

使用温度低于 1200℃ 的无硅高强浇注料所用的原材料

Dr. rer. nat. Andreas Buhr, Technical Manager – Alcoa World Chemicals, Frankfurt/Main, Germany
Dipl.-Min. Bernd J. Baier – S. Schlüssler Feuerungsbau GmbH, Bispingen, Germany
Dr. rer. nat. José M. Aroni, Application and Market Development Engineer – Alcoa Chemie GmbH, Ludwigshafen, Germany
Robert W. McConnell, Application and Market Development Manager – Alcoa World Chemicals, Bauxite, Arkansas, USA

摘要

铝业、化学和石化工业的耐火浇注料承受的温度比钢铁工业的要低的多。最高温度常在 800-1200℃。尽管如此，这些应用领域非常关心耐火浇注料的机械强度，耐磨性和化学稳定性。耐火衬的机械强度在中温下是很有趣的，中温不能给烧结反应提供足够的能量。本文讨论了用于铝业和石化的高性能无硅浇注料所用的原材料。

1 简介

铝业使用的经典浇注料是基于硅酸铝或矾土耐火骨料的高铝低水泥浇注料。常加入抗湿添加剂，例如 BaSO₄ 或 CaF₂ 来减少熔融金属或渣的渗透。铝业的几个趋势要求改进耐火衬^[1-3]。随着对薄箔和多种含镁合金的纯度的要求日益增加，要求耐火材料和铝液或铝合金溶液接触时有高的稳定性。耐火衬中的杂质，例如 SiO₂、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 被铝或合金组分还原到它们的金属态。合金被污染，刚玉层在耐火衬上形成，这是铝用耐火材料的主要问题。

含杂质（例如盐和油）的铝废料的回收增加了对耐火衬得化学污染。较高的生产效率会导致较苛刻的条件，较高的加料重量和熔融炉内较高的温度。尽管铝液的温度低于 900℃，但窑顶的温度可能有 1200℃，热点的温度甚至高于 1200℃。抗湿添加剂 BaSO₄ 或 CaF₂ 在 900-1200℃ 通过减少耐火氧化物的分解或反应，似乎减少了它们的影响^[4, 5]。气孔直径小于 1-2 μm，铝液的渗透被阻碍了^[6-8]。因此浇注料的微孔性也是抗湿剂的一个替代，尤其是在高的使用温度下。

致密、低气孔、低或超低水泥浇注料和抗湿浇注料代替熔融炉和保温炉砖衬的趋势开始于北美，现在已全球化了^[2]。对较短的维护周期的需求促使了朝不定形耐火材料发展的趋势。Strasser 等^[9]讨论了铝业窑炉的整体衬。

在石化工业上，耐火衬和处理气体直接接触的例子是氢气的重整装置和气化炉，这些设备在氢气和一氧化碳的还原气氛下进行操作。工艺条件是压力大约为 25 bar，温度为 950-1100℃。另外，催化裂化装置（液体催化裂化装置）、加压流化床锅炉、输送线也需要使用耐火材料^[10]。

石化行业，因为容器内含催化剂的气流的高速运动，所以对耐火材料的主要要求是耐火氧化物的抗还原能力，抗 CO 的侵蚀能力，耐磨性能的稳定性。低稳定性氧化物，例如 SiO₂，会被工作气体还原为气态的 SiO，然后在热交换器中冷凝，降低了效率，SiO₂ 的分解降低了耐火衬的强度，增加了气孔率。Tossot 等人详细讨论了氢气的侵蚀^[10]。

根据布氏反应 2CO=CO₂+C，CO 在 500℃ 左右能分解，导致 C 在耐火材料结构内形成，从内部破坏耐火材料。耐火材料内部游离铁或铁的氧化物杂质是这个反应得必要催化剂。Bartha 和 Kohne^[11]，和 Tassot 等人^[10]详细讨论了这一现象，包括对 C 沉积引起的压力的校核，反应对温度、气氛组成和压力的依赖性。

为了获得理想的抗氢气和一氧化碳的侵蚀性，必须选择合适的耐火原材料。例如板状刚玉仅含微量 SiO₂（最大值 0.09%）和铁（典型值 10-50ppm，最大值 200ppm），它具有高的抗 CO 侵蚀性^[12-13]。

耐磨性是石化工业用耐火材料规范的一部分^[13]，例如对致密水硬性浇注料 ASTM C704 要求最大磨损为 7cm³，而工业标准要求为 4cm³。

2 耐火材料的热力学稳定性

Muan 和 Osborn^[15]写道，‘氧化物相对元素的稳定性的当量测量是生成标准自由能（ $\Delta G^{\circ} = RT \ln P_{O_2}$ ）’。图 1 是对于一系列氧化物，元素与 1 摩尔氧气反应生成氧化物的标准吉布斯自由能与温度的关系图^[16]。另外，文献[17]的 2SiO+O₂=2 SiO₂ 的反应也插入到这个图里了。G⁰ 越负，氧化物对于它的元素就越稳定。因此，曲线越处于图形的下方，曲线代表的氧化物就越稳定。用金属和它的最低氧化物平衡共存时氧气的分压（或图 1 中的 CO/ CO₂ 或 H₂O/H₂）来表示稳定度是非常有用的。氧气的等压线（CO/ CO₂ 或 H₂O/H₂）与 ΔG° 线（例如 4/3Al+ O₂=2/3Al₂O₃）的交叉点就是当金属和它的最低氧化物在不变平衡共存时的氧分压（或其他相应的气体）。如果实线代表的金属-金属氧化物的平衡共存存在任何特定温度下处于选定的 P_{O₂}（或 CO/

CO₂ 或 H₂O/H₂) 下面, 那么氧化物在选定的氧气分压 (或 CO/CO₂ 或 H₂O/H₂) 下是稳定相。

从图 1 可以明显看出, Al₂O₃ 比其他耐火氧化物的稳定性高, 例如, SiO₂、Fe₂O₃ 和 TiO₂。因此本文提到的高纯合成氧化铝原材料基耐火材料比其他天然原材料基耐火材料使用在铝业和石化工业上更具有优越性。尽管 SiO₂ 结合的材料, 例如莫来石 (3 Al₂O₃•2 SiO₂), 比纯氧化物的稳定性高, 但它仍能被铝液还原。Siljan 等人^[4]详细描述了与铝液接触时, 耐火材料的热力学和动力学过程。

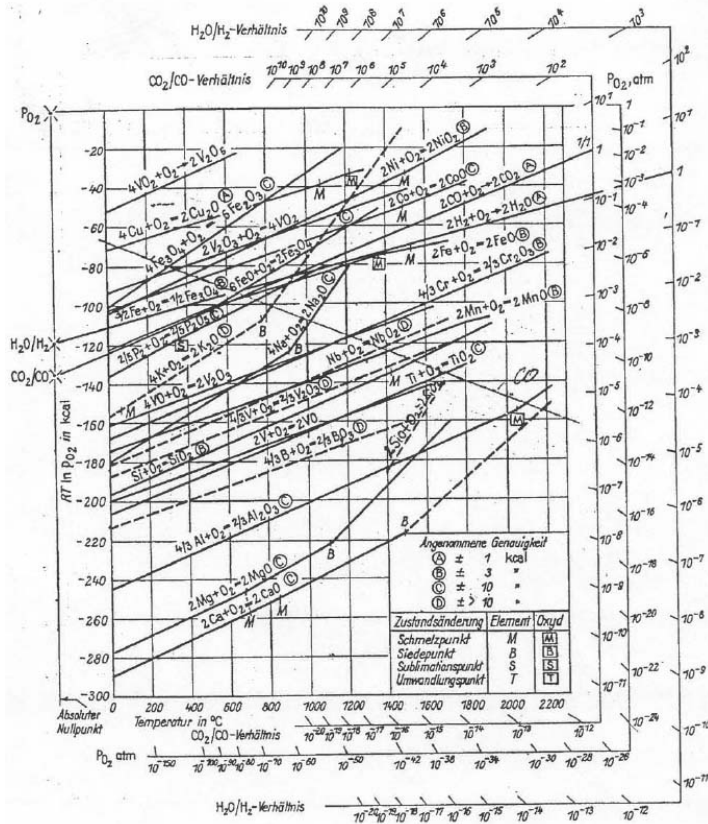


图 1 耐火氧化物的稳定性, 理查德-埃林厄姆图^[15, 16]。标准吉布斯生成自由能 ($\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$)

3 耐火浇注料的强度

耐火材料的强度主要由因素决定:

- (1) 所使用的结合剂的种类和含量 (这里使用高纯铝酸钙水泥)
- (2) 颗粒尺寸分布 (PSD), 尤其是小于 45um 的细粉的比例
- (3) 预烧温度

传统浇注料的水泥含量为 15%-30%, 水泥能提供足够的强度, 但浇注料的需水量超过 7%, 甚至达 10%。物理性能包括强度明显受浇注料混合和施工的需水量的影响。加水量增加 1%, 浇注料干燥和煅烧之后开口气孔率会增加 3%, 这样大大降低了对铁水、渣和气体渗透的抵抗性。低水泥和超低水泥浇注料的水泥含量大大降低了 (分别为 5% 和 2%), 含有特殊的细粉组分改善了颗粒尺寸分布, 降低了浇注料的需水量。

水合结合剂例如铝酸钙水泥在 800-1000°C 结合强度下降, 在这个温度范围, 水合相分解, 固态烧结刚刚开始^[18]。在较高温度下对衬进行预烧是不好的, 一方面是因为经济原因, 另一方面是因为预烧对低水泥浇注料的微气孔率有负面影响, 而微气孔是低水泥浇注料的关键性能。

在低于 1200°C 的中温区应用, 一个巨大的挑战是在水泥含量较低的情况下, 在整个温度范围内如何获得足够的强度, 选择使用在强还原气氛下, 例如与铝液接触或在氢气气氛下, 仍然很稳定的耐火原材料。

4 提高浇注料强度的原材料

一般来说, 浇注料有几种组分构成: 耐火骨料, 例如具有不同颗粒尺寸, 最大尺寸为 10mm 的板状刚玉和尖晶石; 结合剂, 例如铝酸钙水泥; 和一些细粉, 例如煅烧氧化铝、活性氧化铝或硅微粉。这些细粉

是低水泥和超低水泥浇注料配方中所必须的。细粉和结合剂被称为基质。限定小于 45 μm 的细粉的比例。基质在振动浇注料中占总重的 25%，自流浇注料的 35%。

减少需水量（水对于浇注料的混合是很必要的，使浇注料具有理想的流变行为）的关键是优化颗粒堆积，尤其是亚微米范围的基质的 PSD。如图 2 所示，颗粒必须紧密堆积，尽量减少空隙，因为水会进入这些空隙的。Madono^[20]，Mytre 和 Hundere^[21] 讨论了耐火浇注料最优化的颗粒尺寸分布理论。

颗粒尺寸小于 1 μm 的硅微粉（硅灰）是低需水量的低水泥和超低水泥浇注料的一个重要组分。然而氧化硅在还原气氛下的低稳定性使得在铝业和石化工业的应用使用其他细粉。超细研磨氧化铝替代了硅灰在颗粒尺寸分布中最细的部分。这些氧化铝最初用在陶瓷领域，因为他们高的比表面积和小的初始晶粒尺寸导致高的烧结活性，被称为“活性氧化铝”。活性氧化铝是煅烧氧化铝的一种。他们的比表面积达到或高于 1.5 m^2/g ，氧化钠的含量常低于 0.1%。

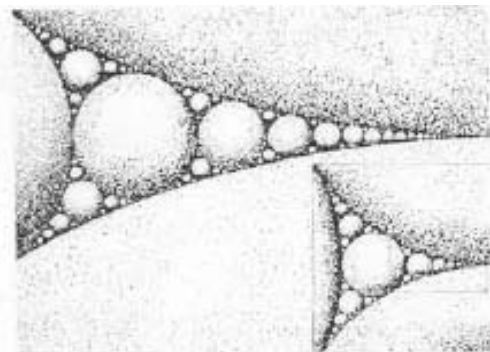


图 2 紧密颗粒堆积^[18]。空隙成功的被小颗粒填充，减少需水量，提高了强度。

活性氧化铝的革新导致了多峰颗粒尺寸分布的氧化铝的发展，例如用于下面测试浇注料的 CTC 30 或 CTC 55。颗粒尺寸分布只有一个峰的氧化铝被称为单峰氧化铝（例如 CTC 20 或与之相当的美铝公司北美的 A 20SG），它大部分的颗粒集中在一个很小的尺寸范围内。有两个或多个峰的氧化铝被称为多峰氧化铝。在浇注料配方中，单峰氧化铝只占基质颗粒尺寸范围很小的一部分，为了获得理想的流变性能，它们必须被多种颗粒尺寸分布所包围。多峰氧化铝覆盖的颗粒尺寸范围比较宽，它帮助改善了浇注料的流变行为，甚至是在加水量减少的情况下。大部分这种产品能满足烧结，体积稳定性，振动、自流和喷射等不同的施工技术的要求^[22-24]。

低水泥浇注料（LCC，CaO 总含量 1%-2.5%）和超低水泥浇注料（ULCC，CaO 总含量小于 1%），都喜欢使用 70% 铝酸钙水泥（CAC）。与传统的 70% CAC 相比，新型的氧化铝含量为 70% 的水泥 CA-270 的需水量更少了。CA-270 用更加致密的熟料制备，有多峰颗粒尺寸分布，使浇注料基质实现紧密颗粒堆积。水泥的水化结合能力主要依赖与它的矿物组成，而不是依赖于它的化学组成。优化 CA-270 的矿物组成，使浇注料有较高的强度，即使在水泥含量较低的情况下。高性能水泥杂质总含量，例如氧化硅和氧化铁，低于 0.5%。

浇注料基质的颗粒尺寸分布被优化，使它的需水量最少，且具有理想的流变行为，为了充分利于这一优点，要保证浇注料和水混合的过程中基质组分均匀分布。通常使用分散剂防止细颗粒的团聚。也使用添加剂，影响水泥的水化反应，控制浇注料的沉降时间。用于本实验测试浇注料的分散氧化铝 ADS 3/ADW 1（不含硅微粉的混合物）和 M-ADS 1/M-ADW 1（含硅微粉）综合了这两种功能。它们的优点是通过改变 S:W 的比值，可以很容易地改变沉降时间，而不会对分散效果或浇注料的物理性能产生负面影响^[22]。分散氧化铝优异的分散行为使需水量减少，典型值约为 1%。与用于同种浇注料的传统分散系统相比，需水量是较低的。

5 制备测试浇注料

本实验的目的是去证明现代氧化铝原材料提高水泥含量较低或不含硅灰的浇注料的强度的潜能。使用下列浇注料进行实验，见表 1。

- (1) VB 1，传统浇注料的例子：板状刚玉振动浇注料，水泥（80% Al_2O_3 水泥 CA-25C）含量高，不含活性氧化铝。

- (2) **VB 2** (含硅灰): 板状刚玉低水泥振动浇注料, 含硅微粉 (埃肯 971U), 单峰活性氧化铝 CTC 20 (相当于北美的 A 20SG), 和 70% 铝酸钙水泥 CA-14M。
- (3) **VB3** (不含硅灰), 板状刚玉低水泥振动浇注料, 单峰活性氧化铝 CTC 30, 超细的 0-0.020mm 板状刚玉, 双峰氧化铝含量为 70% 的水泥 CA-270。
- (4) **SF1** (尖晶石, 不含氧化硅): AR 90 和 AR 78 尖晶石低水泥自流浇注料, 含多峰活性氧化铝 CTC 55 (含尖晶石), 和 CA-270
- (5) **SF2** (尖晶石, 细): AR 78 尖晶石低水泥自流浇注料, 含 CTC 30, 超细 0-0.020mm 的 AR 和 CA-270。这个浇注料的最大粒径为 3mm, 作为一个填充小孔洞的材料例子。

超细的骨料材料, 0-0.020mm 板状刚玉和 0-0.020mm AR 78 (95% 小于 20 微米, 中位径为 3 微米), 有宽的颗粒尺寸分布。这增加了基质细粉的含量, 没有太多的颗粒分布在一个窄的尺寸范围。另外, 使用高温煅烧的板状刚玉或 AR 78 作为基质细粉, 可以避免煅烧过程中的过量收缩。整体的作用是去改善流动性能 (尤其对于自流浇注料), 和煅烧过程中的优异的体积稳定性。

6 测试方法

浇注料先干混 1 分钟, 加水, 在一个 5kg 的霍巴特实验型搅拌器 A 200 内湿混 4 分钟。调节浇注料的加水量, 使振动浇注料 (VB, 30 分钟的流动值最小为 80%) 或自流浇注料 (SF, 30 分钟的流动值最小为 100%) 具有理想的流变行为。测量搅拌之后 10 分钟、30 分钟和 60 分钟的流动值。测量锥的尺寸如下:

	上部直径	底部直径	高度	振动
类型	mm	mm	mm	30 秒
VB	70	100	50	50 赫兹, 振幅为 0.5mm
SF	70	100	80	无

低水泥浇注料的沉降行为通过对放热反应的测量来测定。因为水化结合剂铝酸钙水泥与水混合后, 在它们的水化过程 (放热反应) 中产生热。生成热的数量, 以及热量与时间的关系依赖于多种因素, 例如: 水泥的活性、环境温度、pH 值和所使用的加速沉降或延缓沉降的添加剂。可以用热电偶和数据记录器来测量和记录温度的变化, 从而控制浇注料的沉降行为^[25]。通过改变分散氧化铝的比值把放热反应的开始时间 (相对于流动结束) 调节到 90-150 分钟范围内, 把放热达到最大值的时间 (相对于具有足够的强度可以脱模) 调节到 3.5-7 小时范围内。

40×40×160mm 的试样在三点抗折仪上测量常温抗折强度。使用测量抗折强度留下的半截试样测量常温耐压强度。试样在 20℃ 下养护 24 小时, 在 110℃ 下干燥 24 小时, 然后分别在 540、800、1000 和 1200℃ 下煅烧 5 小时, 测量强度、体积密度和显气孔率。

下面的测量是按照提到的标准在 Deutsches Institutur fur Feuerfest und Keramik, Bonn 进行的。

体积密度, DIN EN 993-1。

显气孔率和吸水率, DIN EN 993-1。

高温抗折强度, DIN EN 993-7。

热震稳定性 (950℃ 空冷), ENV 993-11, 试样在 1000℃ 下预烧 5 小时。

耐磨性, ASTM C704, 试样在 815℃ 下预烧 5 小时。

微孔分布 (汞吸入法), DIN 66 133, 试样在 800 和 1200℃ 下分别预烧 5 小时。

7 结果和讨论

表 1 是浇注料的流动值。所有浇注料都达到了理想的流动目标值。具有光滑的流动行为。传统浇注料 VB1 的需水量是 7.5%, 比所有低水泥浇注料的都高 (3.9%-4.8%)。因此 VB1 的显气孔率也就明显的比其他的高, 见图 3。尖晶石自流浇注料的需水量约为 8.5%, 比相似的板状刚玉浇注料的高。当然, 与颗粒较粗的 SF1 相比, SF2 的粒度较细, 因此 SF2 的需水量和显气孔率较大。SF1 的加水量增加到 5.1%, 它具有可泵送的连贯性, 且没有细粉的偏析。但在这个加水量情况下, 还没有测量物理数据。

含硅微粉的浇注料 VB2 在 800℃ 和 1200℃ 下煅烧时, 有 -0.12% 的永久变化率, 这是因为硅微粉甚至在这样的低温下也有非常高的烧结活性。其他的浇注料在 1200℃ 下煅烧没有出现收缩。

表1 振动 (VB) 和自流 (SF) 测试料

Type	VB1 Tabular cc	VB2 Tab. lcc + Ms	VB3 TRab. lcc	SF1 Spinel lcc	SF2 Sp. lcc fine
粗颗粒比例, wt% 最大颗粒6mm	T-60: 73	T-60: 74	T-60: 75	AR 90: 40 AR 78: 28	(up to 3 mm) AR 78: 65
细粉 < 45 μm (wt %) T-60 0-0.045 mm LI T-60 0-0.020 mm AR 78 0-0.020 mm CTC 20 CTC 30 CTC 55 硅微粉971U	7	8 10 3	7 13	5 22	17 13
水泥, wt%	CA-25 C: 20	CA-14 M: 5	CA-270: 5	CA-270: 5	CA-270: 5
添加剂, wt% 分散氧化铝		M-ADS 1: 0.6 M-ADW 1: 0.4	ADS 3: 0.4 ADW 1: 0.6	ADS 3: 0.6 ADW 1: 0.4	ADS 3: 0.6 ADW 1: 0.4
H ₂ O (wt %)	7.5	4.1	3.9	4.6	4.8
流动值, mm 10 min 30 min 60 min	208 200 18,8	197 192 184	212 209 209	228 237 240	245 250 248
化学成分, wt%					
Al ₂ O ₃	95.3	93.9 3.4	98.5	85.0	78.7
CaO	4.0	1.5	1.5	1.5	1.5
MgO				13.4	19.5

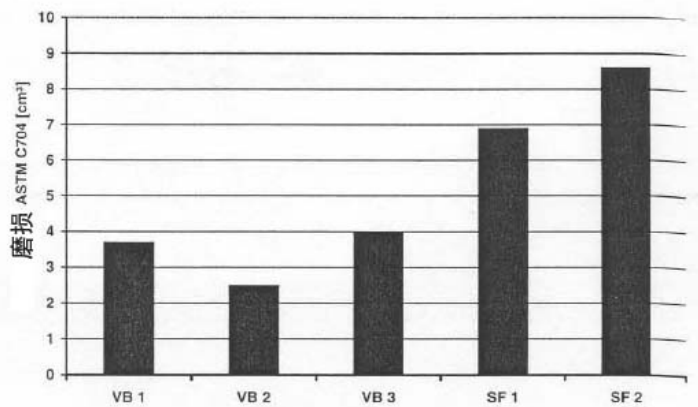


图3 浇注料的显气孔率

如以前所提到的, 浇注料的微孔性对减少使用过程中的渗透是很重要的。800℃预烧之后, 所有低水泥浇注料的气孔尺寸是较小的 (中孔径是 0.1-0.2μm, 见表 2a)。只有传统浇注料 VB1 的孔径较大, 超过 31μm, 它反映在较高的中孔径上 (0.3μm)。在 1200℃预烧后, 非常清晰的差别就出现了。然而不含硅微粉的低水泥浇注料的孔径仍然小于 1μm (中孔径约为 0.3μm), 含硅微粉的 VB2 的中孔径增加到 0.9μm, 见图 4。传统浇注料 VB1 的孔径大于 1μm, 中孔径增加到 0.6μm, 这个结果表明不含硅微粉的低水泥系统在高温煅烧时在微孔率稳定性方面有显著优势。Gabis 和 Exner^[8]报道, 气孔非常小的浇注料 (例如, d50 小于 0.25μm) 在抗铝合金侵蚀试验时, 与含不润湿剂的浇注料表现的一样好。

表 2a 浇注料的第一部分数据

	VB1	VB2	VB3	SF1	SF2
体积密度, g/cm³					
110 °C	2,96	3,16	3,21	2,99	2,93
800 °C	2,87	3,13	3,21	2,99	2,89
1200 °C	2,87	3,13	3,18	2,97	2,89
显气孔率, %					
110 °C	16,1	9,3	8,9	11,9	13,8
800 °C	20,9	13,5	13,9	15,3	17,4
1200 °C	19,4	14,8	14,3	15,0	16,8
永久线变化率, %					
110 °C	0	0	0	0	0
800 °C	-0,07	-0,12	-0,03	-0,06	-0,07
1200 °C	0,02	-0,12	0,12	0,13	0,09
微孔中值孔径, μm					
800 °C	0,30	0,10	0,12	0,16	0,23
1200 °C	0,60	0,90	0,32	0,27	0,34

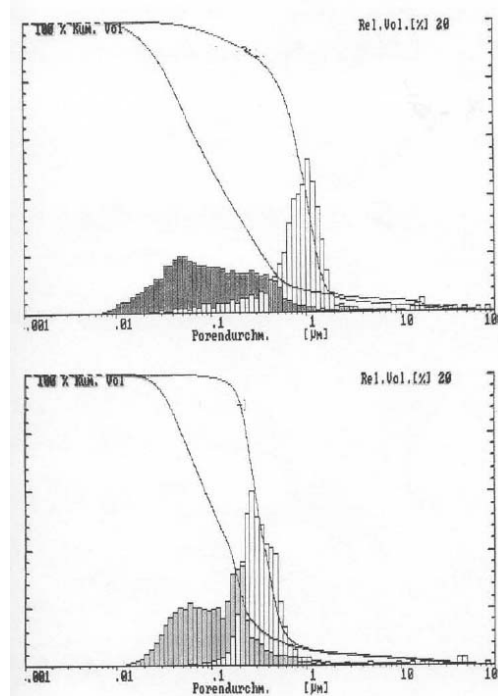


图4 在 800℃（灰白色的部分）和 1200℃ 预烧后 VB2（上面的图）和 VB3（下面的图）的微孔尺寸分布（汞吸入法）。含硅微粉的 VB2 在 1200℃ 时孔径增加较多。

图5 是预烧温度增加时，常温耐压强度的变化。VB2 在高于 800℃ 预烧时，CCS 超过 200MPa。这是因为 VB2 中硅微粉的高烧结活性。然而大多数情况下不需要 CCS 达到如此高的值，在整个温度范围内 CCS 的最小值为 60MPa 就足够了^[14]。所有浇注料在 800-1000℃ 范围内的 CCS 都没有低于技术要求。

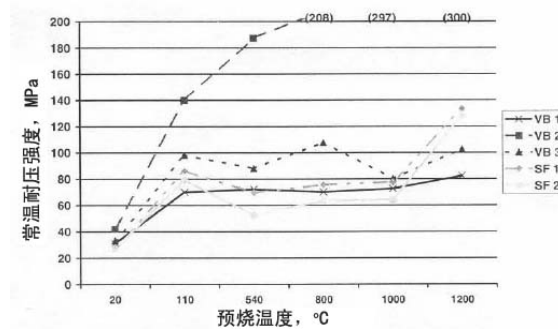


图5 在不同温度下预烧后浇注料的常温耐压强度

图6 是在不同煅烧温度下浇注料的常温抗折强度，以及在 800℃ 和 1200℃ 下的高温抗折强度（也见表 2b）。高温抗折强度大约是在 800℃ 和 1200℃ 下相应得常温抗折强度的一半。除了传统浇注料 VB1，所有浇注料在 1200℃ 的高温抗折强度都为 10MPa，或者更高些。在整个温度范围内，常温耐压强度的目标最小值为 10MPa，除了细尖晶石浇注料 SF1 在 540℃ 预烧后，其他浇注料都达到了这一目标值。

所有不含氧化硅的浇注料都有高的抗热震性，在 950℃-空冷条件下，热震次数大于 30，见表 2b。在首次热震后有微小裂纹出现，后来没有增加，所以它没有破坏试样。含硅微粉的 VB2 的热震次数仅为 8。这是，高强浇注料的缺点表现的很明显，它显著降低了热震稳定性。

图7 是浇注料在 815℃ 预烧后的耐磨试验结果。所有板状刚玉基浇注料都达到了 ASTM C704 所要求的最大磨损为 4cm³。尖晶石基浇注料 SF1 和 SF2 的耐磨性较差，因为尖晶石比板状刚玉的硬度低。镁铝尖晶石的莫氏硬度为 8，板状刚玉中的刚玉（ α -Al₂O₃）的莫氏硬度为 9。尽管尖晶石的加入明显增加了氧化铝基浇注料的热态机械强度，尤其是温度高于 1600℃ 时^[26-27]。尖晶石骨料不应该被考虑用在中温条件下（800-1200℃），因为这时耐磨性是更重要的。

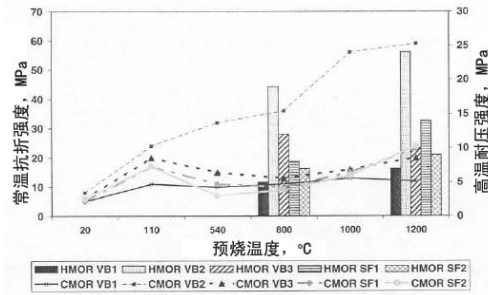


图 6 浇注料的常温（线）和高温（矩形条）抗折强度

表 2b 浇注料的第二部分数据

	VB1	VB2	VB3	SF1	SF2
常温耐压强度, MPa					
20 °C	31	42	33	27	27
110 °C	70	140	98	86	79
800 °C	70	208	108	76	64
1200 °C	82	300	103	134	129
常温抗折强度, MPa					
20 °C	5	8	6	5	6
110 °C	11	24	20	15	17
800 °C	11	36	13	19	9
1200 °C	12	59	20	23	24
高温抗折强度, MPa					
800 °C	5	19	12	8	7
1200 °C	7	24	10	14	9
抗热震性, 次					
	> 30	8	> 30	> 30	> 30
磨损					
ASTM C704 [cm ₃]	3.7	2.5	4.0	6.0	8.6

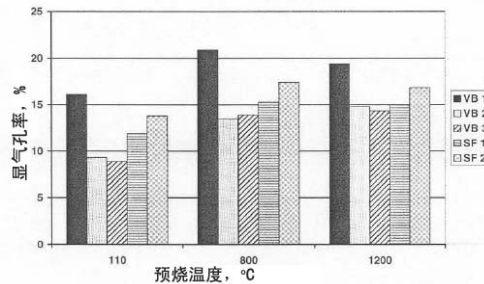


图 7 浇注料在 800°C 预烧后的耐磨性（根据 ASTM C704 测磨损量）

8 总结

使用氧化铝原材料，配制 800-1200°C 下的高墙低水泥浇注料是可能的，尽管这一温度范围不能给强烈的烧结反应提供足够的热量。以高性能氧化铝作为基质配方，板状刚玉和尖晶石基振动和自流低水泥浇注料有如下优点：

- (1) 与传统浇注料（水泥含量高）相比，需水量和显气孔率较低。
- (2) 与传统浇注料和含硅微粉的低水泥浇注料相比，有稳定的微孔率，即使在 1200°C 下煅烧孔径也明显小于 1μm。
- (3) 在整个温度范围内，耐压强度和抗折强度都足够高，能满足工业要求。
- (4) 氧化物组分容易受铝液或 H₂/CO 气体的还原。
- (5) 合成原材料骨料板状刚玉 T60/T-64（和尖晶石 AR90 和 AR 78）的金属铁含量低，造成抗 CO 侵蚀性高，参考文献也提到了这点。

- (6) 与含硅微粉的低水泥浇注料（缺点是硅微粉的非常高的烧结活性）相比，热震稳定性很高。
- (7) 板状刚玉基浇注料的高耐磨性能达到了 ASTM C704 的工业标准。

9 展望

本文仅描述了致密浇注料。但是铝业或石化工业对还原气氛下隔热材料的稳定性或隔热材料和铝液的低润湿性有特殊要求。已经开发了新型的合成微孔六铝酸钙隔热原材料（SLA-92），它在前面提到的条件下有高的应用潜能^[28-29]。它具有化学稳定性、低热导率和高热震稳定性^[30]。在某些应用条件下已经成功测试了，它可能是将来报道的焦点。

参考文献

参考文献

- [1] Meeting on refractories for the Aluminium industry of the Deutsche Keramische Gesellschaft, April 2001, cfi/Ber. DKG 78 (2001), No. 6, 30-31.
- [2] Houssa, C. E.: The heat is on – a review of the non-ferrous refractories market, *Industrial Minerals*, July 1999, 23-35.
- [3] Lecoq, S.; Schnabel, M.; Meunier, P.: New Monolithic Matrix for Modern Aluminium Furnace Linings and New Alloy Generation, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. III, 1621-1627.
- [4] Siljan, O. J. et al: Refractories for Molten Aluminium Contact Part I: Thermodynamics and kinetics, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. I, 531-550.
- [5] Lipinski, D.: Auskleidung von Öfen zum Schmelzen und Warmhalten von Aluminium und seinen Legierungen, 41. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1998, 67-70.
- [6] Siljan, O. J. et al.: Refractories for Molten Aluminium Contact Part II: Influence of pore size on aluminium penetration, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. I, 551-571.
- [7] Richter, T.; Vezza, T.; Allaire, C.; Afshar, S. I.: Castable with Improved Corrosion Resistance against Aluminium, 41. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1998, 86-90.
- [8] Gabis, V.; Exner, I.: Improvement of High Alumina Castables Resistance to Corrosion by Aluminium Alloys, UNITECR'99, Berlin, Germany, Proc. 380-383.
- [9] Strasser, H.; Schnabel, M.; Zitzen, P.: Monolithische Zustellung von Aggregaten in der Aluminiumindustrie, 41. International Colloquium on Refractories, Aachen 1997, 74-79.
- [10] 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.
- [11] Bartha, P.; Köhne, V.: Untersuchungen zur Carbonesintegration feuerfester Baustoffe, *Tonindustrie-Ztg.* 97 (1973), 244-247.
- [12] Schnabel, M.: Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse für den Einsatz unter CO- und Abriebbeanspruchung, 40. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1997, 185-189.
- [13] Wöhrmeyer, C.; Kreuels, N.; Parr, C.; Bier, T.: The Use of Calcium Aluminate Solutions in the Aluminium Industry, UNITECR'99, Berlin, Germany, Proc. 386-388.
- [14] Refractory Linings for Pressure Vessels and Piping, GP 19-03-02, Version 1, July 2001.
- [15] Muan, A.; Osborn, E. F.: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Publ. Company, Inc., 1965, 3
- [16] Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, 5. Auflage, Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, 1961, 79.
- [17] Oeters, F.: Metallurgie der Stahlherstellung, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1989, 79.
- [18] Kopanda, J. E.; MacZura, G.: Production Processes, Properties, and Applications of Calcium Aluminate Cements, *Alumina Science and Technology Handbook*, ed. by L. D. Hart, American Ceramic Society, 1990, 171-183.
- [19] Harders, F.; Kienow, S.: *Feuerfestkunde*, Springer Verlag, 1960, 81.
- [20] Madono, M.: Alumina Raw Materials for the Refractory Industry, CN-Refractories, Vol. 6 (1999), No. 3, 54-63.
- [21] Myhre, B.; Hundere, A.: On the influence of superfines in high alumina castables, 39. International Colloquium on Refractories, Aachen 1996, 184-188.
- [22] Buhr, A.; Laurich, J.O.: Synthetic alumina raw materials – key elements for innovative refractories, *MPT International* 3/2000, 62-73.
- [23] McConnell, R. W.; Fullington, F. A.: Responding to the Refractory Industry's Need for Fully Ground Matrix Aluminas, UNITECR'01, Cancun, Mexico, Proc. Vol. II, 768-780.
- [24] Kriechbaum, G. W.; Gnauck, V.; Laurich, J.; Stinnesen, I.; Routschka, G.; v/d Heijden, J.: The Matrix Advantage System, a New Approach to Low Moisture LC Selfleveling Alumina and Alumina Spinel Castables, Proc. 39. International Colloquium on Refractories, Aachen, 1996, 211-218.
- [25] Alcoa World Chemicals, Olof-Palme-Str. 37, 60439 Frankfurt/Main, Germany: Calcium Aluminate Cements, Cements Test Methods brochure GP/006/R00/1001.
- [26] Kriechbaum, G. W.; Gnauck, V.; Routschka, G.: The Influence of SiO₂ and Spinel on the Hot Properties of High Alumina Low Cement Castables, 37. International Colloquium on Refractories, Aachen, 1994, 150-159.
- [27] Buhr, A.: Refractories for Steel Secondary Metallurgy, CN-Refractories, Vol. 6 (1999), No. 3, 19-30.
- [28] Van Garsel, D.; Gnauck, V.; Kriechbaum, G.W.; Stinnesen, I.; Swansinger, T.G.; Routschka, G.: New Insulating Raw Material for High Temperature Applications, Proc. 41. International Colloquium on Refractories Aachen (1998), 122-128.
- [29] Van Garsel, D.; Buhr, A.; Gnauck, V.: Long Term High Temperature Stability of Microporous Calcium Hexaluminate Based Insulating Materials, Proc. UNITECR'99, Berlin, 18-33.
- [30] deWit, T.; Lorenz, W.; Pörzgen, D.; Buhr, A.: Innovative ceramic fibre free steel ladle preheaters at CORUS Steelworks IJmuiden, 44. International Colloquium on Refractories, Aachen, 2001, 108-112.