

Preparation of refractory calcium aluminate cement composed of 70% alumina

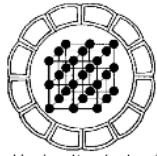
M.R. Nilforoushan

*Faculty of Eng., Dept. Of Materials, Univ. of Shahrekord, P.B. 115 Shahrekord
Email: m_r_nilforoushan@yahoo.com*

(Received: 14/11/2003, received in revised form: 15/06/2004)

Abstract: It has been the aim of this project to produce refractory calcium aluminate cement (CAC) with 70% alumina in the laboratory. Pure calcined alumina and lime were mixed and fired at different temperatures and times in a rotary kiln. When the clinker was formed, it removed out of the furnace and cooled rapidly. The presence of optimized amounts of monocalcium aluminate (CA) and Dicalcium aluminate (CA_2) as the major anhydrous phases in clinker were examined by X-ray diffraction method, and the hydraulic properties of powdered samples were measured by evolved heat measurement versus time during setting times. Based on the data acquired by various test methods, 1550 °C and 90 min. were the optimized conditions for preparation of this type of refractory calcium aluminate cement.

Keywords: *Calcium aluminate cement, Monocalcium aluminate, Dicalcium aluminate, X-ray diffraction.*



بررسی و ساخت آزمایشگاهی سیمان نسوز کلسیم آلومینائی

محمد رضا نیلفروشان

دانشکده مهندسی، گروه مواد، دانشگاه شهرکرد، صندوق پستی: ۱۱۵

پست الکترونیکی: m_r_nilforoushan@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۸/۲۳ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۳/۳/۲۵)

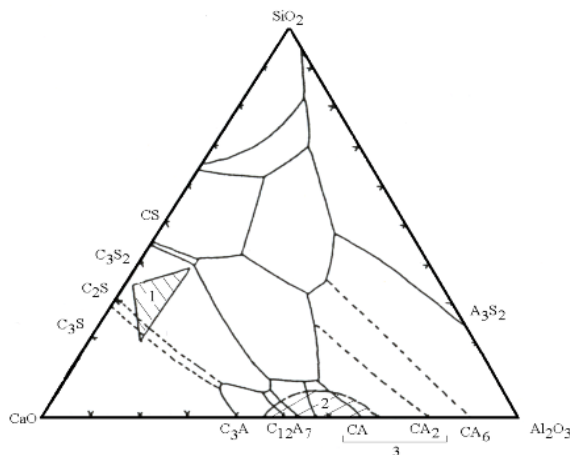
چکیده: در این پروژه سعی شد تا با بررسی اطلاعات موجود، سیمان نسوز دارای ۷۰ درصد آلومینا تهیه شود. نخست مواد اولیه که عبارت بودند از آهک پخته و آلومینای کلسینه شده به نسبت مشخص مخلوط و سپس در دماهای متفاوت و زمانهای متغیر در کوره دوار آزمایشگاهی گرما داده شدند. با تجزیه فازها به وسیله دستگاه پراش پرتو X روند تغییرهای فازی بر حسب دما بررسی شد تا با تنظیم دما حداکثر مقدار فازهای هیدرولیک منوکلسیم آلومینات (CA) و دی کلسیم آلومینات (CA₂) مورد نیاز در کلینکر به دست آمد. پس از آن با انجام آزمایشهایی در زمانهای مختلف، زمان لازم برای گرمادهی مواد اولیه و پخت آن به دست آمد. در پایان آزمایشها، دما و زمان پخت نمونه آزمایشگاهی به طور کامل بهینه شد. برای تنظیم خواص هیدرولیک کلینکر به دست آمده مقداری از آن پودر شد و زمان گیرایش نمونه‌هایی که از نظر کانی‌شناختی دارای بهترین خواص بودند به روش ترسیم مقدار گرمای آزاد شده بر حسب زمان اندازه‌گیری شد. بر مبنای تجزیه مینرالی الگوهای پراش پرتو X و اندازه‌گیری زمان گیرایش، شرایط تهیه نمونه سیمان نسوز با ۷۰ درصد آلومینا به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن است که دمای ۱۵۵۰ °C و زمان گرمادهی حدود ۹۰ دقیقه بهترین شرایط است.

واژه‌های کلیدی: سیمان کلسیم آلومینات (CAC)، منوکلسیم آلومینات (CA)، دی کلسیم آلومینات (CA₂)، پراش پرتو X.

مقدمه

سیمانهای نسوز در توسعه و پیشرفت انواع فرآورده‌های نسوز بی‌شکل به عنوان عامل پیوند دهنده، از اهمیت زیادی برخوردارند. سیمان نسوز در حدود ۱۴۰ سال پیش اختراع شد. در سال ۱۸۴۸ برای نخستین بار شخصی به نام ماریل با گرما دادن سنگهای دارای آلومینا و آهک، سیمان کلسیم آلومینات را به دست آورد. کارهای انجام شده بر روی خواص هیدرولیک و مکانیک سیمان تهیه شده تا سال ۱۸۸۲ ادامه یافت که در این سال روت موفق به ثبت پتنتی به خاطر تهیه این نوع سیمان در آلمان شد. تحقیقات انجام شده تا سال ۱۹۰۶ ادامه یافت و منجر به انتشار مقاله‌ای بوسیله اسکات شد که در آن صحبت از به دست آوردن استحکام سریع پس از گیرایش به وسیله سیمان نسوز شده بود. بهینه کردن خواص سیمان به دست آمده طی سالهای ۱۹۰۶ تا سال ۱۹۵۱ ادامه یافت که در این سال تولید سیمان نسوز با آلومینای بالا به وسیله شرکت لافارژ فرانسه آغاز شد [۱ و ۳].

سیمانهای نسوز عموماً از نظر ترکیب شیمیایی از CaO ، Al_2O_3 و SiO_2 تشکیل شده‌اند، و بر حسب مقدار آلومینا و ناخالصی‌های موجود در سیمان، درجهٔ نسوزندگی آن متفاوت است. ترکیب کانی‌شناختی سیمانها را غالباً می‌توان در نمودار سه تایی به صورت شکل ۱ نشان داد. سیمان پرتلند معمولی در منطقهٔ یک این نمودار واقع شده است. در منطقهٔ دو، سیمانهای با آلومینای بالا واقع شده‌اند که در میانگین تقریباً دارای ۳۸ درصد آلومینا و ۳۸ درصد CaO است که به دلیل وجود فاز فرایت $4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (C₄AF) در این نوع سیمان، رنگ آن سیاه است. بتنهای تهیه شده با این نوع سیمان حداکثر تا ۱۴۰۰ °C می‌توانند قدرت سرویس دهی به عنوان بتن نسوز را داشته باشند. فازهای کانی اصلی تشکیل دهندهٔ این نوع سیمان CA ، CA_2 و C_4AF است. در ناحیهٔ ۳ در الگوی سه تایی، سیمانهای نسوز با درجهٔ خلوص بالا قرار گرفته‌اند که از نظر ترکیب شیمیایی از CaO و Al_2O_3 خالص تشکیل شده‌اند که به دلیل درجهٔ خلوص بالای مواد اولیه رنگ آن سفید است. به این نوع سیمان، سیمان کلسیم آلومینائی نیز گفته می‌شود.



شکل ۱ نمودار فاز سه تایی.

فازهای اصلی کانیهای سیمانهای ناحیه ۳ در شکل ۱ عمدتاً از CA_2 و CA ، و به طور جزئی از $\alpha-Al_2O_3$ و $C_{12}A_7$ تشکیل شده‌اند. CA فاز اصلی خشک موجود در انواع سیمانهای نسوز است و اولین فاز خشکی است که در واکنشهای آبدار شدن وارد شده و موجب استحکام خمیر سیمان می‌شود. این فاز به تقریب در ۶۰ تا ۷۰ درصد سیمانهای نسوز HAC و CAC وجود دارد. البته این فاز به تنهایی شروع به آبدار شدن نمی‌کند و فازهای دیگر موجود در سیمان به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. CA_2 دارای فعالیت کمتری از CA بوده و به تقریب مدت زیادی تنها برای آبدار شدن آن لازم است. حتی پس از آبدار شدن ۲۴ ساعته استحکام آن بسیار پایین است. وجود CA در محیط باعث سخت شدن سریع و افزایش استحکام CA_2 می‌شود. فازهای موجود در سیمانهای نسوز از نظر کانی‌شناختی، فیزیکی و شیمیایی متفاوت است که در مراجع متفاوت ارائه شده‌اند [۴ و ۱۱]. سیمان نسوز کلسیم آلومینا به روش کلوخه‌سازی مواد اولیه در کوره دوار به دست می‌آید [۱۲ تا ۱۴].

با توجه به اینکه دانش فنی تولید سیمان کلسیم آلومینا ۷۰ درصد صرفاً به کشورهای بسیار محدودی تعلق دارد، سالیانه فقط در حدود چند هزار تن به ایران وارد می‌شود. این سیمانهای نسوز در دماهای بالاتر از $1500^\circ C$ به همراه قطعه‌های نسوز به عنوان بتن در جداره کوره‌های تولید کاشی و سرامیک، فولاد و راهگاههای جریان مذاب فلزها مصرف می‌شوند. سیمانهای نسوز کلسیم آلومینائی به دلیل خلوص بسیار بالا و رنگ سفیدشان به نام مواد اولیه نامگذاری شده‌اند. این نوع سیمان در کشورهای مختلف تولید می‌شود ولی در ایران تولید داخلی ندارد و به صورت وارداتی در صنایع گوناگون مصرف می‌شود. لذا در این تحقیق بر مبنای اطلاعات موجود، نسبت به سنتز آزمایشگاهی سیمان نسوز کلسیم آلومینا با آلومینای ۷۰ درصد که به‌عنوان پایه سیمان نسوز ۷۰، ۸۰، ۹۰ درصد آلومینا مورد مصرف قرار می‌گیرد، اقدام شده است. با تجزیه شیمیایی و کانی‌شناختی سیمان نسوز Secar71 تولیدی لافارژ فرانسه، نسبت به تهیه نمونه آزمایشگاهی و به دست آوردن شرایط پخت بهینه آزمایشگاهی اقدام شد.

مواد اولیه و آزمایشها

سیمان مورد مطالعه در این تحقیق از نوع سیمانهای نسوز آلومینائی است که به دلیل خلوص مواد اولیه رنگ آن کاملاً سفید است. هرگونه ناخالصی در مواد اولیه در رنگ و کیفیت سیمان تأثیر خواهد داشت. به همین منظور خلوص مواد اولیه با آزمایشهای متفاوت از جمله تجزیه شیمیایی تر و فلورسانسی پرتو X (XRF) کنترل شد. همچنین از آنجا که آلومینای مورد استفاده از نوع آلومینای کلسینه شده با درجه خلوص بالا بود، لذا چند نوع آلومینای موجود در بازار که در کشورهای مختلف تولید می‌شوند، تجزیه شدند، که نتایج آن در جدول ۱ دیده می‌شوند.

جدول ۱ تجزیه شیمیایی آلومینای تولید شده در کشورهای مختلف.

کشور تولید کننده	SiO ₂	LOI	Al ₂ O ₃	K ₂ O, Na ₂ O
اسپانیا	-	۰٫۲	۹۹٫۸	-
فرانسه	-	۰٫۱	۹۹٫۹	-
اوکراین		۱٫۰	۹۸٫۰	۱٫۰
اوکراین	۰٫۵	۱٫۰	۹۷٫۵	۱٫۰
اوکراین	-	۱٫۵۹	۹۶٫۰	۲٫۰

بر مبنای نتیجه‌های به دست آمده، آلومینای تولید شده در کشورهای اسپانیا و فرانسه برای انجام آزمایشهای بعدی انتخاب شدند. در تهیه مواد اولیه سیمان، از سنگ آهک نیز استفاده می‌شود که خلوص سنگ آهک در دمای پخت، خواص سیمان پخته شده و خواص نسوزندگی سیمان از اهمیت خاصی برخوردار است. البته چون منابع سنگ آهک خالص در ایران یافت می‌شود لذا نمونه‌هایی از سنگ آهک و آهک پخته شده تهیه و پس از تجزیه، نمونه مناسب انتخاب شد. نتایج تجزیه شیمیایی بهترین نمونه‌های در دسترس در جدول ۲ آمده است. برای آماده‌سازی نمونه، نخست باید مواد اولیه به صورت پودر با دانه‌بندی ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرون تهیه شوند. آلومینای صنعتی به صورت پودر سفید خالص وجود در بازار وجود دارد و سنگ آهک نیز بایستی به صورت پودر درآید. مواد اولیه پس از آماده سازی به صورت خشک مخلوط شدند و پیش از گرمادهی دوباره با XRF بررسی شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۳ آورده شده‌اند. از نمونه‌های بحث شده که تجزیه آنها در جدول ۳ آمده است، مقدار یک کیلوگرم نمونه تهیه و در کوره دوار آزمایشگاهی ریخته شد. پیش از گرما دادن نمونه در کوره، نخست کوره تا ۱۲۰۰°C گرما داده شد، سپس مواد در کوره قرار داده شدند و گرم کردن کوره ادامه یافت. گرما دادن در زمانهای متفاوت ادامه یافت و در هر زمان مقداری از آن از کوره خارج شد و پس از سرد شدن کامل مورد تجزیه شیمیایی و پراش پرتو X قرار گرفت.

جدول ۲ تجزیه شیمیایی سنگ آهک.

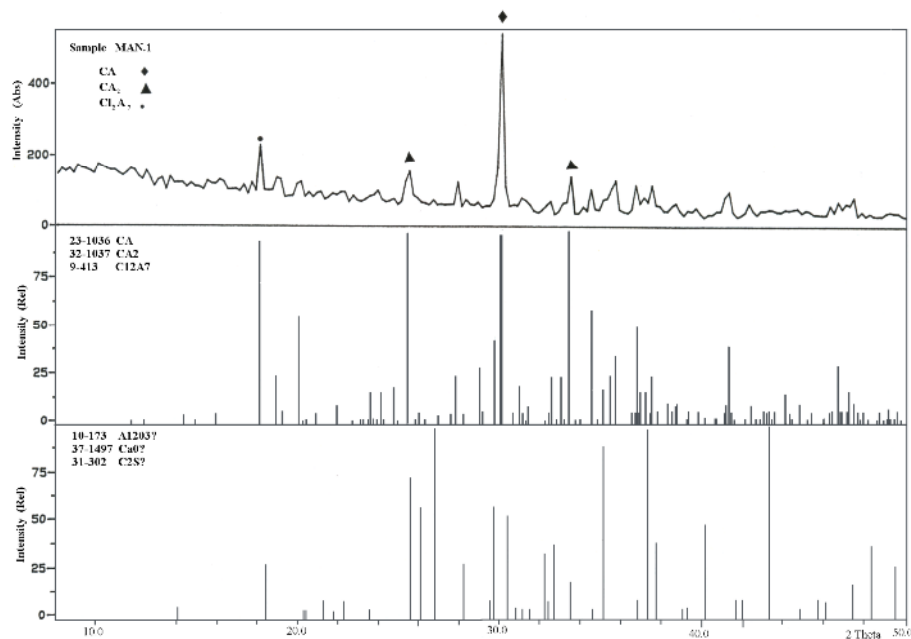
نمونه	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	LoI
سنگ آهک	۵۴٫۰۰	۰٫۲	۰٫۴۶	۰٫۳۲	۴۳٫۵۳
سنگ آهک	۵۴٫۰	۰٫۲	۰٫۴	۱٫۳	۴۴٫۰
سنگ آهک	۵۰٫۰	۰٫۳	۸٫۰	۲٫۰	۳۹٫۰
آهک پخته شده	۸۹٫۶	۰٫۲	۲٫۰	۰٫۵	۷٫۴۴

جدول ۳ تجزیه شیمیایی نمونه سیمان پیش از پخت.

	LoI	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
۱	۲۰٫۲۴	۵۳٫۴۶	۲۵٫۴۴	۰٫۱۶	۰٫۲۲	۰٫۰۰۷	۰٫۰۴
۲	۲۱٫۲۰	۵۲٫۰۰	۲۶٫۵۰	۰٫۱۶	۰٫۲۲	۰٫۰۰۵	۰٫۰۲
۳	۲۰٫۰۵	۵۴٫۰۰	۲۵٫۲۰	۰٫۱۵	۰٫۲۱	۰٫۰۰۷	۰٫۰۴
۴	۲۲٫۰۰	۵۲٫۰۰	۲۶٫۰۰	۰٫۱۴	۰٫۲۳	۰٫۰۰۶	۰٫۰۴

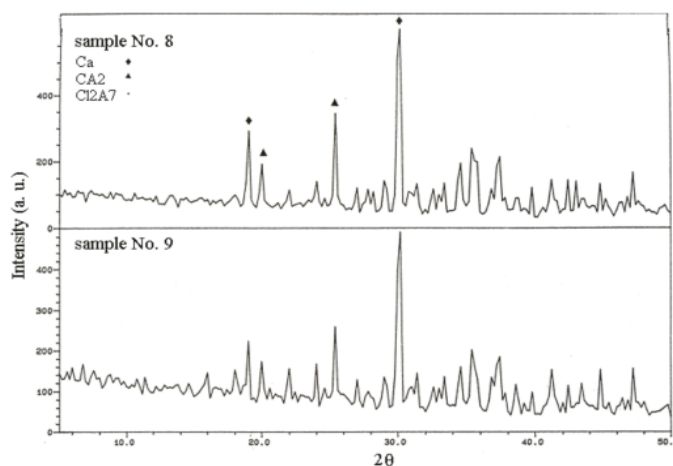
بحث و برداشت

نخستن نمونه پخت شده در کوره دوار را پس از نیم ساعت گرما دادن در 1400°C ، از کوره خارج کرده و مورد آزمایش XRD قرار دادیم که الگوی حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. فازهای اصلی در این نمونه CA و مقدارهای زیادی C_{12}A_7 است. این نمونه پس از پودر کردن با آب مخلوط شد که سیمان به دست آمده فوق العاده زودگیر، سخت و خرد شونده بود که نشان دهنده عدم کارایی مناسب این نمونه است. در مراحل پخت بعدی کلینکر، سعی کردیم تا مقدار فاز C_{12}A_7 در نمونه کاهش داده شود که برای این منظور زمان پخت نمونه افزایش داده شد. نمونه‌های بعدی پس از زمانهای ۶۰ و ۹۰ دقیقه از کوره خارج شدند. باتوجه به الگوی پراش پرتو X دو نمونه مزبور، مقدار فاز C_{12}A_7 در این نمونه کاهش یافت، اگر چه مقدار فاز CA افزایش یافته بود که نشانه بهبود کیفیت این دو نمونه نسبت به نمونه اول است. لذا هنوز شرایط مطلوب نبود که ناشی از پایین بودن دمای پخت نمونه است. به منظور بررسی اثر توأم دمای کوره و زمان پخت، دمای کوره 1000°C افزایش داده شد و نمونه‌های جدید در زمانهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه پخته شدند. الگوی XRD از این سه نمونه در مقایسه با نمونه‌های قبلی نشان داد که در این سه نمونه نیز فاز اصلی CA است ولی مقدار فاز CA_2 که بزرگترین قله پراشی آن در حوالی 25° قرار دارد بسیار کم است. به همین دلیل سخت‌شدگی سیمان پس از گیرایش کافی نیست که از کارایی آن می‌کاهد.

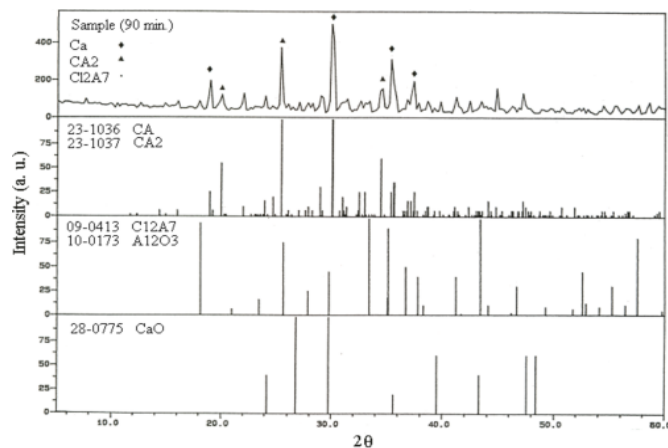


شکل ۲ طرح پراش پرتو X از نخستین نمونه پخت شده در کوره دوار پس از نیم ساعت گرمادهی در 1400°C .

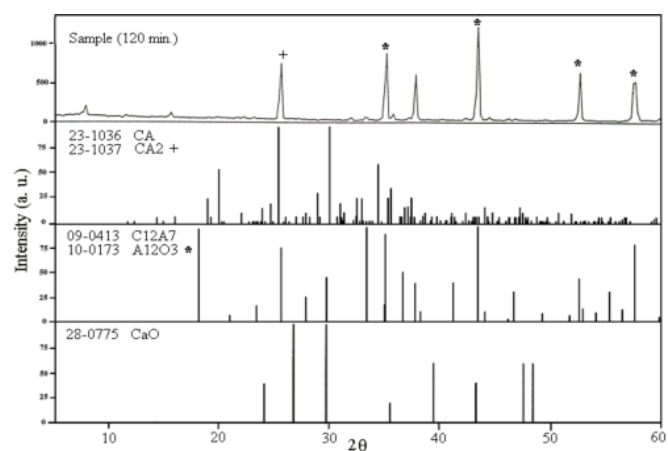
نمونه‌های بعدی در دمای 1550°C به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه گرمادهی شدند که الگوی پراش پرتو X آنها در شکل ۳ (نمونه‌های ۸ و ۹) دیده می‌شود. تجزیه پرتو ایکس این نمونه‌ها نشان‌دهنده افزایش درصد فازهای CA و CA_2 و کاهش مقدار فاز C_{12}A_7 است که خاصیت زودگیری در این دو نسبت به نمونه‌های قبلی را بهبود می‌بخشد. به نظر می‌رسد که در دمای 1550°C فازهای کانی بهتر از دماهای دیگر شکل می‌گیرند. بنابراین لازم است زمان پخت نیز بهینه شود که با ثابت نگه داشتن دما زمان پخت نمونه تغییر یافت و کلینکر تشکیل شده پس از ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه از کوره خارج شد. الگوی پراش پرتو X نمونه‌های کلینکر تهیه شده در این دما نشان‌دهنده افزایش مقدار فازهای CA و CA_2 به عنوان فازهای هیدرولیک اصلی سیمان است. در زمان ۳۰ دقیقه مقدار فاز CA و CA_2 کافی نبود. در صورتی که در زمانهای ۶۰ و ۹۰ دقیقه مقدار این فاز بطور کامل افزایش داشت. الگوی پراش پرتو X آن را در شکل ۴ می‌توان دید. این در حالی است که الگوی پراش پرتو X نمونه پس از ۱۲۰ دقیقه به طور کلی تغییر می‌کند و فاز اصلی آن CA_2 است. در این نمونه، فاز Al_2O_3 به آلفا Al_2O_3 و آلومینای کلوخه شده تبدیل شد و وارد واکنش با CaO نشد که به نظر می‌رسد در ۱۲۰ دقیقه فازها شکسته شده و به فازهای نامطلوب تبدیل می‌شوند. شکل ۵ الگوی پراش پرتو X آن را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخته شده در 1550°C با الگوی پراش پرتو ایکس سیمان نسوز ۷۰٪ تولیدی شرکت لافارژ فرانسه مقایسه شد که همخوانی بسیار زیادی را از نظر فازهای کانی تشکیل شده نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه سیمان Secar71 در شکل ۶ نشان داده شده است. بر مبنای آزمایش‌های انجام گرفته به نظر می‌رسد نمونه تهیه شده پس از ۹۰ دقیقه در دمای 1550°C شرایط بهینه آزمایشگاهی برای تهیه کلینکر سیمان نسوز ۷۰٪ آلومیناست که با سیمان نسوز تجارتي همخوانی زیادی دارد، و کارهای بعدی برای بهینه کردن شرایط تولید نیمه صنعتی آن ادامه دارد.



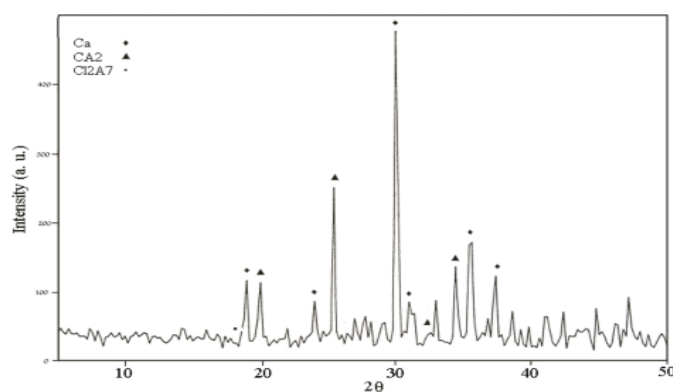
شکل ۳ الگوی پراش نمونه‌های گرمادهی شده در دمای 1550°C به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه.



شکل ۴ الگوی پراش نمونه گرمادهی شده در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۹۰ دقیقه.



شکل ۵ الگوی پراش نمونه گرمادهی شده در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه.



شکل ۶ الگوی پراش پرتو X سیمان Secar71.

اندازه‌گیری زمان گیرایش با بکارگیری روش اندازه‌گیری گرمای آزاد شده

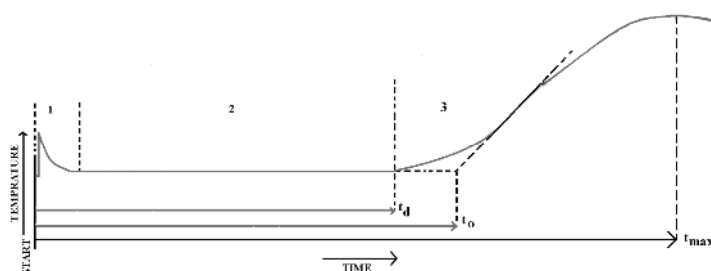
یکی از خواص اصلی که سیمان بایستی در مرحله کاربرد از خود نشان دهد زمان گیرایش مناسب است که بسته به دمای محیط تغییر می‌کند. این پدیده مربوط به نوع هیدراتهای تشکیل شده است. زمان گیرایش بهترین نمونه تهیه شده در مقایسه با سیمان Secar71 اندازه‌گیری شد که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ دیده می‌شوند. این آزمایشها به روش اندازه‌گیری گرمای آزاد شده حین بلوری شدن و گیرایش سیمان انجام می‌گیرد.

در شکل ۷ نمونه‌ای از الگوهای مربوط به مقدار گرمای آزاد شده نسبت به زمان حین گیرایش سیمان آورده شده است. مقایسه زمانهای گیرایش نمونه‌های بهینه با سیمان تجارتي نشان دهنده همخوانی زیاد بین خواص سیمان Secar71 و سیمان تهیه شده در آزمایشگاه است. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن است که دمای 1550°C و زمان گرمادهی حدود ۹۰ دقیقه بهترین شرایط است. نمونه‌های کلینکر تهیه شده پودر و به دانه‌های کمتر از ۱۰۰ میکرون تبدیل شدند. سیمان تهیه شده با آب مخلوط و پس از غالب‌گیری، زمان گیرایش چند نمونه با دستگاه مخصوص اندازه‌گیری شد که زمان گیرایش آن تفاوت زیادی با سیمان تولیدی شرکت لا فاررژ فرانسه نداشت. به همین دلیل قابلیت رقابت با این نوع سیمان وارداتی برای مصرف در صنایع فولاد، آجر، کاشی، سفال، شیشه، و صنایع دیگری که به دمای بالاتر از 1500°C نیاز دارند، را دارد و می‌تواند جایگزین آن شود.

جدول ۴ زمان گیرایش نمونه‌های مختلف با بکارگیری روش گرمایی*.

نمونه	t_d (دقیقه)	t_0 (دقیقه)	t_m (دقیقه)
Secar71	۱۱۴	۱۳۳	۱۵۶
نمونه ۸	۳۲	۴۵	۵۰
نمونه ۹	۱۱۰	۱۲۵	۱۴۵
نمونه گرمادهی شده در ۹۰ دقیقه	۱۱۶	۱۳۹	۱۶۲

* t_d : نشان دهنده آغاز آزاد شدن گرما در نتیجه جوانه‌زنی بلورهاست. t_0 : نشان دهنده آغاز گیرایش سیمان است. t_m : نقطه بیشینه آزاد شدن گرما حین گیرایش و یا بیشینه مقدار تشکیل بلور در سیمان است که به آن زمان گیرایش نهایی سیمان نیز گفته می‌شود.



شکل ۷ نمونه‌ای از الگوهای مربوط به مقدار گرمای آزاد شده نسبت به زمان حین گیرایش سیمان.

مراجع

- [1] Robson T.D., *"High-Alumina cements and concretes"*, Wiley&Sons, New York (1962).
- [2] Robson T.D., *"Refractory concretes: Past, Present and future, Refractory concrete, SP-57"*, American Concrete Institute, Detroit MI (1978).
- [3] Maczura G., Hart L.D., Raymond P., Kopanda J.E., *"Refractory cements"*, Proc. Raw Mat. for refractories a Conf., Hoburn (1982). Ceram. Eng. and Sci. 4 (1983) 46-47.
- [4] Parker K.M., Sharp J.H., *"Refractory calcium aluminate cements, Review paper"*, Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 81(2) (1982) 35.
- [5] Payne D.R., Sharp J.H., *"The nature of the gel phase in calcium aluminate cements, The microstructure and chemistry of cement and concrete"*, Aberdeen Scotland (1989).
- [6] Rettel A., Gessner W., Mueller D., Scheler G., *"On the hydration of calcium aluminate ($Ca Al_2O_4$) at various temperatures"*, Trans. Brit. Ceram. Soc. 84(1) (1985) 25-28.
- [7] Edmonds R.N., Majumdar A.J., *"Hydration of $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ at different temperatures"*, Cem. and Concr. Res., 18(3) (1988) 473-478.
- [8] Gessner W., Rettel A., Mueller D., Oliev G., *"Time course of hydration of calcium aluminate ($CaO \cdot Al_2O_3$) with linearly increasing temperature"*, Silikattechnik 36(7) (1985) 197-198.
- [9] Kondrashenkov A.A., Zalizovskii E.V., Zaldat G.I., *"Change in properties of high-alumina cement concrete with heating"*, Zh. Prikl. Khim. 49(7) (1976) 767-771. Cram. Abstr. 56(7-8) (1977) 159.
- [10] Midgley H.G., Midgley A., *"The Conversion of high alumina cement Concrete"*, Mag. Concr. Res 27(91) (1975) 59-77.
- [11] Sierfert H., Schlegal E., Sonntag F., *"High-temperature reactions of aluminous refractory concretes"*, Silikattechnik 26(8) (1975) 269-270. Ceram. Abstr. 56(1-2) (1977) 3.
- [12] Nickelson H.O., Kopanda J.E., Piasecki F.J., *"Methods of making cement clinkers"*, U.S. Pat. No. 3677781 (1972).
- [13] Nickelson H.O., Kopanda J.E. and Piasecki F.J., *"Methods of Sintering Calcium Aluminate Raw Mixes"*, U.S. Pat. No. 3944426 (1976).
- [14] Sandran G.H., *"Highly Refractory Aluminous Cement and Process for Manufacture"*, U.S. Pat. No. 3617319 (1971)