

# PERIKLASOSPINELOVÉ ŽIARUVZDORNÉ STAVIVÁ PRE CEMENTÁRSKE PECE

JOZEF STAROŇ, PAVOL STAROŇ

*Výskumný ústav hutníckej keramiky, 832 49 Bratislava, Febr. víť. 71*

Došlo 25. 3. 1986

Periklasospinelové žiaruvzdorné stavivá zhotovené zo slinutej magnézie a spinelu pripraveného slinovaním výtvarokov zo zmesi  $MgO$  s  $Al_2O_3$  sa vyznačujú odolnosťou proti náhlym zmenám teplôt pri obsahu  $MgAl_2O_4$  10 až 30 %. Mikrotrhliny a ich zárodokky utvorené počas výpalu výliskov ako dôsledok rozdielných fyzikálnych vlastností oboch komponentov znižujú modul pružnosti a sú zdrojom relaxácie termických napätí. S obsahom spinelu klesá tepelná vodivosť pri nízkych teplotách a klesá teplotná rozťažnosť. Prídavok do 5 % chrómovej rudy zvyšuje výrazne vysokoteplotné pevnosti a eliminuje mikromedzery.

## ÚVOD

Stavivá vyrobené zo slinute pälého magnézitu s prídavkom ca 4 % oxidu hlinitého boli prvými bázičnými materiálmi, ktoré sa pred ca 50 rokmi úspešne použili na vymurovanie slinovacieho pásma cementárskych rotačných pecí. Počas výpalu výliskov vytvoril oxid hlinitý reakciou s oxidom horečnatým spinel ( $MgAl_2O_4$ ), ktorý zlepšil odolnosť proti náhlym zmenám teplôt v porovnaní so stavivom z magnézie. Zavedením vytváracích zmesí s prerušovanou krivkou zrnitosti a použitím vysokohodnotnej magnézie sa docielilo zdokonalenie rozhodujúcich termotechnických parametrov.

V ďalšom vývoji boli tieto spinelom viazané druhy postupne nahrádzané v našej zemi i v zahraničí magnéziokromitými, ktoré tvoria v súčasnosti prevážnu časť spotreby bázičného žiaruvzdorných materiálov vo výrobe cementu.

Aktuálna potreba návratu k stavivám obsahujúcim spinel hlinitý alebo aspoň podstatné zníženie obsahu chrómovej rudy (z dnešných 20 až 40 %) vychádza z ekológie. V prevádzke cementárskych pecí vymurovaných magnéziokromitým žiaruvzdorným materiálom dochádza k rozkladu chromitej zložky spinelu alkáliami a oxidom vápenatým z pecnej vsádzky. Vznikajú prudko toxické chromáty, ktoré znečisťujú okolie a ohrozujú ľudské zdravie. Podľa údajov z literatúry od roku 1981 (1—11) sa docielili priaznivé výsledky a vysoké trvácnosti vymuroviek slinovacieho i prechodového pásma rotačných pecí s novými typmi spinelom viazaných stavív s priamou väzbou s obsahom  $Al_2O_3$  6 až ca 20 %.

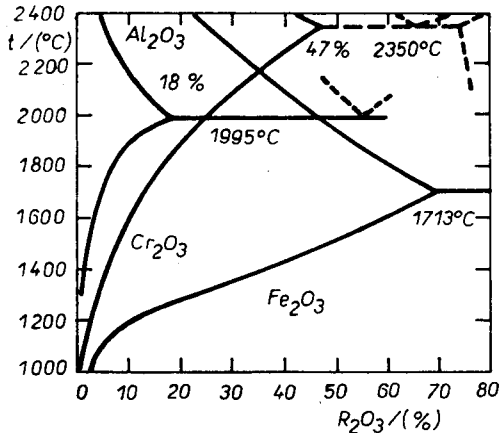
Predmetom práce je skúmať vzťahy medzi obsahom spinelu v periklasovom okolí a docieľenými termotechnickými vlastnosťami stavív tak, aby sa z nich dali odvodiť optimálne cesty technologických aplikácií.

## POSTUP

V prvom rade bolo treba ustáliť, či stavivo má mať črep homogénny a má sa vyrobiť z jediného základného materiálu, z dvojslinku (MA—DS) pripraveného výpalom výtvarokov zo zmesi  $MgO$  s  $Al_2O_3$  v pomere odoviedajúcom zloženiu hoto-

vého výrobku, alebo sa má komponovať obdobne ako stavivo magnéziokromité, zo slinutej magnézie a vopred syntetizovaného spinelu.

Najprv sa zhotovili skúšobné stavivá homogénne z periklasospinelového dvoj-slinku s obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25 %, 50 %, 70 % a pórovitosťou 5 až 8 %, získaného výpalom kompakto v pri teplote 1800 °C postupom obvyklým v priemyselnej praxi. Každé z nich sa po výpale pri 1700 °C vyznačovalo vysokým dynamickým modulom pružnosti (170 GPa) a nedostatočnou odolnosťou proti náhlym zmenám teplôt, prvoradou to požadovanou vlastnosťou bázičkých stavív pre cementárne. Preto sa práca zamerala na stavivá s štepom heterogénnym pri zohľadnení osobitostí, ktorými sa líši  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  od komplexného spinelu chrómovej rudy. V stavivách magnéziokromitých dochádza pri vysokých teplotách výpalu výliskov (1800 °C) k rozpusteniu časti spinelovej substancie v periklase, k jej reprecipitácii počas chladnutia medzi zrnami periklasu a k usadeniu zŕn periklasu veľkých rozmerov na nerozpustených hrubozrnných časticach rudného spinelu. Táto tzv. priama väzba medzi obidvoma minerálnymi zložkami je zdrojom vysokoteplotných pevností. Obdobný dej v stavivách obsahujúcich  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  neprebíha pre jeho malú rozpustnosť v periklase (obr. 1). Drobnozrnný matrix ako súčasť výlisku sa počas výpalu



Obr. 1. Časti binárnych systémov  $\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3$ .

zmršťuje. Jeho zmena objemu je spravidla väčšia ako odpovedajúca zmena objemu výlisku ako celku. Výsledkom je zväčšovanie pórov a čiastočné oddelenie matrixu od hrubozrnných častíc, podobne ako v bežnom magnéziokromitom stavive výpalenom pri relatívne nízkych teplotách 1500 až 1600 °C.

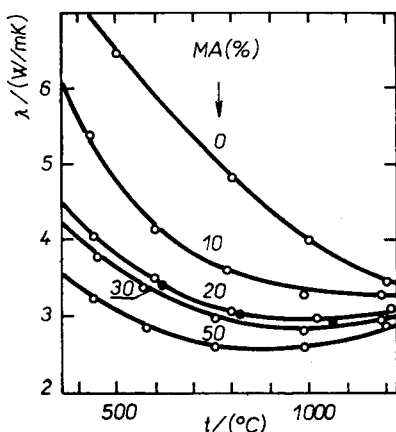
Pripravil sa rad modelových tehál a skúšobných telies s rôznym obsahom  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Zvolila sa slinutá magnézia holandského pôvodu s obsahom  $\text{MgO}$  99 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,6 %,  $\text{CaO}$  0,2 %,  $\text{SiO}_2$  0,1 % a s pórovitosťou 5,3 %. Ako spinel sa použil produkt slinovania výtvarok pripravených zo zmesi  $\text{MgO}$  pochádzajúceho z pyrohydrolyzy chloridu (99,7 %  $\text{MgO}$ ) a kalcinovaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poloproduktu z výroby hliníka v pomere 30/70 pri teplote 1800 °C/2 h. Jeho pórovitosť bola 7 % a podľa chemického zloženia obsahoval 97 %  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . V súlade s poznatkami o interakcii spinelov s rôznym štruktúrnym usporiadaním sa v niektorých členoch skúšobného radu

použil prídavok chrómovej rudy (5% hm.) v zrnitosti  $-0,04$  mm s obsahom  $\text{SiO}_2$  1,8%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  55,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  15%,  $\text{CaO}$  0,4%,  $\text{MgO}$  18,8% z dôvodov možného využitia v oceliarniach. Vytváracie zmesi sa zložili podľa obvyklej schémy: 35/15/50 (v percentách: matrix/stredné zrno/hrubé zrno). Uvedená zrnitosť odpovedá požiadavkám na docielenie potrebnej hutnosti výliskov pri dostatočnej zrnitostnej medzere na zlepšenie odolnosti proti náhlym zmenám teplôt. Výlisky sa po vysušení vypálili pri  $1750^\circ\text{C}$  s výdržou 4 hodiny pri uvedenej teplote. Stanovili sa vlastnosti a odvodiť vtahy medzi nimi.

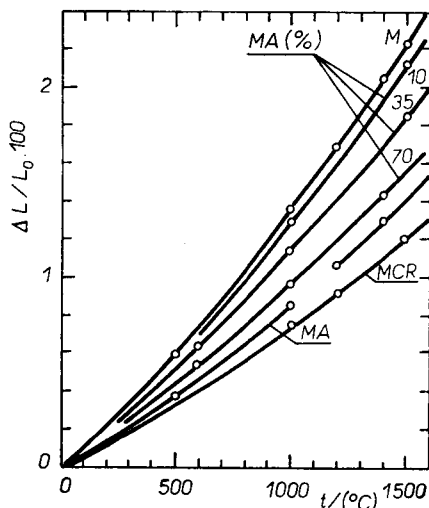
## ROZBOR VÝSLEDKOV

Vysoká tepelná vodivosť a prudký pokles s teplotou je charakteristickou vlastnosťou stavív z magnézie. Prítomnosť spinelu sa prejavuje významným znížením v teplotnej oblasti pod ca  $1000^\circ\text{C}$ . Nad ňou sa zvyšuje vo všetkých členoch radu a približuje vodivosti periklasu (obr. 2). Pri teplote  $1250^\circ\text{C}$  je rozpätie nameraných hodnôt 2,9 až  $3,4$  W/mK. Z údajov je zrejmé, že v podmienkach prevádzky cementárskych pecí je vplyv obsahu spinelu v bázičkej vymurovke na teplotu ocelového pláštá pece nie obzvlášť významný.

Vzhľadom na to, že teplotná rozťažnosť spinelu je nižšia ako periklasu (12, 13), sú hodnoty pre zmesi obidvoch závislé od obsahu spinelu. Namerané hodnoty (obr. 3) svedčia, že skutočná teplotná rozťažnosť je o málo nižšia ako vychádza výpočtom pri lineárnej závislosti. Obidve sledované vlastnosti sú blízke pomerom v magnéziokromitých materiáloch.



Obr. 2. Tepelná vodivosť ( $\lambda$ ) periklasospinelových stavív s rôznym obsahom spinelu (MA) v závislosti na teplote (T).



Obr. 3. Teplotná rozťažnosť ( $\Delta L/L_0 \cdot 100$ ) periklasospinelových stavív s rôznym obsahom spinelu (MA) (MCR;  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Pevnosti v ohybe pri  $1500^\circ\text{C}$  sú v úrovni 2,0–2,5 MPa. Vzostup na troj- až štvornásobok (tab. I) pri každom zložení sa zaznamenal vo vzorkách s prídavkom chrómovej rudy. Pripisuje sa interakcii spinelov rôzneho štruktúrneho typu. Matrix, obsahujúci komplexný chromitý spinel zväčšil v kontakte s  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  svoj

objem, od hrubozrnných častíc sa neoddelil a prilieha k nim. Toto vysvetlenie je podopreté nepatrným nárastom objemu výliskov výpalom a pozorovaním nábrusov, na ktorých neboli zistené ináč známe mikromedzery. Stanovenia distribúcie pórov potvrdili, že relatívny objem pórov s ekvivalentnými polomerami väčšími ako 7,5  $\mu\text{m}$  je vo vzorkách s prídavkom chrómovej rudy menší ako vo vzorkách bez uvedeného prídavku (tab. I).

Tabuľka I  
Vlastnosti periklasospinelových tehál

Spinel [%]	$E_t$ [GPa]	PO** 1 500 °C [MPa]	PS*** [%]	Tečenie, 1 650 °C 0,2 MPa [ $\%$ ] 1 h/2 h	Póry s $r \geq 7,5 \mu\text{m}$ [%] z PS
10	62,8	2,0	15,1	1,05/1,8	42,8
20	14,8	2,0	15,6	1,6/2,4	nest.
20 CR*)	14,1	3,0	17,0	1,0/1,3	nest.
30	17,6	2,3	17,0	1,7/2,7	38,1
30, CR*)	23,5	7,5	17,9	nest.	30,8
50	35,6	2,5	14,5	1,9/3,1	47,3
50 CR*)	30,2	9,8	18,7	nest.	31,8

\* prídavok chrómovej rudy; \*\* pevnosť v ohybe; \*\*\* pórovitosť

Zvýšenie vysokoteplotných pevností je bez pochyb dôsledkom priliehania matrixu k hrubozrnnému skeletu.

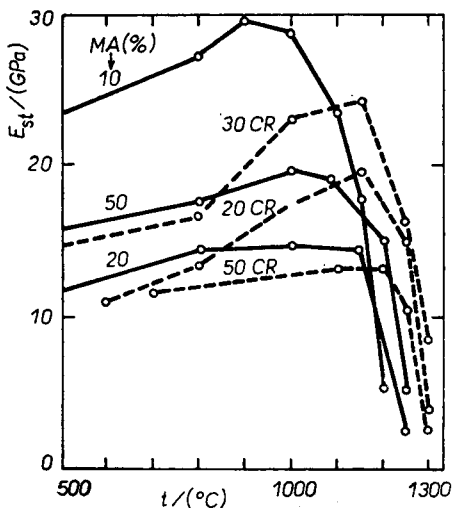
Stanovenia tečení pod tlakom 0,2 MPa pri teplote 1600 °C neumožnilo vykonať kvalitatívne rozlíšenie jednotlivých členov radu, pretože namerané deformácie boli nízke a blízke. Teprv pri teplote 1650 °C sa ukázala charakteristická závislosť od obsahu spinelu, hlavne však od prídavku chrómovej rudy, kde zníženie rýchlosti tečenia i celkovej hodnoty deformácie je príznačné a je v súlade s ostatnými termomechanickými parametrami.

Mikromedzery, mikrotrhliny alebo ich zárodky ako znak heterogenity črepu tvoreného dvoma komponentami s rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami sa odrazil v dynamických i statických moduloch pružnosti. Prvé sa stanovili z času prechodu ultrazvukového impulzu cez skúmanú vzorku, druhé priamym meraním deformácie v závislosti od účinkujúcej sily pri rôznych teplotách.

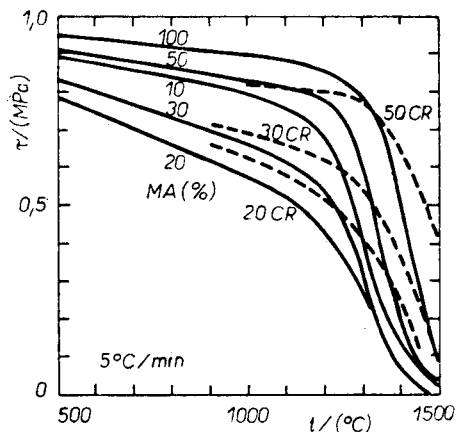
Už 10 % spinelu v okolí z periklasu vyvolalo významný pokles v porovnaní so stavivom z magnézie samotnej. Najvyšší stupeň heterogenizácie a najnižší dynamický modul pružnosti sa zaznamenal pri obsahu spinelu 20 %. Statické moduly pružnosti sú všeobecne nižšie (obr. 4). So zvyšujúcou sa teplotou mierne stúpajú do určitého špecifického maxima, za ktorým nasleduje pokles. Teploty začiatku náhleho a nezadržateľného poklesu sú v oblasti 1100 °C až 1200 °C a súvisia s obsahom spinelu. Medzi 1200 °C a 1300 °C sú moduly všetkých členov skúšobného radu nízke a telesá sa začínajú deformovať nevratne. Prídavok chrómovej rudy posunul priebeh popisovaného deja k vyšším teplotám.

Pokles napätí signalizovaný modulmi pružnosti dal podnet k priamemu meraniu, pretože schopnosť odbúrať termické napätia je dôvodne považovaná za podstatnú alebo prvoradá príčinu odolnosti proti náhlym zmenám teplôt niektorých druhov žiaruvzdorných materiálov. Merania relaxácie napätí sa vykonali spôsobom popísaným

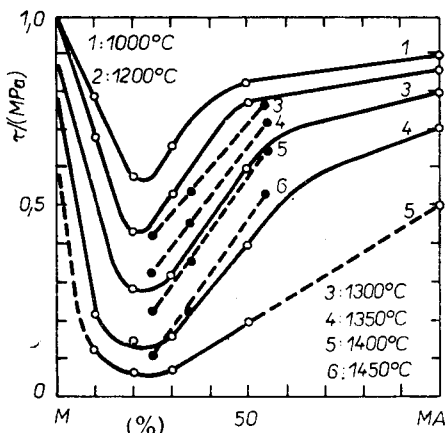
ným v práci [14] pri počiatočnom šmykovom napätí 1,0 MPa, konštantnej deformácii odpovedajúcej počiatočnému napätiu a lineárnom vzostupe teploty 5 °C/min do 1500 °C a na troch vzorkách pri teplote 1350 °C v závislosti na čase. V prvom prípade začali napätia ubúdať od začiatku zohreву najprv zvolna, približne lineárne s rýchlosťou závislou špecificky od obsahu spinelu (primárna relaxácia) do určitej teploty, nad ktorou prudko upadali (sekundárna relaxácia) k 1500 °C, kde vo väčšine skúmaných vzoriek zanikli (obr. 5). Z nasledujúceho diagramu (obr. 6)



Obr. 4. Statické moduly pružnosti ( $E_{st}$ ) periklasospinelových stavín v závislosti na teplote. (CR: prídavok 5 % chrómovej rudy).



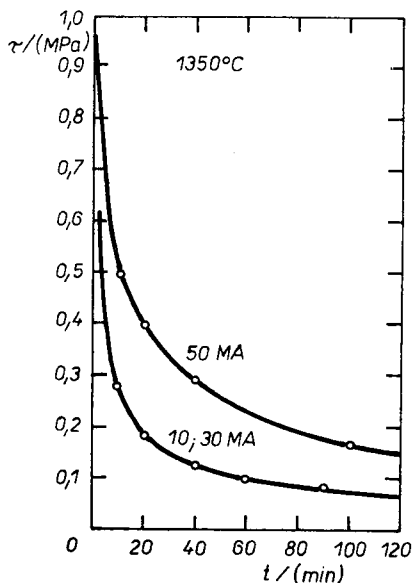
Obr. 5. Relaxácia šmykových napätí ( $\tau$ ) periklasospinelových stavín v závislosti na teplote. (20 CR patrí k spod. krivke - - -).



Obr. 6. Relaxácia šmykových napätí ( $\tau$ ) periklasospinelových stavín pri rôznych teplotách v závislosti na obsahu spinelu (MA) (prídavok 5 % chrómovej rudy).

je zřejmé, že maximální stupeň relaxácie napätí pri každej teplote odpovedá obsahu 20% spinelu v okolí z periklasu, avšak efekt je výrazný už pri desiatich percentách. Je pozoruhodné, že vnesením periklasu do prostredia spinelu sa obdobný efekt nezaznamenal. Pravdepodobnou príčinou je relatívna homogennosť črepu v poli v ktorom spinel prevláda. Je však možné, že umiestnením hrubozrnej magnézie do prostredia spinelu by sa relaxácia napätí vyvolala, avšak pre stavivo, v ktorom má vystupovať periklas ako významná a funkčne účinná zložka v procese opotrebenia je takéto riešenie málo aktuálne.

Potvrdilo sa, že pri teplotách nad 1200 °C odbúrava napätie každé bázičné stavivo pozostávajúce prevážne z periklasu a obsahujúce ďalšie komponent s rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami a tvoriaci pri vysokých teplotách druhú tuhú fázu. Spinel hlinitý je typickým príkladom. Porovnávaním sa zistilo, že teploty začiatku sekundárnej relaxácie napätí a náhleho poklesu statických modulov pružnosti sú zhodné alebo blízke, rovnako ako zloženie, pri ktorom má stavivo maximálnu schopnosť napätia odbúrať. V telese z magnézie samotnej začína ubúdať napätie v blízkosti teploty vzniku prvej taveniny. Podobne sa chová teleso zo spinelu samotného.



Obr. 7. Relaxácie šmykových napätí ( $\tau$ ) periklasospinelových stavív pri 1350 °C v závislosti na čase.

V druhom z popisovaných postupov sa zistilo, že vzorky zahriate na 1350 °C (obr. 7) udržia napätia vložené pri uvedenej teplote relatívne krátky čas, najmä pri obsahu spinelu 10 až 30%. Po desiatich minútach sa odbúrало 72%, po jednej hodine 90% z počiatočnej hodnoty. Vo vzorkách s 50% spinelu prebieha proces pomalšie. Je isté, že pri teplotách nad 1350 °C by bol proces ešte podstatne rýchlejší a deformovateľnosť staviva by mohla termické napätia eliminovať.

Z konfrontácie výsledkov meraní relaxácie napätí s termomechanickými vlastnosťami, distribúciou pórov a pozorovaním nábrusov mikroskopom možno vyvodíť, že stykové plochy hrubozrnných častíc a okolia sú miestom, na ktorom sa odbú-

ravajú termické napätia pri náhlych zmenách teplôt a to ešte v oblastiach, v ktorých nevystupuje tekutá fáza. Relaxácia napätí má významný rozsah aj v prípadoch, v ktorých matrix k hrubozrnným časticiam prilieha. Jej stupeň závisí od rozsahu uvoľnenia ťrepu.

#### ZÁVER

Periklasospinelové žiaruvzdorné stavivá zhotovené zo slinutej magnézie a dvoj-slinku pripraveného slinovaním kompaktoz z  $MgO$  s  $Al_2O_3$  v pomere blízkom zloženiu  $MgAl_2O_4$  sú aktuálnym materiálom na vymurovanie žiarového a prechodového pásma cementárskych pecí. Mikrotrhliny alebo ich zárodoky utvorené počas výpalu výliskov ako dôsledok rozdielnych vlastností obidvoch komponentov znižujú modul pružnosti a sú zdrojom relaxácie termických napätí a príčinou odolnosti proti náhlym zmenám teplôt, najmä však pri obsahu 10 až 30%  $MgAl_2O_4$ . Teploty začiatku náhlejšej relaxácie vložených napätí a nezadržateľného poklesu modulov pružnosti sú totožné alebo blízke.

Pridavok 5% chrómovej rudy vo forme matrixu do vytváracích zmesí spôsobuje zvýšenie vysokoteplotných pevností, ich pomeru k modulu pružnosti, zníženie tečenia, zvýšenie stálosti objemu pri teplotách do 1750 °C v dôsledku interakcie spinelov rôzneho štruktúrneho usporiadania.

#### Literatúra

- [1] Tanemura F., Honda T.: *Taikabutsu Overseas*, 1 (1) 81 (1981).
- [2] Routschka G., Majdić A.: *Zem. Kalk, Gips*, 36, 475 (1983).
- [3] Zednicek W.: *Radex Rdsch.*, [3], 210 (1983).
- [4] Bartha, P.: *Zem. Kalk, Gips*, 35, 500 (1982).
- [5] Cooper S. C., Hodson P. T. A.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 81, 121 (1982).
- [6] Antonov G. J., Nedosvitij V. P.: *Przegl. dok. Hutn.* 28 (1975) 10 399/29—192.
- [7] Bartha P., Schultes H.: *Tonind. Ztg.* 108 507 (1984).
- [8] Christof G., Mauschitz O.: *Radex Rdsch.* 314, 442 (1984).
- [9] Majdić A., Routschka G.: *Keram. Ztschr.* 37 (9) 457 (1985).
- [10] Küstner D. a kol.: *Glastechn. Ber.*, 58, 155 (1985).
- [11] Gebhardt F., Schumacher K.: *XXVIII. Int. Feuerfest-Kolloquium Aachen*, 10.—11. 10. 1985, Zborník str. 1—28.  
Kettner P., Christof G.: *XXVIII. Int. Feuerfest-Kolloquium Aachen*, 10.—11. 10. 1985, Zborník str. 52—64.  
Dupia G. S., Rostami F.: *XXVIII. Int. Feuerfest-Kolloquium Aachen*, 10.—11. 10. 1985, Zborník str. 92—149.
- [12] Taylor D.: *Brit. Ceram. Trans., and Journ.* 83, 7 (1984).
- [13] Taylor D.: *Brit. Ceram. Trans. and Journ.* 84, 121 (1985).
- [14] Staroň J.: *Silikáty* 19, 29 (1975).

### ПЕРИКЛАЗОСПИНЕЛИДНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ЦЕМЕНТНОЙ В БРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Йозеф Староň, Павол Староň

*Научно-исследовательский институт огнеупоров, 83249 Братислава*

Периклазо-шпинелидные огнеупорные изделия изготовлены из магнезитого порошка и кокликкера приготовленного спеканием компонентов из  $MgO$  и  $Al_2O_3$  в соотношении близком составу  $MgAl_2O_4$  являются актуальным материалом для футеровки зоны обжига и подготовительной зоны цементной вращающейся печи. Микротрещины, или их зародыши, которые создались в процессе обжига сырья как следствие различ-

ных свойств обоих компонентов снижают модуль упругости, являются источником релаксации термических напряжений и служат причиной термостойкости, особенно при содержании 10—30 %  $MgAl_2O_4$ . Температуры начала резкой релаксации напряжений и неукротимого понижения модуля упругости одинаковы, или близки. Добавка 5 % хромовой руды как матрикса в исходные смеси способствует значительное повышение прочности при высоких температурах, её отношения к модулю упругости, понижение течения, повышение постоянства объёма при температурах до 1750 °C в результате взаимодействия шпинелей с различной структурой.

Рис. 1. Части бинарных систем.

Рис. 2. Теплопроводность ( $\lambda$ ) периклазо-шпинелидных изделий в зависимости от температуры.

Рис. 3. Термическое расширение ( $\Delta L/L_0 \cdot 100$ ) периклазо-шпинелидных изделий до 1600 °C,

Рис. 4. Статистические модули упругости периклазо-шпинелидных изделий ( $E_{st}$ ) в зависимости от температуры.

Рис. 5. Релаксация напряжений ( $\tau$ ) периклазо-шпинелидных изделий.

Рис. 6. Релаксация напряжений ( $\tau$ ) при различных температурах в зависимости от содержания шпинела.

Рис. 7. Релаксация напряжений в зависимости от времени при 1350 °C.

## PERICLASE-SPINEL REFRACTORIES FOR FURNACES IN CEMENT INDUSTRY

Jozef Staroň, Pavol Staroň

Refractory Research Institute, 832 49 Bratislava

Periclase-spinel refractory bricks made from sintered magnesia and co-clinker, prepared by sintering of compacts from  $MgO$  and  $Al_2O_3$  in proportion near to the composition of  $MgAl_2O_4$ , are the actual material for lining of sintering and transition zones of the furnaces used in the cement works. Microcracks or their germs formed during the firing of compacts as the result of different properties of both components reduce the modulus of elasticity and they are the source of thermal stress relaxation and the cause of thermal shock resistance especially at the content 10—30 % of  $MgAl_2O_4$ . Temperatures of the start of rapid relaxation of introduced stresses and unstoppable decrease of the modulus of elasticity are identical or closely resembling. 5 % addition of chrome ore in the form of matrix to the shaping mixtures causes the significant increase of high-temperature strenghts, of their ratio to the modulus of elasticity, decrease of creep, increase of volume stability at temperatures to 1750 °C owing to an interaction of spinels with different structural arrangement.

Fig. 1. Solid solubilities of sesquioxides in periclase.

Fig. 2. Thermal conductivity ( $\lambda$ ) of periclase-spinel bricks with different spinel content (MA) versus temperature (T)

Fig. 3. Thermal expansion ( $\Delta L/L_0 \cdot 100$ ) of periclase-spinel bricks with different spinel content (MA) (MCR;  $MgO \cdot Cr_2O_3$ )

Fig. 4. Static modulus of elasticity ( $E_{st}$ ) of periclase-spinel bricks versus temperature. (CR; with 5 % chrome ore addition).

Fig. 5. Shear stress relaxation ( $\tau$ ) of periclase-spinel bricks versus temperature.

Fig. 6. Shear stress relaxation ( $\tau$ ) of periclase-spinel bricks at different temperature in dependance on spinel content (MA) (a 5 % chrome ore addition).

Fig. 7. Time dependence of shear stress relaxations ( $\tau$ ) at 1350 °C of periclase-spinel bricks.