

# 博耐特——一种新型耐火原料

Gunter Büchel, Andreas Buhr, Dagmar Gierisch, all Almatix GmbH, Frankfurt/Ludwigshafen, Germany,  
Raymond P. Racher, Almatix Inc., Leetsdale, USA

本文介绍了以六铝酸钙（ $CA_6$ ）为矿物相的一种新型合成致密耐火骨料——博耐特；讨论了博耐特原料以及由博耐特、板状刚玉或者二者复合制备的多种浇注料的理化性能；并结合博耐特的相关应用领域进行了博耐特耐火材料抗铝液侵蚀、热机械性能、热导率、在CO气氛中的稳定性和微气孔等较为前瞻性的试验和探索。

## 1、前言

合成氧化铝基的板状刚玉和尖晶石AR78/AR90是制备高性能氧化铝质耐火材料的致密骨料。这些骨料和基质细粉如煅烧活性氧化铝、铝酸钙水泥以及分散性氧化铝复合制备耐火浇注料<sup>[1, 2]</sup>。在温度高于1300℃时，在铝酸钙水泥结合的浇注料中将形成六铝酸钙矿物相( $CaO + 6Al_2O_3 = CA_6$ )， $CA_6$ 与氧化铝或尖晶石颗粒牢固地结合在一起。然而，在水泥结合的浇注料中， $CA_6$ 只能在耐火浇注料基质细粉中形成。在 $CA_6$ 形成过程中，同时伴随14%的体积膨胀。以 $CA_6$ 为基的微孔轻质骨料SLA-92在1998已经问世<sup>[3, 4]</sup>而且已成功应用于不同领域<sup>[5, 6]</sup>。然而，工业化生产的致密 $CA_6$ 骨料还没有出现。为了使致密 $CA_6$ 的作用从基质细粉扩大到整个浇注料，我们研制了新型合成耐火骨料博耐特。

博耐特是一种预合成耐火骨料，因而在加热过程中不会由于新相的生成而产生体积膨胀。根据文献介绍可知 $CA_6$ 作为耐火原料具有以下性能：

- 高耐火度（初熔温度1830℃）
- 在含铁的熔渣中低溶解性
- 在还原气氛中（如CO）高稳定性
- 在碱性环境下化学稳定性好
- 在熔融金属和熔渣中的低润湿性（黑色及有色金属）
- 热膨胀系数和刚玉相似

$CA_6$ 的热膨胀系数（在20~1000℃的 $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ <sup>[7]</sup>）和 $Al_2O_3$ 的相似，这表明两种材料的热膨胀具有的高匹配性。这也说明氧化铝和 $CA_6$ 两种原料可以按技术上的要求任意比例混合使用。详细内容见文献[7, 8, 9, 10, 11]。

博耐特兼有 $CA_6$ 的上文所述的特性，使其具有多种用途，如应用于铝工业（不易被铝液润湿）、水泥工业（碱性环境下的化学稳定性），钢铁工业（高耐火度和不易溶解于含铁的熔渣中）以及石化工业（还原气氛中的高稳定性）。

博耐特作为一种高级致密合成 $CA_6$ 的应用是对高铝骨料（如板状刚玉和尖晶石）的补充，它的应用在不同刊物上已经被全面介绍过。

## 2、六铝酸钙的熔融性

六铝酸钙（ $CA_6$ ）是 $CaO - Al_2O_3$ 系中的 $Al_2O_3$ 含量最高的中间化合物，熔点为1830℃（见图1）。

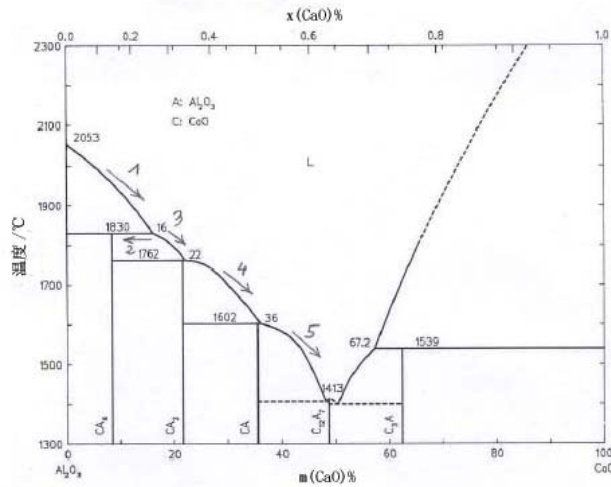


图1 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系相图

CA<sub>6</sub>显示出转熔特性，这对于制备致密CA<sub>6</sub>骨料很重要。它可以避免熔融过程的出现，从而可以获得相组成均匀的原料。如果把完全熔融的CA<sub>6</sub>冷却，刚玉1980℃时首先结晶，进一步冷却，假定在1830℃时达到平衡，刚玉相（占总质量的45%）将和残留的液相完全反应生成（CA<sub>6</sub>）（图1中箭头2）

然而，这些相平衡条件在工业熔融（如电熔氧化铝的制备）条件下不可能达到。相反，仅小部分结晶的刚玉与液相形成CA<sub>6</sub>，但残留的富CaO液相将在非平衡状态下形成CA<sub>6</sub>（箭头3），CA<sub>2</sub>（箭头4），而且这还取决于冷却过程中的温度梯度，甚至形成C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>相（箭头5）。由于熔体内温度梯度的存在，将导致产生一种与“CA<sub>6</sub>”不同的产品，只有很少部分是所期望的CA<sub>6</sub>相。

因此，只能采用像生产板状刚玉和尖晶石AR 78、AR 90的超高温烧结工艺来制备致密CA<sub>6</sub>耐火骨料——博耐特。在烧结过程中，通过控制适当的加料量以及工艺条件（如温度）来获得接近于平衡的状态，从而制备如上所述的相组成以及物理性能均匀的产品。

### 3、博耐特原料的性能

博耐特是由90%的六铝酸钙（CA<sub>6</sub>）、少量的刚玉以及微量的CA<sub>2</sub>矿物相组成，其中有8.5%的CaO、0.9%的SiO<sub>2</sub>以及微量的其他杂质（见表1）。

表1 博耐特、板状氧化铝和尖晶石比较数据

		博耐特	板状氧化铝 T-60/T-64	尖晶石AR78	尖晶石 AR90	尖晶石 MR66
化学 组成 /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	90	>99.4	-		
	MgO	-	-	22.5	9.5	33
	CaO	8.5	-	0.24	0.14	0.39
	Na <sub>2</sub> O	-	-	0.09	0.15	0.03
	SiO <sub>2</sub> **	0.9	<0.09		0.05	0.09
	Fe <sub>磁性</sub>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
物理 性能	体积密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	3.0	>3.5	>3.2	>3.3	>3.2
	显气孔率/%	8.5	<5	<2.6	<3.0	<2.9
	吸水率/%	2.7	<1.5	<0.8	<0.9	<0.9

注：\* 差减法（100%-杂质）\*\*不包含<0.045mm（STD）和0~0.02mm的粒度

博耐特的体积密度大于3.0g·cm<sup>-3</sup>，约为六铝酸钙理论密度的90%。图2显示的是博耐特的微观结构，其特点是板片状的CA<sub>6</sub>晶体以及晶体之间存在少量的微气孔。

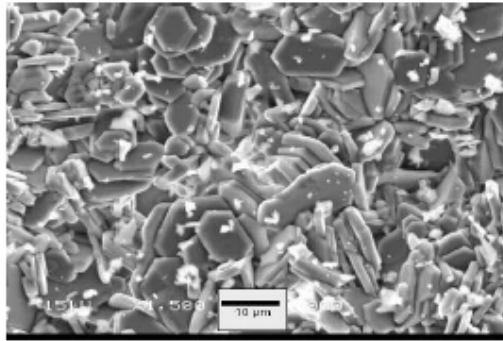


图2 3~6mm的博耐特 颗粒的扫描电镜微观图片（SEM）

博耐特有多种粗细不同的粒度。粗颗粒：1~2 mm、1~3 mm和3~6 mm，细颗粒：0~1 mm、0~0.045 mm和0~0.020 mm。其粒度和粒度分布的使用和相应的板状刚玉或尖晶石的相似，可以随便替代相似的浇注料组成或多种骨料的混合物。

#### 4、博耐特的耐火性能

三种无硅振动浇注料展示了博耐特浇注料的性能，并和纯刚玉质浇注料（TAB1）的性能进行了对比。这些试验浇注料包括含有博耐特粗颗粒和细粉的BON 1，仅含博耐特细粉的BON 2或者仅含粗颗粒的BON 3。这些浇注料的组成如表2所示。

表2 试验浇注料的组成

原料		博耐特	博耐特/板状刚玉		板状刚玉
		BON1	BON2	BON3	TAB1
粗颗粒 (0.5~6mm)	博耐特 /%	55		55	
	板状刚玉T-60/T-64 /%		55		60
细颗粒 (0~0.5mm)	博耐特	15	15		
	板状刚玉T-60/T-64 /%			15	15
	博耐特 (0~0.045) /%	5	5		
	博耐特 (0~0.02mm) /%	7	7		
	板状刚玉T-60/T-64 (0~0.020mm) /%			12	7
活性氧化铝	CTC30 /%	13	13	13	13
水泥	CA-270 /%	5	5	5	5
分散剂氧化铝	ADS3 /%	0.5	0.50	0.45	0.40
	ADW1 /%	0.5	0.50	0.55	0.60
加水量	/%	6.2	4.7	5.5	4.1

浇注料的振动流动度用流动圆锥（底部直径100mm，上口直径70mm，高50mm，振动时间：30s，振幅0.5mm）来测量。所有试样根据欧洲标准1402“不定形耐火材料产品”中的第5部分和第6部分进行制备和检测性能。其中高温性能（高温抗折强度和耐火度）、抗热震性、体积密度、显气孔率以及热导率被德国波恩DIFK检测。关于样品制备的更详细的内容见文献[12]。浇注料的物理性能见表3。

由于博耐特具有略高的气孔率和较低的体积密度，导致含博耐特浇注料的加水量和显气孔率比板状刚玉浇注料的高。为了达到200mm的振动流动值，博耐特浇注料需要4.7%~6.2%的加水量，然而板状氧化铝仅需要约4.0%~4.1%的加水量。然而，所有博耐特 浇注料都显示出稳定的振动流变性。在相同加水量的前提下，通过增加浇注料基质组成的细粉含量，很容易变成自流浇注料。EXOmax，即浇注料达到脱模强度的时间，约为4~6h，其可以通过改变分散剂氧化铝ADS3/ADW 1<sup>[12]</sup>的质量比，容易在很宽的范围内调整<sup>[12]</sup>。

该试验浇注料在所有温度范围内均显示出足够的强度。如常温耐压强度>75MPa（1000℃）和>250

MPa (1500 °C)；常温抗折强度>10 MPa (1000 °C) 和>55MPa (1500 °C)；1000 °C烧后浇注料的体积密度在2.85 g/cm<sup>3</sup> (BON 1)和 3.19 g/cm<sup>3</sup>之间，清晰地反映出浇注料中博耐特/板状刚玉的比。1500°C烧后博耐特浇注料仅表现出轻微的永久线变化。

纯博耐特浇注料BON 1 (1000°C预烧) 一直到1700°C的热机械性能如图3所示。在1192°C时，最大膨胀为0.84%，T1为1578°C，T2为1630°C。纯博耐特质浇注料的高温抗折强度比板状刚玉浇注料要低，但是仍有5MPa。所有博耐特浇注料抗热震性>30次。

表3 博耐特 和板状刚玉振动浇注料试验数据

	类型	博耐特*		板状	
	预处理	BON1	BON2	BON3	TAB
振动流动值/cm	10min	20.7	20.5	21.1	20.1
	30min	20.2	20.0	21.6	20.1
	60min	19.6	18.4	19.9	19.3
EXO	开始1/min	113	55	135	106
	开始2/h	3.6	2.0	4.2	2.8
	EXO Max/h	5.9	3.7	6.4	4.4
体积密度/g·cm <sup>-3</sup>	110°C×24h	2.88	3.10	2.97	3.22
	1000°C×5h	2.85	3.07	2.93	3.19
	1500°C×5h	2.78	3.06	2.86	3.15
显气孔率/%	110°C×24h	17.6	13.2	15.2	12.6
	1000°C×5h	22.3	16.3	21.1	14.8
	1500°C×5h	25.7	18.1	24.1	15.6
常温抗折强度/MPa	20°C×24h	5	5	5	6
	110°C×24h	15	18	17	20
	400°C×5h	11	17	15	14
	1000°C×5h	10	13	12	18
	1500°C×5h	57	64	55	61
常温耐压强度/MPa	20°C×24h	5	5	5	6
	110°C×24h	11	17	15	14
	400°C×5h	10	13	12	18
	1000°C×5h	57	64	55	61
	1500°C×5h	38	35	23	35
永久线变化率/%	110°C×24h	0	0	0	0
	400°C×5h	-0.09	-0.03	-0.06	+0.51
	1000°C×5h	0	+0.08	+0.05	0
	1500°C×5h	+0.59	+0.22	+0.87	+0.1
荷重软化温度 (0.2MPa, 1000°C 预烧)	D <sub>max</sub>	0.84%	0.93%	0.93%	0.96%
	T <sub>Dmax</sub>	1192°C	1200°C	1200°C	1200°C
	T1	1578	1616	1602	1700
	T2	1630	1689	1653	1700
抗热震性/(循环次数)	950°C→室温	>30	>30	>30	>30
高温抗折强度/MPa	1500°C×5h	5	8	6	19
热导率/w·m <sup>-1</sup> ·k <sup>-1</sup> (热线法)	300°C	2.0	-	-	5.0
	600°C	1.8	-	-	4.2
	1000°C	1.7	-	-	3.6
抗CO (ASTM)/(级别)	540°C	A	-	-	-
	1095°C	B	-	-	-

注：(\*) 试样在1400°C热处理后检测；

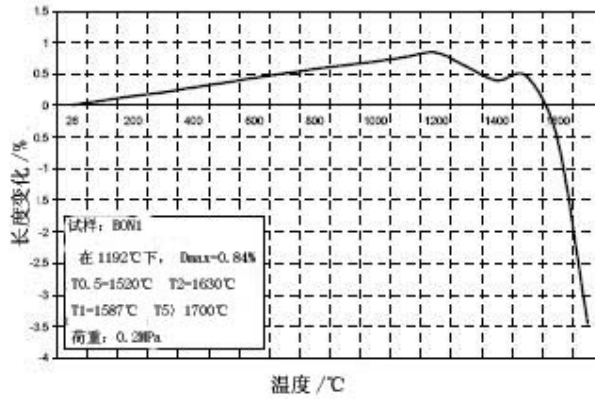


图3 博耐特 浇注料 (BON1) 在0.2MPa下的荷重软化温度

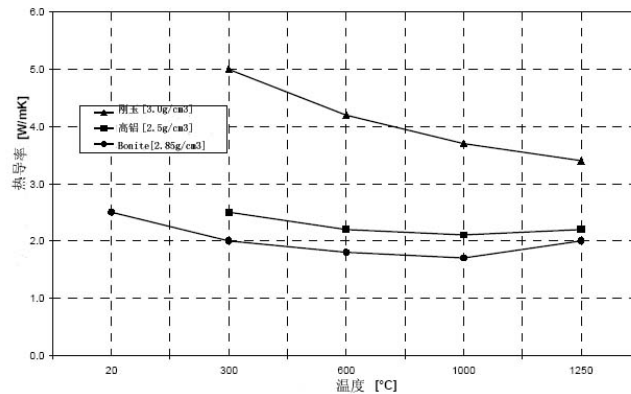


图4 博耐特浇注料和其它高铝浇注料的热导率[13] (热线法--DIN EN 993-15)

博耐特浇注料的热导率如图4所示。尽管博耐特浇注料具有比较高的体积密度 ( $2.85 \text{ g/cm}^3$ )，但是它的热导率比体积密度为  $3.0 \text{ g/cm}^3$  的刚玉浇注料要低很多，甚至比体积密度为  $2.5 \text{ g/cm}^3$  的高铝浇注料的还要低。

博耐特的低热导率以及高密度可以应用于要求耐磨损以及隔热的地方，如钢包永久衬和铝熔炼炉的内衬。博耐特浇注料或砖具有高的耐磨性，可以降低隔热层厚度。由于其化学和矿物性能和轻质隔热材料如 SLA-92 类似，因而可以混合使用，使材料具有耐磨、隔热的特点，还可以生产出体积密度从  $1.0 \text{ g/cm}^3$  到  $2.9 \text{ g/cm}^3$  一系列的轻质耐火材料。

如文献中所述， $\text{CA}_6$  显示了不易溶解于含铁的熔渣中以及不被熔融黑色金属和有色金属润湿，这使博耐特如用在氧化铝熔炼炉和氧化铝流槽内衬具有高稳定性。

在还原气氛中（如CO气氛中）高稳定性以及在碱性环境下的高化学稳定性，使得博耐特同样可以很好地被应用于化工、石化或者水泥工业。

#### 4、博耐特耐火材料抗铝液的侵蚀

铝工业目前使用的传统耐火材料是硅酸铝或者矾土耐火骨料。经常加入抗润湿剂像  $\text{BaSO}_4$  或  $\text{CaF}_2$  降低熔融金属或熔渣的渗透。尽管液态铝的温度低于  $900^\circ\text{C}$ ，但其最高冶炼温度可达  $1200^\circ\text{C}$  或更高。这些是由较高的生产率造成的，它导致使用条件更加苛刻较高的装料量以及较高的炉温。在  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  时，抗润湿剂像  $\text{BaSO}_4$  或  $\text{CaF}_2$  由于分解或与耐火材料中的氧化物反应，效果减弱 [14, 15]。

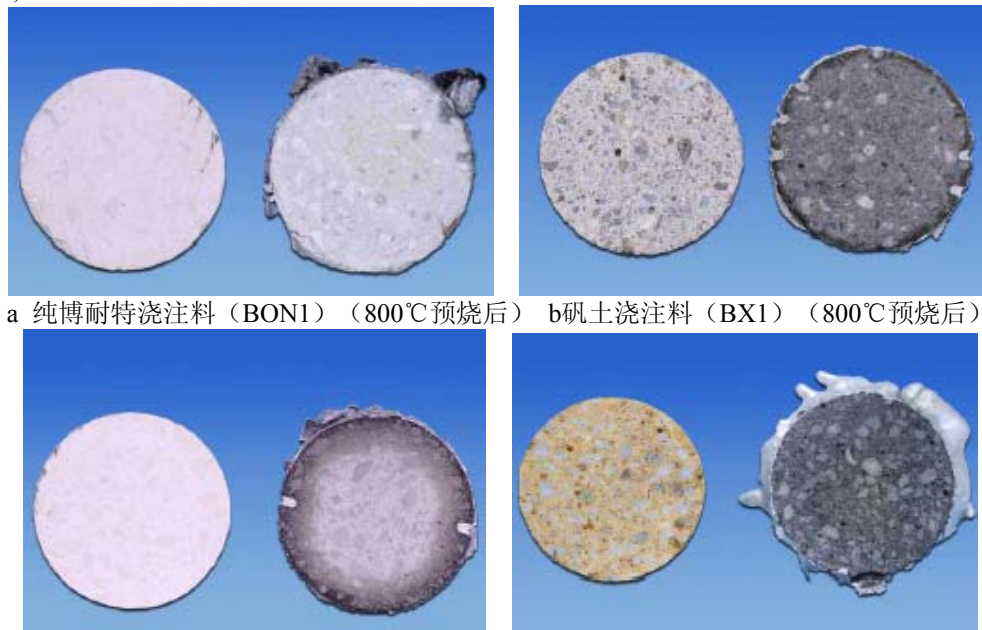
六铝酸钙( $\text{CA}_6$ ) 在  $1200^\circ\text{C}$  以上时对铝液也显示出较低的可润湿性，在荷兰 Ijmuiden 的 Corus 研究中心对博耐特 质浇注料进行了比传统的坍塌法更苛刻的抗铝液侵蚀试验 [16, 17]。

在 Corus 试验中，将  $50\text{mm}$ （直径） $\times 50\text{mm}$ （高度）的圆柱试样放入容积为  $15$  升的  $\text{SiC}$  坩埚中进行抗含

镁5.5%的Al(7075)合金侵蚀试验。

试样经110℃干燥、800℃×12h预烧后，放入含20kg铝合金的坩埚中。坩埚用耐火材料盖盖上火泥密封。刚玉管通过盖子中间的洞插入，氩气通过刚玉管输送到坩埚中。坩埚以4℃/min的速率加热到700℃，刚玉管距离坩埚底部7cm，氩气流速设定为50L/h。炉子温度设定为900℃，试验保温时间设定为120h。试验之后，炉子自然冷却到700℃。打开坩埚，从熔融金属中取出试样。

三种博耐特质浇注料与两种铝熔炼炉的普通浇注料作比较。普通浇注料的组成分别由矾土、硅灰以及BaSO<sub>4</sub>(BX1)或矾土、高纯活性氧化铝以及BaSO<sub>4</sub>(BX2)。图5a~d显示抗铝侵蚀前(左)后(右)的试样。在800℃预烧后纯博耐特质浇注料试验后显示没有变色(BON 1); 试块内部的颜色几乎像试验前一样白(图5a)。相反，矾土/硅灰浇注料在相同条件下预处理后即使含有抗润湿剂BaSO<sub>4</sub>的情况，试样还出现了变色(BX 1)。观察两渗透区域：浅灰色外环区域和试样内部直至中心完全变成灰色区域(图5b)。



a 纯博耐特浇注料 (BON1) (800℃预烧后)      b 矾土浇注料 (BX1) (800℃预烧后)

c 纯博耐特浇注料(BON 1) (1400℃预烧后)      d 矾土浇注料 (BX 1) (1400℃预烧后)

图5 抗铝液侵蚀前(左)后(右)的浇注料试样

经1400℃预烧后，纯博耐特试样(BON1)和矾土、硅灰以及BaSO<sub>4</sub>的试样(BX1)进行模拟铝熔炼炉的剧烈温度条件的抗铝液侵蚀试验。BON1试样甚至经1400℃预烧抗铝液侵蚀试验后也仅有轻微的变色(图5c)。然而BX1试样显示变成黑色(图5d)，而且试验中观察到黄色硫化物气体表明抗润湿剂已经发生高温分解。

在极端条件下，博耐特浇注料比矾土、硅灰以及BaSO<sub>4</sub>浇注料抗铝液侵蚀性好，原因是和其孔径分布有关。博耐特浇注料除了不易被润湿外，还具有微孔性，导致其具有高的抗铝液侵蚀性。

在以前发表的文章中已经提及过在使用过程中浇注料的微孔性对降低铝渗透的重要性<sup>[15, 18, 19]</sup>。Gabis和 Exner研究表明，含微细气孔的浇注料和含抗润湿剂的浇注料具有一样的效果。气孔孔径小于1~2μm时，限制了铝液的渗透。因此浇注料的微气孔结构加上博耐特不易被润湿性，可以起到抗润湿剂的作用，尤其是在高温应用中。

试验测定了经900℃和1400℃预烧后试验浇注料的微孔性。在900℃时，所有浇注料的平均孔径较低：BON1=0.3μm，BX1=0.6μm以及BX2=1.2μm；但是在1400℃时，含抗润湿剂的矾土质浇注料显示的平均孔

径显著增加达到 $4.4\mu\text{m}$  (BX1),  $16.0\mu\text{m}$  (BX2), 然而博耐特质浇注料仍然低于 $1\mu\text{m}$  (见图6)。这表明, 甚至在温度高达 $1400^\circ\text{C}$ 时, 博耐特质浇注料具有稳定、微小的孔径, 即使在苛刻的应用条件下, 它都起着 一个安全缓冲器的作用。

矾土浇注料的孔径增加有两个主要原因: 一个抗润湿剂的高温分解; 一个含液相的烧结反应, 尤其是含硅灰的矾土浇注料BX1。BX2在细粉中用活性氧化铝代替硅灰, 提高了浇注料基质的耐火度, 因此, 在 $1400^\circ\text{C}$ 预烧过程中, 生成的液相较少, 孔径增长被阻碍。

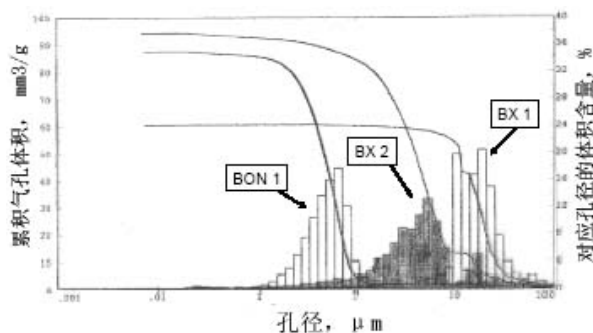


图6 博耐特质浇注料(BON1)、矾土/硅微粉含有 $\text{BaSO}_4$  (BX1)以及矾土/活性氧化铝浇注料含有 $\text{BaSO}_4$  (BX2) ( $1400^\circ\text{C}\times 5\text{h}$ 烧后)的孔径分布

博耐特在铝工业应用的另一个优势是和矾土质材料相比化学纯度高。如文章[21]论述的那样, 炼铝工业对合金(如铝箔和许多不同的含镁合金的)纯度的要求不断增加, 这要求和熔融铝或铝合金接触的耐火材料具有高稳定性。耐火材料中的杂质如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 能被铝或铝合金还原成金属, 导致合金被污染, 在耐火衬表面产生刚玉沉积层, 这是含铝耐火材料面临的一个主要问题。由于博耐特和高纯活性氧化铝复合制备的耐火衬杂质少, 因而能够抵抗熔融铝或合金的还原, 具有更高的稳定性。

## 5、博耐特在CO气氛中的稳定性

由于在石化工业炉中存在含有催化剂的高速气流, 因而其对耐火氧化物的主要要求就是稳定、不易被还原, 抗CO的侵蚀以及耐磨。有些氧化物像 $\text{SiO}_2$ 具有较低稳定性, 在气化过程中被还原成 $\text{SiO}$ 气体, 随后冷凝在换热器上(“污垢”)同时降低这种骨料的作用。由于 $\text{SiO}_2$ 分解, 耐火衬的强度降低, 气孔率增加。氢气的侵蚀已经被Tassot等人讨论过[22]。

根据Boudouard平衡方程 $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ , CO在 $500^\circ\text{C}$ 左右的温度范围内能够分解, 产生的碳在耐火衬结构内部堵塞, 使耐火材料从内部破坏。耐火材料中的铁及其氧化物杂质是这一反应的催化剂。这一现象包括由于碳沉积造成堵塞的压力校准, 决定反应的温度、气体组成以及压力已经被Bartha和Köhne [23]以及Tassot等人详细讨论过[22]

已经在德国耐火材料DIFK机构根据ASTM C288-87标准对博耐特 浇注料进行了抗CO侵蚀试验。所使用的浇注料的组成为80% 博耐特、20% CA-14 M水泥以及12%水。该浇注料烧后的显气孔率(31%)比高级低水泥浇注料(BON1)的要高。试样在氧化条件下分别经 $540^\circ\text{C}\times 5\text{h}$ 和 $1095^\circ\text{C}\times 5\text{h}$ 热处理。然后在 $500^\circ\text{C}$ 下CO气氛中( $\text{CO}>95\%$ )处理200h。根据ASTM 标准,  $540^\circ\text{C}$ 预热处理的博耐特浇注料的抗CO侵蚀级别为A(最高级别,  $1095^\circ\text{C}$ 预热处理后该浇注料的抗CO侵蚀的级别为B。

## 6结论及展望

六铝酸钙矿( $\text{CA}_6$ )物虽已被大家所熟知, 但是现在介绍的博耐特原料是一种新型致密的合成耐火骨料。博耐特的体积密度为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 约是六铝酸钙理论密度( $3.38\text{g}/\text{cm}^3$ )的90%。博耐特质浇注料在 $1500^\circ\text{C}$ 时的高温抗折强度为5MPa或更高, 在荷重0.2MPa下, 荷重软化温度 $T_1$ 为 $1578^\circ\text{C}$ 。文献中介绍过六铝酸钙

具有高抗热震性，现在从博耐特浇注料试验中得到证实。尽管博耐特质浇注料高密度 $2.85\text{g/cm}^3$ ，但是其 $1000^\circ\text{C}$ 热导率仅为 $1.7\text{ W/mK}$ 。这使其更适合用于要求耐磨和隔热的环境中，如钢包和铝熔炼炉。

博耐特质耐火材料不易被润湿性，已经被Corus Ijmuiden高级实验室的抗铝液侵蚀试验证实。甚至经 $1400^\circ\text{C}$ 的高温预烧之后，传统高铝质耐火材料显示孔径增加很大，抗渗透降低。然而博耐特显示出优异的抗渗透性，为其应用于铝工业和其它有色金属工业奠定了基础。根据ASTM C288-87，甚至普通高气孔率的博耐特质浇注料的抗CO侵蚀的级别也在A或B，这使得博耐特也适合用于石化工业。

从文献中可知六铝酸钙具有高抗碱性，而博耐特质浇注料的抗碱性目前正在进行试验。这对水泥工业及其他工业非常重要。博耐特是一种能够改善许多工业用耐火材料的新型材料。在工业上（如铝工业）已经开始试用。

#### 参考文献

<sup>1</sup> Buhr, A.: Refractories for Steel Secondary Metallurgy, CN-Refractories, Vol. 6, 1999, No. 3, 19-30.

<sup>2</sup> Laurich, J.O.; Buhr, A.: Synthetic Alumina Raw Materials – Key Elements for Refractory Innovations, Unitecr'99, Berlin, Germany, 348-355.

<sup>3</sup> van Garsel, D.; Gnauck, V.; Kriechbaum, G.W.; Stinneßen, I.; Swansinger, T.G.; Routschka, G.: New Insulating Raw Material for High Temperature Application, Proc. 41. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1998, 122-128.

<sup>4</sup> van Garsel, D.; Buhr, A.; Gnauck, V.; Routschka, G.: Long Term High Temperature Stability of Microporous Calcium Hexaluminate Based Insulating Materials, Unitecr'99, Berlin, Germany, 181-186.

<sup>5</sup> Schrick, G.; Gotthelf, D.; Buhr, A.: Non-Fibrous Insulation of Submerged Nozzles for Continuous Casting, Unitecr'01, Cancun, Mexico, 1244-1253.

- <sup>6</sup> de Wit, T.; Lorenz, W.; Pörzgen, D.; Buhr, A.: Innovative ceramic fiber free steel ladle preheaters at CORUS Steelworks IJmuiden, Proc. 44 International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2001, 108-112.
- <sup>7</sup> Criado, E.; De Anza, S.: Calcium Hexaluminate as Refractory Material, Proc. UNITCR'91, Aachen, Germany, 403-407.
- <sup>8</sup> Deal R. R.; Glaser F.P.: Science of Ceramics, Vol. 3, 1967, 191-24, Ed. G.H. Stewart. Academic Press, London.
- <sup>9</sup> Imbach J. A.; Glasser, F. P.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 66, 1967, 287-293.
- <sup>10</sup> Task, J.B.; Young, D.J.; High Temperature degradation of refractories in Mixed Gas Environments, Ceram. Bull., 61 (7) 1982.
- <sup>11</sup> Domínguez, C.; Chevalier, J.; Torrecillas, R.; Fantozzi, G.: Microstructure development in calcium hexaluminate, J. Europ. Ceram. Soc., 21, 2001, 381-387.
- <sup>12</sup> Kriechbaum, G.W.; Gnauck V.; Laurich, J.O.; Stinnessen, I.; Routschka, G.; van der Heijden, J.: The Matrix Advantage System, a new approach to low moisture LC selfleveling and alumina rich spinel castables, Proc. 39. International Colloquium on Refractories, Aachen 1996, 211-218.
- <sup>13</sup> Routschka, G.: Richtwerte für die Wärmeleitfähigkeit von Feuerbetonen, Keramische Zeitschrift, 39 [12] 1997, 858-863.
- <sup>14</sup> Siljan, O. J.; Rian, G.; Pettersen, D.T.; Solheim, A.; Schøning, C.: Refractories for Molten Aluminium Contact Part I: Thermodynamics and kinetics, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. I, 531-550.
- <sup>15</sup> Siljan, O. J.; Schøning, C.: Refractories for Molten Aluminium Contact Part II: Influence of pore size on Aluminium penetration, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. I, 551-571.
- <sup>16</sup> Beelen, C.M.; Bol, L.C.G.M.: Observations on the Wear of Refractory Linings in Aluminium Remelting Furnaces, Proc. 38. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1995, 113-117.
- <sup>17</sup> Hogenboom, M.; Frank, M.; Boosma, D.: Optimisation of the refractory lining of aluminium melting furnaces, Proc. 45. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2002, 113-116.

<sup>18</sup> Gabis, V.; Exner, I.: Improvement of High Alumina Castables Resistance to Corrosion by Aluminium Alloys, UNITECR'99, Berlin, Germany, Proc. 380-383.

<sup>19</sup> Richter, T.; Veza, T.; Allaire, C.; Afshar S. I.: Castable with Improved Corrosion Resistance against Aluminium, Proc. 41. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1998, 86-90.

<sup>20</sup> Slag atlas, 2<sup>nd</sup> edition, ISBN-3-514-00457-9, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995, 39.

<sup>21</sup> Buhr, A.; Baier, B.J.; Schüssler, S.; Aroni, J.M.; McConnell, R.W.: Raw material concepts for SiO<sub>2</sub> free high strength castables in the temperature range up to 1200 °C, Proc. 45. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2002, 151-157.

<sup>22</sup> Tassot, P.; Bachmann, E.; Johnson, R.C.: The influence of Reducing Atmospheres on Monolithic Refractory Linings for Petrochemical Service, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. II, 858-871.

<sup>23</sup> Bartha, P.; Köhne, V.: Untersuchungen zur Carbondesintegration feuerfester Baustoffe, Tonindustrie-Ztg. 97, 1973, 224-247.