the principal constituents of these bricks and combines the mineralogical designations for MgO (= periclase) and MgAl_2O_4 (= spinel). There is occasionally some confusion over the term spinel. Although the mineralogical designation is confined to pure magnesium aluminate spinel there are also the so-called spinel groups which are so named because of their identical crystallographic structure (lattice type) (1). In the spinel structure (fig. 1) (class $m\bar{3}m$) the two oxygen ions form a very compact cubic packing parallel to the crystallographic (111) plane (1), and the cations are embedded in the octahedral (coordination number 6) and tetrahedral (coordination number 4) gaps. Each O_2 ion belongs simultaneously to three coordination-octahedra and one tetrahedron. These gaps can be occupied in different ways, so there is a difference between a normal spinel and an inverse

* RADEX AUSTRIA AG für feuerfeste Erzeugnisse
A-9545 RADENTHEIN, Austria

nationsoktaedern und einem Tetraeder an. Diese Lücken können unterschiedlich besetzt werden. So unterscheidet man einen Normal-Spinell und einen Invers-Spinell. Der Normal-Spinell hat die allgemeine Formel $A^{2+} B_2^{3+} O_4$, wobei die Kationen A 4er Koordination und die Kationen B 6er Koordination aufweisen. Von den insgesamt 24 Kationen der Elementarzelle liegen demzufolge 8 A-Kationen in den tetraedischen und 16 B-Kationen in den oktaedrischen Lücken (1). Beim Invers-Spinell mit der allgemeinen Formel $B^{3+} A^{2+} B^{3+} O_4$ sind die Kationen A 6er koordiniert und die Kationen B je zur Hälfte in 4er und 6er Koordination. Die Kantenlänge der Elementarzelle variiert mit der chemischen Zusammensetzung der Minerale zwischen ca. 8,1 und 8,55 Å.

Diese Gruppe umfaßt viele Minerale, von denen hier nur die wichtigsten Endglieder aufgelistet sind aus (1):

spinel. Normal spinel has the general formula $A^{2+} B_2^{3+} O_4$, in which the A-cations exhibit 4-coordination and B-cations exhibit 6-coordination. Of the total of 24 cations of the elementary cell 8 A-cations therefore lie in the tetrahedral gaps and 16 B-cations in the octahedral gaps (fig. 1). In inverse spinel with the general formula $B^{3+} A^{2+} B^{3+} O_4$ the A-cations are 6-coordinated and half of the B-cations are 4-coordinated and half are 6-coordinated. The edge length of the elementary cell varies between about 8.1 and 8.55 Å depending on the chemical composition of the minerals.

This group contains many minerals of which here only the most important in this solid solution system are listed from (1):

Gruppe / groupe	Formel / formula	Name / name	Type / type
Aluminatspinelle / aluminate spinels	MgAl ₂ O ₄ FeAl ₂ O ₄ ZnAl ₂ O ₄ MnAl ₂ O ₄ NiAl ₂ O ₄	Spinell / spinel Hercynit / hercynite Zinkspinell, Gahnit / zinkspinel, gahnite Galaxit / galaxite	normal / normal normal / normal normal / normal normal / normal invers / invers
Ferritspinelle / ferrite spinels	FeFe ₂ O ₄ MnFe ₂ O ₄ ZnFe ₂ O ₄ NiFe ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄	Magnetit / magnetite Jakobsit / jakobsite Franklinit / franclinite Trevorit / trevorite Magnesioferrit / magnesio ferrite	invers / invers normal / normal normal / normal invers / invers invers / invers
Chromspinelle / chromium spinels	MgCr ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄ MnCr ₂ O ₄ ZnCr ₂ O ₄ NiCr ₂ O ₄	Magnesiochromit / magnesiochromite Chromit / chromite	normal / normal normal / normal normal / normal
Vanadium- und Titanspinelle vanadium- and titanspinels	FeV ₂ O ₄ TiFe ₂ O ₄ TiMg ₂ O ₄	Coulsonit / coulsonite Ulvit / ulvite	normal / normal normal / normal invers / invers

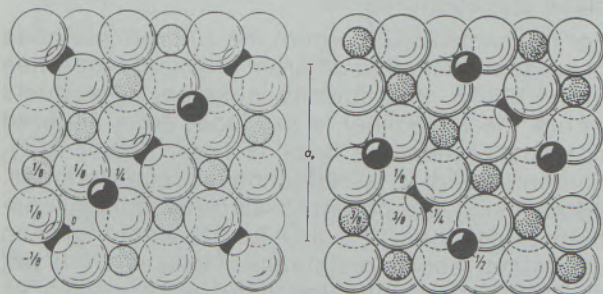


Abb./Fig. 1
Kristallstruktur von Spinell (aus 2)
Crystalline structure of spinel (from 2)

Große Kugeln = Sauerstoffe
Punktierte Kugeln = Kationen in Oktaederlücken
Schwarze Kugeln = Kationen in Tetraederlücken

Large spheres = oxygen
Dotted spheres = cations in octahedral gaps
Black spheres = cations in tetrahedral gaps

The majority of "spinel" form mixed crystals with one another. This series of mixed crystals also includes the chrome ores which has sometimes led to misunderstandings because magnesia-chrome bricks were therefore also designated as spinel bricks. From the mineralogical point of view this is incorrect, as mentioned above. In the future only those bricks which, in addition to periclase, contain pure magnesium aluminate spinel should be designated as periclase spinel bricks.

2. Types of periclase spinel bricks

The periclase spinel bricks are not, as is probably assumed in some places, a new development in the refractories industry which have been marketed because of the possible toxic effect of 6-valent chromium (3); they have been state of the art for more than 50 years. At the start of the 30s a patent was applied for (4) which for the first time legally protected the use of MA-spinel in MgO bricks. This

Die Mehrzahl der „Spinelle“ bilden miteinander Mischkristalle. In diese Mischkristallreihe fallen auch die Chromerze. Diese Tatsache führte teilweise zu Mißverständnissen, denen zufolge auch Magnesia-Chrom-Steine als Spinellsteine bezeichnet wurden. Dies ist, wie oben aufgeführt, mineralogisch gesehen unrichtig. Als Periklas-Spinell-Steine sollten künftig nur solche Steine bezeichnet werden, die neben Periklas reinen Magnesialuminat-Spinell beinhalten.

2. Periklas-Spinell-Steinsorten

Die Entwicklung der Periklas-Spinell-Steine ist nicht, wie vielleicht mancherorts angenommen wird, eine neue Entwicklung in der Feuerfestindustrie, die auf Grund der möglichen toxischen Wirkung des 6wertigen Chroms (3) auf den Markt gebracht wurde, sondern bereits seit mehr als 50 Jahren Stand der Technik. In den Anfängen der dreißiger Jahre wurde ein Patent angemeldet (4), welches erstmalig den Einsatz von MA-Spinell in MgO-Steinen rechtlich absicherte. Es handelt sich hierbei um den bis heute aktuellen, vor allem in der Kalkindustrie eingesetzten Radex A.

2.1 Prinzipielle Herstellungsmöglichkeiten von Periklas-Spinell-Steinen

Den zur Zeit auf dem Markt befindlichen Periklas-Spinell-Steinen liegen teilweise unterschiedliche Herstellungsprozesse zugrunde. In Abb. 2 sind diese schematisch zusammengefaßt. Prinzipiell sind zwei Vorgangsweisen zu unterscheiden: Die Spinellbildung durch eine Reaktion der zur Steinmischung zugegebenen Al_2O_3 -Komponente mit dem Periklas beim Steinbrand im Tunnelofen (5) oder die Verwendung von vorgefertigtem Spinell- oder Spinell-Simultansinter. Die Zugabe von vorreagiertem Spinell analog dem Chromerz bei Mag-Chrom-Steinen geht auf japanisches Know-how aus den siebziger Jahren zurück (6). Die jeweilige Produktionsmethode läßt sich unter dem Mikroskop vom geübten Beobachter leicht feststellen. In Abb. 3 sind die charakteristischen MA-Spinellkomponenten einiger Periklas-Spinell-Steinsorten abgebildet.

Die verschiedenen Erzeugungsmethoden führen bei mengenmäßig gleichen Al_2O_3 -Gehalten zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Steine. D. h. im konkreten Fall, daß bei Produkten, in denen der MA-Spinell aus Sinterkorund beim Steinbrand erzeugt wird, höhere Al_2O_3 -Gehalte zu einer Verringerung der Feuerfestigkeit führen. Beim Einsatz von vorgefertigtem Sinterspinell bewirken Gehalte unter 10% Al_2O_3 eine Verschlechterung der Temperaturwechselbeständigkeit. Der Einfluß auf die Heißfestigkeiten wird aber nicht derart beeinflußt (Abb. 4). D. h., daß die Spinellsteine mit geringem Al_2O_3 -Gehalt (Abreaktion beim Steinbrand) höhere Heißfestigkeiten aufweisen, was insbesondere in hochtemperaturbeanspruchten Bereichen gefordert wird. Ein weiterer

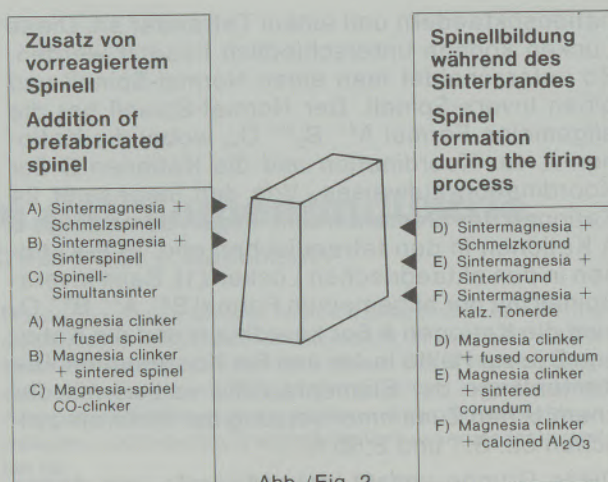


Abb./Fig. 2

Prinzipielle Herstellungsmöglichkeiten von Periklas-Spinell-Steinen

Different possibilities to produce spinel bricks

is Radex A which is still in current use, chiefly in the lime industry.

2.1 Principal ways of producing periclase spinel bricks

The periclase spinel bricks at the present on the market are based on production processes which show some differences. This is summarized diagrammatically in fig. 2. In principle it is necessary to differentiate between two procedures; spinel formation by a reaction of the Al_2O_3 component in the brick mixture with the periclase when the bricks are fired in the tunnel kiln (5), or use of pre-prepared sintered, or simultaneously sintered, spinel. The addition of pre-reacted spinel, analogously to the chrome ore in mag-chrome bricks, originates from Japanese know-how from the 70s (6). The production method used can be ascertained easily under a microscope by an experienced observer. Fig. 3 shows the characteristic MA spinel components of some types of periclase spinel bricks.

For the same Al_2O_3 content the different methods of production lead to different physical properties of the bricks. In a specific instance, in products where the MA spinel is produced from sintered corundum when the brick is fired, higher Al_2O_3 contents lead to a reduction in refractoriness. When using pre-prepared sintered spinel, contents of less than 10% Al_2O_3 lead to a deterioration in thermal shock resistance. However, the hot strengths are not affected in the same way (fig. 4); the spinel bricks of low Al_2O_3 content (reaction completed during brick firing) have fairly high hot strengths, for which there is a particular need in regions subjected to high temperatures. There is a further advantage in that with this type of production it is easier to meet the practical requirements of the given circumstances by making appropriate changes. Those bricks made partly or entirely from simultaneously sintered spinel provide good protection against SO_3 corrosion of the

Vorteil ist dadurch gegeben, daß bei derartiger Erzeugung den in der Praxis geforderten jeweiligen Umständen durch entsprechende Variationsmöglichkeiten besser entsprochen werden kann. Bei Steinsorten, die teilweise oder gänzlich aus Spinell-Simultansinter aufgebaut sind, ist ein guter Schutz gegen eine SO_3 -Korrosion der Steine gegeben (Umhüllung der Periklase durch MA-Spinell). Die Feuerfestigkeit dieser Produkte ist aber stark vom Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsmaterialien abhängig.

2.2 Chemische Zusammensetzung und physikalische Prüfwerte von ausgewählten Periklas-Spinell-Steinen

Zahlreiche Veröffentlichungen sind über die Periklas-Spinell-Steine erschienen – u. a. (7) bis (15), wobei bei den bisher beschriebenen Sorten fast durchwegs hochreine Ausgangsstoffe verwendet wurden.

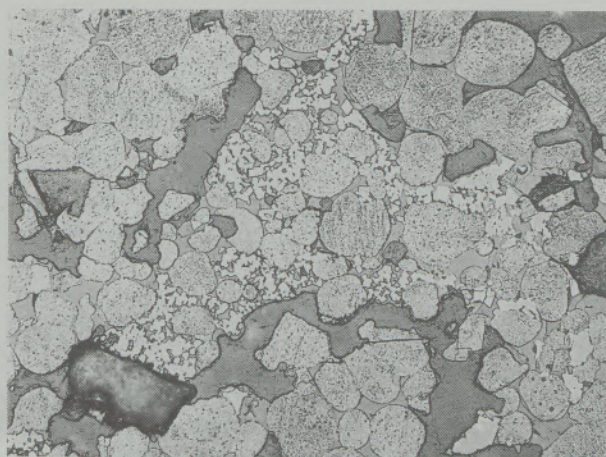
bricks (the periclase is enveloped by MA spinel). The refractoriness of these products is, however, heavily dependent on the degree of purity of the starting materials used.

2.2 Chemical composition and physical values of selected periclase spinel bricks

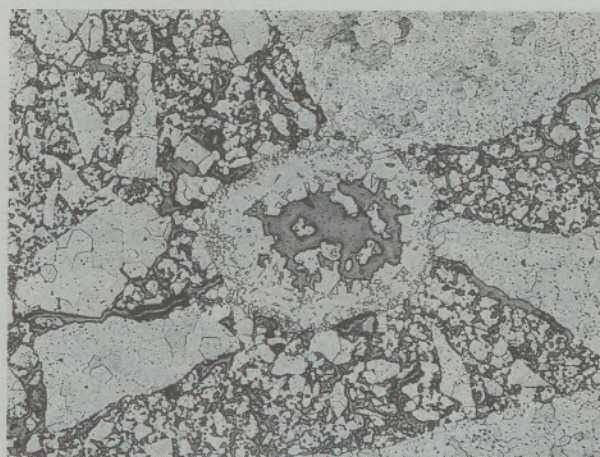
A great deal has been published about periclase spinel bricks, including (7) to (15), and almost without exception the grades described used extremely pure starting materials.

On account of their good specific properties, the field of application of these bricks is preferably situated in the problem areas of the rotary kilns. As problem areas, especially the upper and lower transition zones can be mentioned, whereby the use of the most varying fuel media has considerably increased the requirements for the refractory lining.

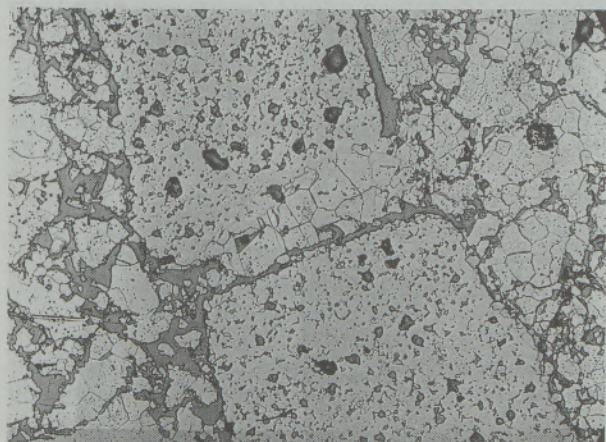
While within the lower transition zone frequently the wear by excessive temperature and redox-



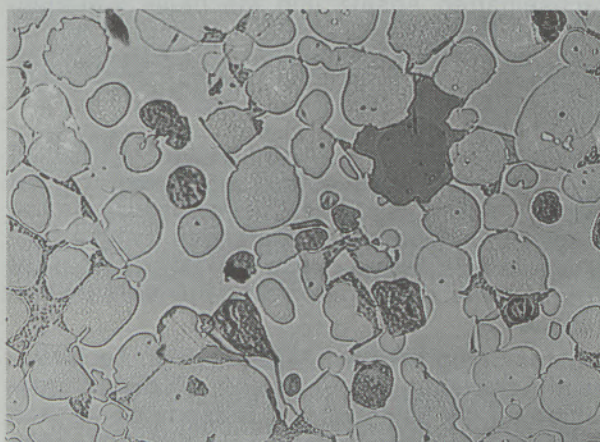
a)



b)



c)



d)

Abb./Fig. 3

Mikrogefüge unterschiedlicher Spinellkomponenten
Microstructure of different spinel components

- a) Sintermagnesia + calcinierte Tonerde (150x)
- b) Sintermagnesia + Sinterkorund (35x)
- c) Sintermagnesia + Sinterspinell (35x)
- d) Spinell - Simultansinter (150x)

- a) sintered magnesia + calcined alumina (150x)
- b) sintered magnesia + sintered corundum (35x)
- c) sintered magnesia + sintered spinel (35x)
- d) spinel - simultaneous sinter (150x)

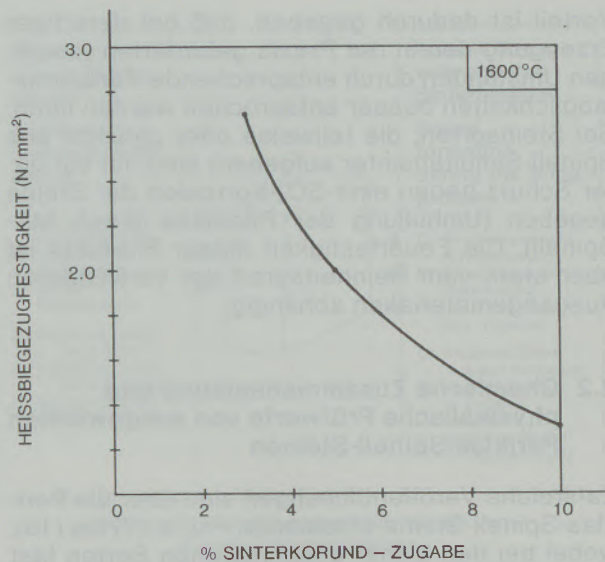
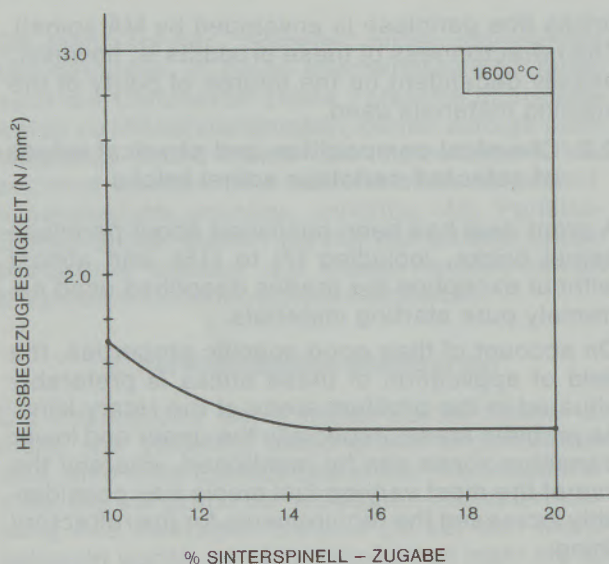


Abb./Fig. 4

Heißfestigkeiten in Abhängigkeit der Menge an Additiven
Hot strengths as a function of additive quantity

Aufgrund ihrer spezifisch guten Eigenschaften liegt der Einsatzbereich dieser Steine vorzugsweise in den Problembereichen der Drehrohröfen. Als Problembereiche haben sich im besonderen die einlauf- und die auslaufseitige Übergangszone herauskristallisiert, wobei die Verwendung unterschiedlichster Befeuermitteln die Anforderungen an die ff. Auskleidung erheblich hinaufschraubte.

Dominiert in der auslaufseitigen Übergangszone vielfach die Beanspruchung durch überhöhte Temperatur und Redoxbedingungen im Zusammenhang mit Alkali- und Sulphatangriff, so ist die einlaufseitige Übergangszone meist durch chemischen Angriff (Alkali-Sulfate, Halogenide u. a.), wechselhaften Ansatz und Mechanik (Laufring) belastet. Hieraus ist bereits zu entnehmen, daß Spinellsteine unterschiedlichen Aufbaus für die jeweiligen Zonen und den Anforderungen erforderlich sind.

Periklas-Spinellsteine, in denen der MA-Spinell beim Steinbrand erzeugt wird, erlauben durch die Variationsbreite eine bessere Anpassung an die jeweils vorliegenden Anforderungen und die physikalischen Prüfwerte. Diese sind zum Teil besser als bei Sorten, die vorgefertigten Spinell enthalten (Tabelle 1).

Periklas-Spinellsteine sind also High-Tech-Produkte – dementsprechend sind auch die Anforderungen an die Einsatzstoffe. Diese müssen nach strengen Gesichtspunkten im Hinblick auf Analysen, Kornraumgewicht, Periklasgrößenverteilung etc. ausgewählt werden.

Die Feuerfestindustrie hat in den letzten Jahren das Angebot erweitert. Neben Sorten, welche aus synthetischem Vormaterial gefertigt werden, wurde mit der Entwicklung einer „Standardspi-

conditions is dominating in connection with alkali and sulfate attack, the upper transition zone mostly is affected by chemical attack (alkali sulphates, halogenides, et al.), varying coating conditions and mechanical stress (tire ring). From this it can already be seen that spinel bricks of varying compositions are required for the respective zones and requirements.

Periclase-spinel-bricks within which MA-spinel is produced during firing of the bricks, permit a better adaptation to the prevailing requirements and the physical data on account of the width of variation. The latter partially are better than those of brands containing preformed spinel (table 1).

Therefore, periclase-spinel-bricks are high-tech products, consequently high are the requirements for the starting materials. Those have to be selected according to strict criteria with regard to analyses, bulk specific gravity, periclase size distribution, etc.

During the past years, the refractories industry has increased its scale of products offered. Aside from brands that are produced from synthetic pre-materials, a gap was closed with the development of a "standard spinel brand". When until now it was necessary to use periclase-spinel bricks with high-purity/low-iron types of sinter for the upper transition zone, it now became possible to comply with the requirements for good coating properties, excellent spalling resistance and high resistivity against chemical attack by using a periclase-spinel brick as listed in table 1 type B, whereby also the resistance against mechanical and thermo-mechanical wear – separately explained sub point no. 2.3.3. – is met. Thus, an economic solution is given.

Tabelle/Table 1

Chemische und physikalische Prüfdaten von Periklas-Spinellsteinen
Chemical and physical test data for periclase-spinel bricks

	Periklas-Spinell-Steine mit							
	in situ gebildetem Spinell				vorgefertigtem Spinell			
Chemische Zusammensetzung in Gew.-%	A*)	B*)	C*)	D*)	E*)	F	G	H
SiO ₂	3	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2
Fe ₂ O ₃	4	3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,6
Al ₂ O ₃	5	3	3	8	14	11	11	13
CaO	1,5	2	0,8	0,8	0,8	0,8	1,9	0,8
MgO	86	90	95	90	84	87	86	85
Physikalische Prüfdaten								
RG, g/cm ³	2,94	2,92	2,90	2,87	2,90	2,90	2,88	2,96
Ps, %	17	17	17	18	17	18	18	16
KDF, N/mm ²	60	60	35	35	40	45	45	65
HBF, N/mm ²	1250°C	13	7	4	4	6	3	—
	1500°C	0,6	1	2,1	1,5	1,5	1	0,4
	1600°C	—	0,7	2	1,2	1,2	1,2	—
*) Radex-Produkte								

nellsorte“ eine Lücke geschlossen. Mußten bisher in die einlaufseitige Übergangszone Periklas-Spinellsteine mit hochreinen-eisenarmen Sintern eingesetzt werden, so ist es nun möglich, mit einem Periklas-Spinellstein, wie er in Tabelle 1 unter B angeführt ist, die Anforderungen nach einem guten Ansatzverhalten, exzellente Temperaturwechselbeständigkeit und hoher Resistenz gegen chemischen Angriff zu erfüllen, wobei auch die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und thermomechanische Beanspruchung, wie unter Punkt 2.3.3. noch separat erläutert wird, zu erfüllen. Somit ist eine ökonomische Lösung gegeben.

2.3 Physikalische Prüfmethode

Neben der Resistenz von Zementdrehrohrofensteinen gegen chemischen Angriff sind u. a. besonders die (schützende) Ansatzbildung, die Temperatur- und Hochtemperaturwechselbeständigkeit sowie die Bruchfestigkeit bei mechanischer Beanspruchung Qualitätsmerkmale, die auch in Labortests geprüft werden können.

2.3.1 Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) und Hochtemperaturwechselbeständigkeit (HT-TWB)

Die übliche Prüfung nach DIN 51068/2 wird als Normalspalling bezeichnet. Bei diesem Test werden genormte Prüfkörper (Maße 124×64×64 mm) auf 950°C aufgeheizt, 45 min auf Temperatur gehalten und anschließend 5 min mit Preßluft abgekühlt. Der Test ist beendet, wenn der Prüfkörper zumindest in zwei Teile zerbrochen ist. Als Höchstdauer sind 30 Zyklen vorgesehen. Nachteilig für diese Prüfung ist, daß alle Periklas-Spinellsteine in der Regel 40 Abschreckungen und mehr

2.3 Physical test methods

In addition to the resistance of rotary cement kiln bricks to chemical attack it is also possible to carry out laboratory tests for other quality characteristics, especially formation of (protective) coating, thermal shock resistance (also at high temperature) and breaking strength under mechanical stress.

2.3.1 Thermal shock resistance and high temperature thermal shock resistance

The usual test as specified in DIN 51068/2 is designated as normal spalling. In this test standardized test pieces (size 124×64×64 mm) are heated to 950°C, held at that temperature for 45 minutes and then cooled with compressed air for 5 minutes. The test ends when the test piece is broken into at least two parts. After 30 cycles the test is stopped. The disadvantage of this test is that as a rule all periclase spinel bricks withstand 40 or more quenchings without fracture. It follows that more cycles have to be carried out to achieve qualitative differentiation between different types of brick, which means considerable additional ex-




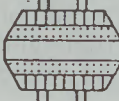





Tabelle/Table 2

HT-TWB ausgewählter Periklas-Spinell-Steine
Selected, high-temperature, thermal-shock-resistant, periclase-spinel bricks

Sorte	C*)	D*)	F
Abschreckungszyklen	104x	134x	102x
*) Radex-Produkte			

Tabelle/Table 3

Verschiedene Methoden zur Prüfung des Ansatzverhaltens
Various methods for testing coating behaviour

Bezeichnung Designation	Prinzip-Skizze Basic diagram	Probenart und Menge Type and quantity of sample	ff. Stein (mm) Refractory brick (mm)	Durchführung Procedure
Aufstreuverfahren Powder run method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	Pulver 60 g powder 60 g	Zylinder 36×36 cylinder 36×36	Pulver bei Vers.-Temp. innerhalb 30 Min. aufgestreut. Haltezeit 15 Min. Powder sprinkled at test temperature within 30 min. Holding time 15 min.
Kontaktverfahren Contact method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	Tablette 60 g tablet 60 g	Zylinder 50×80 (70×80) cylinder 50×80 (70×80)	Tablette auf Zylinder gemeins. auf Vers.-Temp. geheizt. Haltezeit 3 h. Tablet on cylinder heated together to test temperature. Holding time 3 h.
Tiegelverfahren Crucible method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	1) Pulver 70 g 2) Pulver 20 g 3) Pulver 1 g 1) powder 70 g 2) powder 20 g 3) powder 1 g	Bohrung 41×35 Bohrung 25×25 Bohrung 5×5 hole 41×35 hole 25×25 hole 5×5	Tiegel, mit Pulver gefüllt und aufgeheizt dito, Haltezeit 3 h dito, Haltezeit 45 h Crucible filled with powder and heated dito, holding time 3 h dito, holding time 45 h
Drehofenverfahren Rotary kiln method	(Ölbrenner) (oil burner) 	Pulver 900 kg powder 900 kg	Ausmauerung ringförmig 1250×2500 annular brickwork 1250×2500	Rohmehl 10 Tage im Drehofen bei Vers.-Temp. geheizt Raw meal heated for 10 days in rotary kiln at test temperature
Tablettenhaftungs- verfahren Tablets adhering method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	6 Tabletten à 5 g 6 tablets à 5 g	V2 Stein V2 brick	Tabletten auf ff. Stein liegend aufge- heizt. Haltezeit 3 h. Stein zum Haft- test senkr. gestellt (außerhalb des Ofens). Tablets heated horizontally on refractory brick. Holding time 3 h. Brick set vertically for adhesion test (outside furnace).
Zugfestigkeits- verfahren Tensile strength method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	Pulver 4 g powder 4 g	Zylinder 20×150 cylinder 20×150	Sandwich im EI-Ofen aufgeheizt. Haltezeit 4 h. Zugfestigkeitsmes- sung bei Vers.-Temp. Sandwich heated in electric furnace. Holding time 4 h. Tensile strength measurement at test temperature.
Scherfestigkeits- verfahren Shear strength method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	Tablette 40 g tablet 40 g	Platte 75×75 slab 75×75	Sandwich unter Belastung auf Vers.-Temp. aufgeheizt. Haltezeit 10 h. Scherfestigkeitsmessung bei Vers.-Temp. ohne Belastung. Sandwich heated to test tempera- ture under load. Holding time 10 h. Shear strength measurement at test temperature without loading.
Heißbiegefestig- keitsverfahren Hot bending strength method	(elektr. Ofen) (electric furnace) 	Pulver 6 g powder 6 g	Stab 25×25×150 bar 25×25×150	Sandwich stehend aufgeheizt und liegend bei Vers.-Temp. gemessen. Haltezeit 3 h. Sandwich heated vertically and measured horizontally at test temperature. Holding time 3 h.
„Holderbank“- Ansatztest „Holderbank“ coating test	(Gasbrenner) (gas burner) 	Pulver 3000–5000 g powder 3000–5000 g	3–5 Steine 3–5 bricks	Steine im Ofen eingeb. u. aufgeheizt. Pulver mit Manipulator aufgebracht u. bewegt. Haltezeit 40 h. Bricks placed in furnace and heated. Powder applied with manipulator and agitated. Holding time 40 h.

ohne Bruch überstehen. Um qualitative Unterschiede zwischen verschiedenen Steinsorten herauszuarbeiten, müssen folglich mehr Zyklen gefahren werden, was einen erheblichen Mehraufwand an Zeit bedeutet. Außerdem sind die Anforderungen in der Praxis wesentlich härter. Aus diesem Grund wird auch ein verschärfter Test durchgeführt. Prüfkörper mit den Maßen $200 \times 35 \times 35$ mm werden hängend in einem Widerstandsofen (Tammanofen) auf 1400°C in reduzierendem Milieu aufgeheizt und 10 min auf Temperatur gehalten. Anschließend wird der Prüfstab auf einer wassergekühlten Kupferplatte 10 min abgekühlt. Dieses Prüfverfahren ist wesentlich aussagekräftiger und kann besser in die Praxis übertragen werden, da bei dieser Versuchsanordnung sowohl schroffe Temperaturwechsel bei hohen Temperaturen als auch ein starkes Temperaturgefälle im Prüfkörper gegeben sind (16). In Tabelle 2 ist die Zyklenzahl der Temperaturwechsel bis zum Bruch von den Steinsorten C, D und F aufgeführt. Hierin ist zu erkennen, daß die Sorten C und F eine in etwa identische, sehr gute TWB aufweisen, bei der Sorte D hingegen noch eine Steigerung möglich ist.

2.3.2 Prüfung des Ansatzverhaltens

Der beste Schutz gegen voreilenden Verschleiß der Feuerfestausmauerung in Drehrohröfen ist durch eine dauernde Ansatzhaftung des Klinkers auf den Steinen gewährleistet. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit diesem Thema, wobei neben der Klinker-(Rohmehl)-Zusammensetzung auch die Steinsorten diskutiert werden u. a. (17) bis (27). Zur Prüfung des Ansatzverhaltens gibt es verschiedene Methoden, wovon die gängigsten in Tabelle 3 nach H. Kock (26) schematisch dargestellt sind. Aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden erscheint jene der Heißbiegezugfestigkeitsprüfung die geeignetste und wurde entsprechend adaptiert (28). Die Prüfkörper wurden hierbei geringfügig abgeändert. Je 3 Prismen $60 \times 40 \times 40$ mm werden zusammengefügt, wobei 2 Klinkerfugen je Prüfkörper entstehen. Diese Stäbe werden stehend im Laborofen aufgeheizt, über 3 Stunden auf der gewählten Brenntemperatur gehalten und anschließend auf 1000°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Prüfkörper auf Biegezugfestigkeit geprüft. Der so ermittelte Wert wird als Adhäsionsfestigkeit Klinker/Stein interpretiert. Die Menge an Klinker wurde in jedem Fall gleich belassen. Die Analyse des Zementklinkers ist der Tabelle 4 zu entnehmen. Als max. Brenntemperaturen wurden 1500 , 1400 und 1300°C gewählt.

Bei den getesteten Steinsorten A–F handelt es sich um die in Tabelle 1 aufgelisteten Produkte, die Sorten I und J repräsentieren handelsübliche 80er bzw. 70er Mag-Cr-Steine.

Die Ergebnisse dieses Tests sind Abb. 5 zu entnehmen. Besonders bemerkenswert erscheint demnach die enorme Haftfähigkeit Klinker/

Tabelle/Table 4

Chemische Zusammensetzung und Moduln des Testzementklinkers (in Gew.-%)

Chemical composition and moduli of the test cement clinker (in % by weight)

SiO ₂	21,63	TM = 1,7
Fe ₂ O ₃	3,10	SM = 2,5
Al ₂ O ₃	5,41	KST III = 99
Mn ₃ O ₄	0,03	S.-Phasen:
Cr ₂ O ₃	–	1338 °C 19,0
CaO	67,31	1450 °C 23,9
MgO Diff.	1,18	
Na ₂ O	0,14	
K ₂ O	0,72	
SO ₃	0,40	
Cl	0,07	
Glühverlust	(1,63)	

penditure of time. Apart from this the demands under practical conditions are substantially harder, so a tougher test is employed. Test pieces of size $200 \times 35 \times 35$ mm are suspended in a resistance furnace (Tamman furnace), heated to 1400°C in a reducing atmosphere and kept at that temperature for 10 minutes. The test bar is then cooled for 10 minutes on a water-cooled copper plate. This test method is considerably more informative; it is also more applicable to practical conditions as the test arrangement provides both an abrupt temperature change at high temperatures and a strong temperature gradient in the test piece (16). Table 2 lists the number of temperature change cycles until fracture for brick types C, D and F. It can be seen from this that types C and F have very good, and almost identical, thermal shock resistance, and that still further improvement is possible with type D.

2.3.2 Testing the coating behaviour

The best protection against rapid wear of the refractory brickwork is provided in rotary kilns by permanent adhesion of a coating of clinker to the bricks. A great many publications, including (17) to (27), have covered this topic, and both the clinker (raw meal) composition and the types of brick are discussed. There are various methods for testing the coating behaviour; the most common ones are shown diagrammatically in table 3 taken from H. Kock (26). Of the various methods of determination the hot bending strength test method appears to be the most suitable and was adapted correspondingly (28). A very small change was made to the test pieces. Three prisms of $60 \times 40 \times 40$ mm were joined together, resulting in 2 clinker joints in each test piece.

These bars were heated in a laboratory furnace in the vertical position, held for 3 hours at the selected burning temperature and then cooled to 1000°C . After reaching this temperature the test piece was tested for bending strength. The value

Steinsorte D bei Brenntemperaturen über 1400 °C. Bei der Durchführung des Tests konnte trotz maximaler Belastung kein Bruch erzielt werden. Dagegen zeigte sich, daß bei herkömmlichen Mag-Cr-Steinen bei derart hohen Temperaturen nur eine geringe Haftung des Zementklinkers am Stein vorliegt. Sinken die Temperaturen auf 1300 °C ab, so ist eine Umkehr zu beobachten. D. h. bei niedrigen Temperaturen ist die Haftung des Klinkers an hochreinen Spinellsteinen geringer als bei den Mag-Cr-Steinen, wobei bei letzteren ein Anstieg der Haftfähigkeit im Vergleich zu höheren Temperaturen vorliegt. Hervorzuheben ist die Steinsorte B, bei der die Haftfähigkeit im Falle hoher Temperaturen ein Vielfaches dessen eines Mag-Cr-Steines beträgt, bei niedrigen Temperaturen aber durchaus auf gleichem Niveau liegt.

2.3.3 Prüfung der thermo-mechanischen Eigenschaften

Die feuerfeste Ausmauerung von Drehrohröfen muß mitunter starke mechanische Belastungen aushalten. Diese mechanischen Beanspruchungen können u. a. im Falle von stärkeren Ofenovalitäten zu einem voreilenden Verschleiß führen. Es ist daher sinnvoll, die feuerfesten Steine hinsichtlich ihrer spezifischen Eigenschaften bei mechanischen Beanspruchungen zu testen. Künnecke, Naefe und Naziri berichteten 1983 (29) über einen Test, der bei 1200 °C an Zylindern durchgeführt wurde, wobei die plastische und elastische Verformbarkeit bei konstanter zyklischer, aufgezwungener Deformation in Korrelation zur hierzu nötigen Spannung gemessen wurde. Sie kamen zum Ergebnis, daß ein stärker plastisch verformbarer Stein zum Einbau bei größeren mechanischen Belastungen besser geeignet wäre. Es wurde in der Folge ein Test entwickelt, wobei die HBF-Prüfap-

obtained is interpreted as being the clinker/brick adhesion strength. The same quantity of clinker was used in each case. The analysis of the cement clinker can be seen from table 4. 1500, 1400 and 1300 °C were selected as the maximum burning temperatures.

The brick types A – F used in the test are the products listed in table 1, and types I and J represent normal commercial 80s and 70s Mag-Cr bricks respectively.

The results of these tests can be seen in fig. 5. The extremely strong adhesion of brick type D to clinker at burning temperatures above 1400 °C seems to be particularly noteworthy. In spite of applying maximum stresses it was not possible to achieve any breaks during the testing. On the other hand it turned out that there was only very slight adhesion of cement clinker to the traditional Mag-Cr bricks at these high temperatures. When the temperatures fall to 1300 °C the situation is then reversed, i.e. at low temperatures the adhesion of clinker to highly pure spinel bricks is lower than with Mag-Cr bricks which show better adhesion than at higher temperatures. Brick type B should be pointed out here – at high temperatures its adhesion is many times that of the Mag-Cr bricks while at low temperatures they are at absolutely the same level.

2.3.3 Testing the thermomechanical properties

From time to time the refractory brickwork in rotary kilns has to withstand severe mechanical stresses. These mechanical stresses can, among other things, lead to rapid wear where there is severe kiln ovality. It is therefore useful to test the refractory bricks for their specific properties under mechanical stressing. In 1983 Künnecke, Naefe and Naziri reported (29) a test which was carried out on cylinders at 1200 °C, in which the plastic and elastic deformability was measured at constant, cyclic, imposed deformation as a function of the stress required to produce it. They came to the conclusion that a brick which can show greater plastic deformation would be better suited for use where there are larger mechanical stresses. A test was therefore developed in which the hot bending strength test equipment was used as a test bed. Traditional brick prisms are submitted to constant cyclic deformation in the same way as in (29). The force and the deformation are both measured accurately. It was found that at high temperatures (> 1200 °C) the test results correlated well with the hot bending strengths and the actual, structure-dependent, deformation behaviour can be determined better at about 800 °C. The extreme fibre elongation (in %) was used as the measure of elongation. The under side of the prism was designated as the extrem fibre which is elongated at the side remote from the ram during deformation. It was found that with small applied

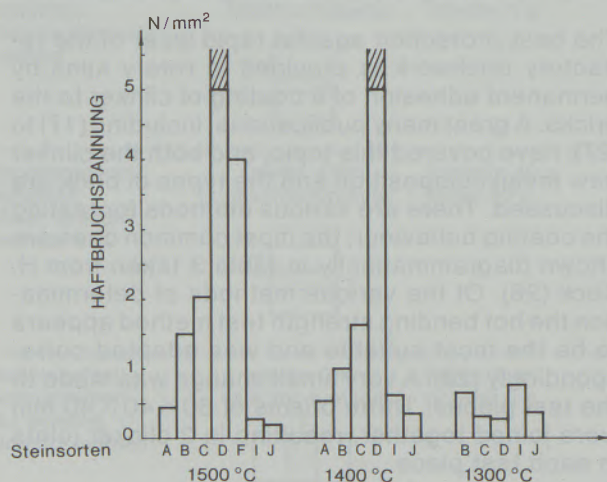


Abb./Fig. 5

Haftbruchspannung bei 1000 °C im Kontakt Klinker/Stein in Abhängigkeit der Brenntemperatur

Adhesion strength at 1000 °C at the clinker/brick point of contact as a function of firing temperature

paratur als Versuchsstand diente. Herkömmlichen Steinprismen wird analog (29) eine zyklische konstante Verformung aufgezwungen. Die Kraft wird genau wie die Verformung gemessen. Es zeigte sich, daß bei hohen Temperaturen ($>1200^{\circ}\text{C}$) die Prüfergebnisse gut mit der Heißbiegezugfestigkeit korrelieren und das eigentliche, gefügeabhängige Verformungsverhalten besser bei ca. 800°C zu ermitteln ist. Als Dehnungsmaß wurde die Randfaserdehnung RFD (in %) herangezogen. Als Randfaser wird die untere Seite des Prismas bezeichnet, die bei der Durchbiegung an der dem Stempel abgewandten Seite gedehnt wird. Es zeigte sich, daß bei kleinen Verformungsvorgaben die Spinellsteinsorten B und D geringe bleibende Verformungen aufweisen (Abb. 6), ein höher gebrannter Mag-Cr-Stein stärkere und ein konventionell gebrannter 80er Mag-Cr-Stein die größten Verformungen. Die hierzu notwendige Spannung ist bei den Sorten B, D und J etwa gleich, liegt bei Typ I aber deutlich niedriger. Eine leichte Deformationssteigerung ändert an diesem Verhalten wenig. Eine deutliche qualitative Trennung zeigt sich jedoch bei einer noch stärkeren Randfaserdehnungsvorgabe, wo bei den Sorten I und J schon nach 3 bis 4 Verformungszyklen ein katastrophaler Bruch eintritt, die Spinellsorten B und D sich hingegen nach einer stärkeren bleibenden Deformation weiterhin deutlich elastisch verhalten. Dieses Phänomen ist als Hinweis anzusehen, daß die Spinellsteine in Öfen mit größeren Ovalitäten in der Haltbarkeit besser entsprechen als herkömmliche Mag-Cr-Steine (Abb. 6).

3. Verschleißverhalten bei chemischem Angriff

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die über den Verschleiß von Spinellsteinsorten in Zementdrehrohröfen berichten. Es soll hier deshalb nur erwähnt werden, daß z. B. die drastisch geringere Reaktivität von Spinell bei einem SO_3 -Angriff im Verhältnis zum Cr-Erz einen Vorteil darstellt. Bei letzterem kann häufig im Verbund mit einem CaO-Angriff die Bildung von Kalziumchromatsulfatverbindungen beobachtet werden, was eine Auflösung der Cr-Erze zur Folge hat. Bei reduzierender Ofenatmosphäre (Kohlebefeuerung) erweist sich der niedrige Eisengehalt der Spinellsteine als vorteilhaft, da bei wechselnden oxidierend/reduzierenden Verhältnissen das Eisen sehr sensitiv reagiert. Über die wechselnde Oxidationszahl des Eisens resultieren verschiedene Mineralphasen, die unterschiedliche Volumen beanspruchen. Die Folge sind Dehnungs- bzw. Schwindungsvorgänge, die in Summe die Steinstruktur schädigen und zum voreilenden Verschleiß beitragen können. Bezüglich einer möglichen Kalziumaluminatbildung erweist sich ein geringerer Al_2O_3 -Gehalt bei den Sorten mit beim Steinbrand erzeugtem Spinell (Typ B, C, D) als günstiger. Während bei herkömmlichen Mag-Cr-Steinen im Falle von Alkaliüberschuß im Ofen als Reaktionsprodukt mit dem Cr-Erz Alkalichromate gebildet werden können,

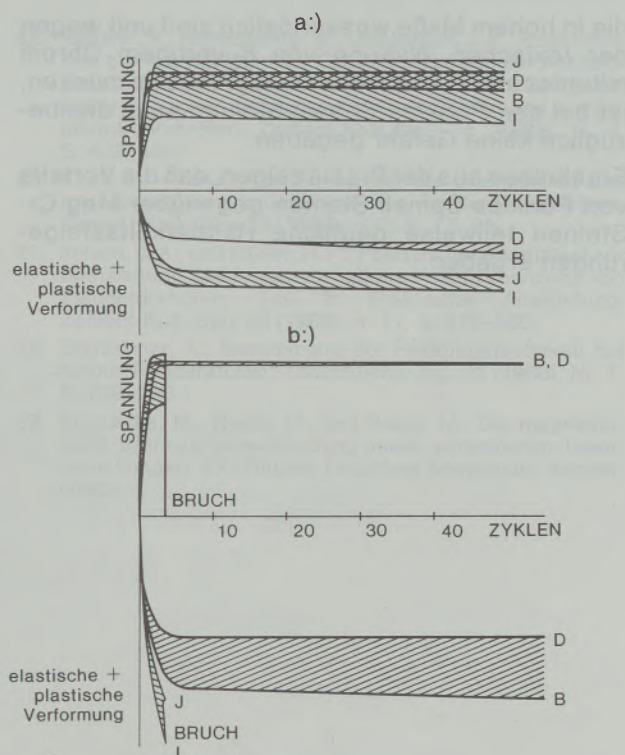




Abb./Fig. 6

Verformung / Spannungskurven bei zyklischer Beanspruchung
Deformation / stress curve for cyclic stressing

- | | | |
|---|---|------------------------------------|
| a) geringe Verformung
slight deformation |  | Mag-Cr-Steine
mag-chrome bricks |
| b) starke Verformung
strong deformation |  | Spinell-Steine
spinel bricks |

deformations the spinel brick types B and D showed little permanent deformation (fig. 6), a fairly highly burnt Mag-Cr brick showed more severe deformation and a conventionally burnt 80s Mag-Cr brick showed the largest deformation. The stress required for this is about the same for brick types B, D and J but is significantly lower for type I. A slight increase in deformation made little change to this behaviour. However, a significant qualitative distinction was found at a still greater applied extreme fibre elongation where disastrous fractures appeared in types I and J after only 3 to 4 deformation cycles while spinel types B and D continued to show clearly elastic behaviour after a more severe permanent deformation. This phenomenon can be regarded as evidence that, as far as durability is concerned, spinel bricks are more suitable than traditional Mag-Cr bricks for kilns of fairly high ovality (fig. 6).

3. Wear behavior under chemical attack

There are numerous publications reporting on the wear of spinel brick brands in cement rotary kilns. Here, therefore it should only be mentioned that, for instance, the drastically lower reactivity of spinel in case of an SO_3 -attack compared to Cr-ore

die in hohem Maße wasserlöslich sind und wegen der toxischen Wirkung von 6-wertigem Chrom mitunter als Sondermüll entsorgt werden müssen, ist bei den Periklas-Spinell-Steinen auch diesbezüglich keine Gefahr gegeben.

Ergebnisse aus der Praxis zeigen, daß die Vorteile von Periklas-Spinell-Steinen gegenüber Mag-Cr-Steinen teilweise deutliche Haltbarkeitssteigerungen ergeben.

is an advantage. With the latter, it is frequently possible to observe the formation of calcium chromate sulfate compounds in connection with a CaO-attack with consequent dissolution of the Cr-ores. Under reducing kiln atmosphere (coal firing) the lower iron content of the spinel bricks proves advantageous, since the iron very sensitively reacts under changing oxidizing/reducing conditions. By way of the changing oxidation stages of the iron various mineral phases result, requiring different volumes. Consequently, there result expansion or contraction processes that in total damage the brick structure, thus adding up to an early wear. Regarding a possible formation of calcium aluminate a lower content of Al_2O_3 in the brands with spinel formed during firing of the bricks (type B, C, D) proves advantageous. While it is possible to form alkali chromates with Cr-ore in the kiln as a reaction product with an excess of alkali when standard mag-chrome bricks are used, which are highly soluble in water and show toxic effects of the 6-valent chromium, having to be disposed as special waste, there is no such danger with periclase-spinel bricks also in this respect.

Practical results show that the advantages of periclase-spinel bricks compared with mag-Cr-bricks partially give clear increases in service life.

Literaturverzeichnis/References

- Schröcke, H., und Weiner, K. L.: Mineralogie, Walter de Gruyter-Verlag Berlin, New York 1981.
- Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1967.
- Bray, D. J.: Toxicity of Chromium Compounds Formed in Refractories, Ceramic Bulletin, Vol. 64, No. 7 (1985).
- Österreichisches Patent (158208) vom 2. 3. 1932.
- Mörtl, G., Olbrich, M., Polesnig, W., und Zednicek, W.: Studien an chromerzfreien feuerfesten Ausgangsmaterialien für Zementdrehrohfensteine. Zement-Kalk-Gips 39 (1986), H. 7, S. 394–397.
- Katsutoshi, K., Nomura, M., Kanbara, Y., and Nakagishi, M.: Improvement of Spinel Brick for Rotary Cement Kiln and Use Results.
- Kimura, M., Yasuda, Y., and Nishio, H.: Development of Magnesia Spinel Bricks for Rotary Cement Kilns in Japan. Internationales Feuerfest Kolloquium Aachen, 1983. Taikabutsu Overseas, Vol. 8, No. 1.
- Bartha, P.: Direktgebundene Periklasspinellsteine und ihr Einsatz in der Zementindustrie. Zement-Kalk-Gips 35 (1982), H. 9, S. 500–506.
- Bartha, P.: Eigenschaften von Periklasspinellsteinen und ihre Beanspruchung in Zementdrehöfen. 16. Internationales Feuerfest Kolloquium Aachen, 1983.
- Bartha, P.: Chemisch-mineralogische Charakterisierung ungebrauchter und gebrauchter feuerfester Steine auf der Basis MgO-Al₂O₃. Zement-Kalk-Gips 38 (1985), H. 2, S. 96–99.
- Bartha, P.: Probleme und Entwicklungen bei feuerfesten Steinen für mit Feststoff beheizte Drehöfen. Zement-Kalk-Gips 35 (1982), H. 5, S. 274–277.
- Polesnig, W., und Zednicek, W.: Magnesia-Alumina-Steine als Auskleidungsmaterial in der Zementindustrie und ihr Verhalten gegenüber Zementklinker. Zement-Kalk-Gips 37 (1984), H. 1, S. 18–28.
- Tanemura, F., and Honda, T.: Problems and Developments in Cement-Kiln-Refractories. Taikabutsu Overseas, Vol. 1 (1981), Nor. 1, S. 89–96.
- Kamei, K., Nomura, M., Kanbara, Y., and Nakagishi, M.: Improvement of Spinel Brick for Rotary Cement Kiln and Use Results. Taikabutsu Overseas, Vol. 8 (1983), No. 1, S. 31–32.
- Barthel, H., and Kaltner, E.: The Basis Refractory Lining of Cement Rotary Kilns to Conform to Changed Requirements. Proceedings of 2nd International Conference on Refractories Nov. 10–13, 1987, Tokyo.
- Koltermann, M., und Oberfeuer, B.: Untersuchung von Tonerdesilikatsteinen mit mehr als 50% Al₂O₃ für den Einsatz in der Eisenhüttenindustrie. Radex-Rdsch., 1976, H. 3, S. 749–750.
- Mussgnug, G.: Ansatzbildung in Zementdrehrohröfen und Futterhaltbarkeit. Zement-Kalk-Gips 12 (1959), H. 3, S. 41–46.
- Majdic, A., und Schwiete, H. E.: Über die Ansatzbildung im Drehofen. Zement-Kalk-Gips 12 (1959), H. 3, S. 41–46.

19. Majdic, A., und Schwiete, H. E.: Haftfähigkeit des Zementklinkeransatzes auf basischen feuerfesten Steinen. Zement-Kalk-Gips 15 (1962), H. 2, S. 45–51.
20. Buist, D. S., and Gelsthorpe, J. R.: Solid Liquid Reactions and Brick/Clinker Adhesion in Rotary Cement Kilns. Science of Ceram. (1968), S. 255–273.
21. Polesnig, W.: Mikroskopische Untersuchungen von lokal stark überhitztem Portlandzement – Klinkeransatzproben aus Zementgroßdrehöfen, Radex-Rdsch. (1968), H. 4/5, S. 342–348.
22. Polesnig, W., und Zednicek, W.: Beitrag zur Bewertung des Ansatzverhaltens und der Ansatzbildung in Zementrotieröfen. Radex-Rdsch. (1973), H. 4/5, S. 695–712.
23. Zednicek, W.: Feuerfestes Material und Zement. Radex-Rdsch. (1973), H. 4/5, S. 499–515.
24. Zednicek, W.: Betrachtungen zum Thema Zement und ff. Auskleidungsmaterial aus der Perspektive der Feuerfestindustrie. Radex-Rdsch. (1983), H. 3, S. 210–244.
25. Wiesler, A., Münschberg, W., und Imlach, J. A.: Reaktionstest zur mineralogischen Charakterisierung der Kontaktzone zwischen Portlandzement-Klinkeransatz und feuerfester basischer Ausmauerung für die Sinterzone von Zementdrehrohröfen. Zement-Kalk-Gips 35 (1982), H. 9, S. 482–488.
26. Kock, H.: Praxisnaher Ansatztest zur Bestimmung des Ansatzverhaltens in der Brennzzone von Zementdrehöfen. Zement-Kalk-Gips 33 (1980), H. 2, S. 77–83.
27. Imlach, J. A., und Müller, H. P.: Praxisnaher Ansatztest zur Bestimmung des Ansatzverhaltens in der Brennzzone von Zementdrehöfen. Teil II: Praktische Anwendung. Zement-Kalk-Gips 33 (1980), H. 11, S. 575–580.
28. Starzacher, A.: Bestimmung der Heißbiegefestigkeit bei hohen Temperaturen. Tonindustrie-Ztg. 92 (1968), Nr. 7, S. 259–266.
29. Künnecke, M., Naefe, H., und Naziri, M.: Die magnesitische Brennzonenaukleidung unter veränderten Beanspruchungen. XXVI Intern. Feuerfest Kolloquium, Aachen (1983).