

# 高性能钢包耐火材料用镁铝尖晶石

Raymond P. Racher  
*Almatis Inc.*  
501 West Park Road  
Leetsdale, PA 15056, USA

Robert W. McConnell  
*Almatis Inc*  
4701 Alcoa Road  
Bauxite, AR 72011 USA

Andreas Buhr  
*Almatis GmbH,*  
Olof-Palme-Str. 37,  
D-60439 Frankfurt/Main  
Germany

## 摘要

优质钢的生产要求钢在钢包中进行更多的处理。这对钢包用耐火材料有显著的影响，例如需要透气砖等高性能功能耐火材料。增加出钢温度，较长的停留时间，侵蚀性更强的二次冶炼等操作的改变要求耐火材料衬更薄，寿命更长。这些综合因素重新唤起了对镁铝尖晶石研究的兴趣。

镁铝尖晶石已经作为各种类型用于炼钢用耐火材料很多年了。本文阐述了尖晶石的生产、理化性能和使用性能，也讨论了尖晶石应用的进展情况。

## 1 引言

本文讨论了镁铝尖晶石的结构、性能和应用，尤其描述了镁铝尖晶石在生产洁净钢用耐火材料上的优点。

镁铝尖晶石由于强的抗渣侵蚀性、优良的抗热震性和高温强度高特点，越来越多的被应用于炼钢用耐火材料。20世纪60年代中期最初生产的尖晶石耐火材料是通过氧化铝和镁砖中的方镁石的原位反应制备的，用于水泥窑的内衬。高质量的预合成尖晶石使得发展优质不定形耐火材料和耐火砖成为可能。

## 2 性能

### 2.1 结构

镁铝尖晶石是具有相同晶体结构的氧化物中的一种，这种晶体结构称为尖晶石结构。尖晶石组有二十多种氧化物，但只有很少数是常见的。尖晶石组的结构式是 $AB_2O_4$ ，这里A代表二价金属离子，例如镁、铁、镍、锰和/或锌，B代表三价金属离子，例如铝、铁、铬或锰。除非特别指明，本文的尖晶石表示 $MgAl_2O_4$ ，矿物尖晶石是二元系统 $MgO - Al_2O_3$ 的唯一化合物。

尖晶石族矿物的明显特征是，它是一种组分可被替代的固溶体，尖晶石组分中一种或两种都可以被这组矿物中的其他组分大量的代替，而且是在晶体结构不改变或晶格没有任何变形的情况下。镁离子和铝离子都可被较小尺寸的其他离子代替，保持电化学平衡。因此尖晶石族矿物有很多种固溶体。另外，随温度的增加， $MgAl_2O_4$  相区域增加，尤其是朝着氧化铝含量较高的方向增加。通过这个结构中金属离子和氧离子的空位保持电化学平衡。以后将讨论这一特征，它在尖晶石抗钢渣的侵蚀上起很重要的作用。

## 2.2 物理性能

镁铝尖晶石的熔点是 $2135^{\circ}C$ ，是熔点较高的耐火材料。表1是 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 和尖晶石相的体积密度、热膨胀系数和热导率的对比。这些相在热膨胀系数上的差别体现出尖晶石优异的抗热震性。 $MgO$ 和 $Al_2O_3$ 生成尖晶石时，密度下降，体积增加，这使我们想到了技术应用上，例如生产浇注料，在浇注料里， $MgO$ 和 $Al_2O_3$ 原位反应生产尖晶石。在下面的文章里，我们将更加详细的讨论这些效应和它们对使用性能的影响。

表 1 尖晶石， $MgO$ 和 $Al_2O_3$ 的热性能和物理性能<sup>[1]</sup>

|                                      | 尖晶石 $MgAl_2O_4$ | 方镁石 $MgO$ | 刚玉 $Al_2O_3$ |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|--------------|
| 体密 ( $g/cm^3$ )                      | 3.58            | 3.58      | 3.99         |
| 热导率( $W/m\cdot K$ )                  | 5.9             | 7.1       | 6.3          |
| 热膨胀系数<br>( $dL/L\cdot K\cdot 10^6$ ) | 7.6             | 13.5      | 8.8          |

### 3 制备

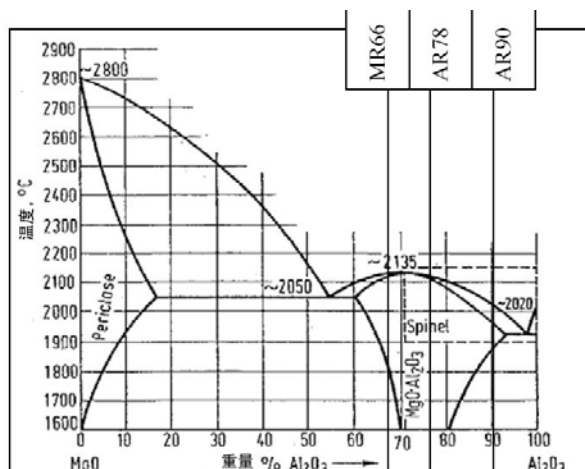
作为耐火材料原料的尖晶石的天然资源还没有发现，因此尖晶石必须通过合成来制备。尖晶石生产的两个主要途径是烧结和电熔。大多数耐火材料使用的尖晶石是由高纯合成氧化铝和化学级氧化镁来合成的。烧结尖晶石在竖窑中合成，电熔尖晶石在电弧炉中合成。因为从动力学上说形成固态尖晶石是非常困难的，所以要求原材料很细、反应活性大。烧结合成尖晶石的优点是它是一个连续的陶瓷过程，喂料速度可控，窑内温度分布均匀，可以生产出晶粒尺寸为30-80 $\mu\text{m}$  和气孔率较低(<3%)的非常匀质的产品。另一方面，电熔生产尖晶石是一个典型的批量生产过程。大的晶锭需要很长的冷却时间，导致倒出的晶锭在冷却过程中微观结构不均匀。外部的尖晶石冷却速度比内部的快，晶体尺寸比内部的小。杂质因熔点最低集中在晶锭中心。因此，匀质的电熔尖晶石材料只有通过已加工材料的仔细挑选才能获得。

使用高纯原材料的另一个优点，是所得材料的杂质含量很低 ( $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3 >99\%$ )，尤其是氧化硅含量，这样尖晶石的高温性能很好。矾土基尖晶石已经根据它的几种合成原料进行了评估。Moore et al<sup>[2]</sup>在实验室合成的矾土和水铝石基尖晶石与合成的氧化铝基尖晶石相比，表现出高的蠕变速率。这是由于矾土中杂质( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 碱金属)在骨料中形成较多的玻璃相。矾土基尖晶石没有合成氧化铝基尖晶石的性能好，所以它只能用在抗侵蚀性和高温强度要求不高的环境下。

### 4 产品类型

工业尖晶石产品以化学计量比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=28.2/71.8$ 作为分界点分为两类，见图1。富镁尖晶石MR66含有过量MgO，而富铝尖晶石AR78和AR90含有过量氧化铝。由于尖晶石相区在高达1900 $^{\circ}\text{C}$ 下，含90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的尖晶石相可以生产，并通过快速冷却保持。在较低温度下，例如炼钢过程的1600 $^{\circ}\text{C}$ ，AR90的高铝含量变得不稳定，形成了尖晶石和游离刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的混合物。AR78尖晶石相在1600 $^{\circ}\text{C}$ 保持稳定。对于富镁尖晶石，尖晶石相固溶体更少了，因此MR66含有微量的方镁石 ( $\text{MgO}$ )。

图 1 氧化镁-氧化铝相图<sup>[3]</sup>和典型尖晶石性能（安迈）



|                               | MR 66       | AR 78       | AR 90       |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| MgO含量(典型值, %)                 | 32.0 – 33.5 | 22.0 – 23.0 | 9.0 – 10.0  |
| 体积比重(典型值, g/cm <sup>3</sup> ) | 3.26 – 3.29 | 3.25 – 3.29 | 3.38 – 3.42 |
| 显气孔率(典型值, %)                  | 1.2 - 2.0   | 1.5 - 2.0   | 1.5 - 2.5   |

#### 4.1 富镁尖晶石(MR)

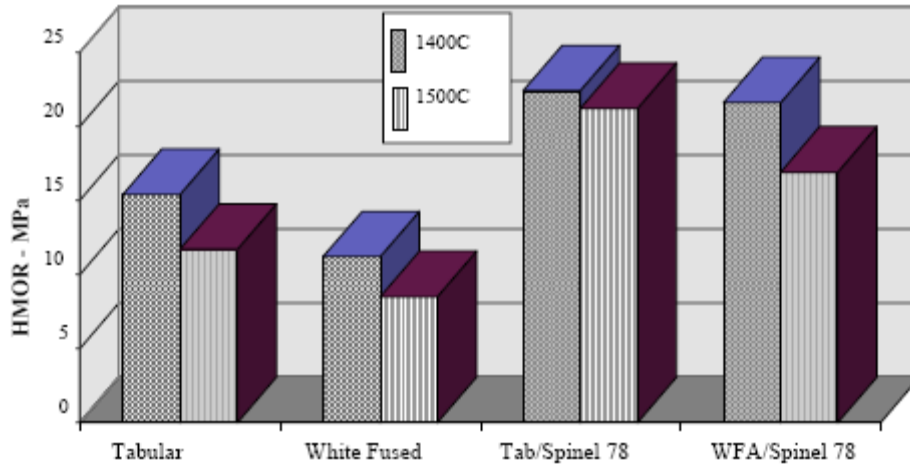
微量的方镁石可以调控富镁尖晶石的性能和应用。因为MR66不含游离氧化铝，所以当MR66被加入到镁砖中不会进一步形成尖晶石，不会出现不希望的体积膨胀。镁砖中加入MR66，例如水泥窑用镁砖，会明显提高镁砖的抗热震性(TSR)，在世界各地它取代了铬矿的加入，解决了含铬耐火材料的有害问题。因为尖晶石比方镁石的热膨胀系数小，这导致了微裂纹的产生，阻碍了裂纹的扩展，所以提高了TSR。

由于MR66中的微量的MgO的存在，使得富镁尖晶石不能用于含水系统（例如浇注料）。因为方镁石的水化会生成水镁石(Mg(OH)<sub>2</sub>)，它的体积改变会导致浇注件中裂纹的产生。富镁尖晶石用于水泥窑，尤其是在灰圈和烧成区部位。

#### 4.2 富铝尖晶石

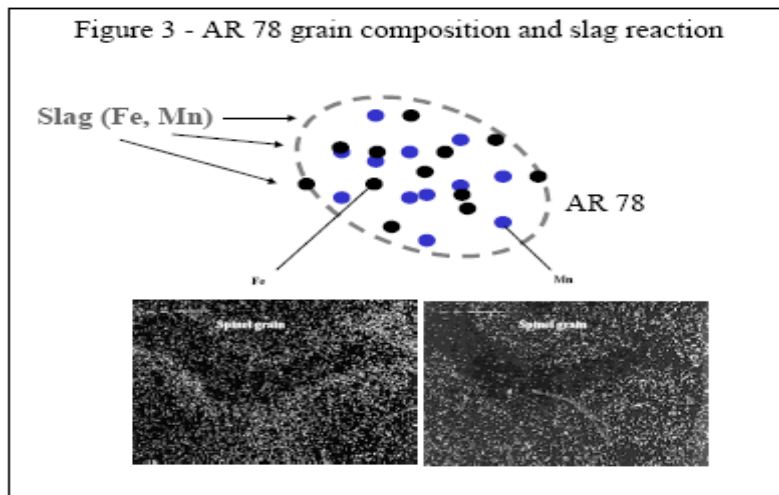
富铝尖晶石在尖晶石中的比例最大，因为它被用作炼钢用耐火材料的组分。主要利用它的两个性能：热性能（例如高温强度和抗热震性的提高）和对炼钢渣的抗侵蚀性。高铝浇注料中加入高纯富铝尖晶石可以明显提高高温强度，如图2所示。

图2 含尖晶石的高铝浇注料的高温抗折强度



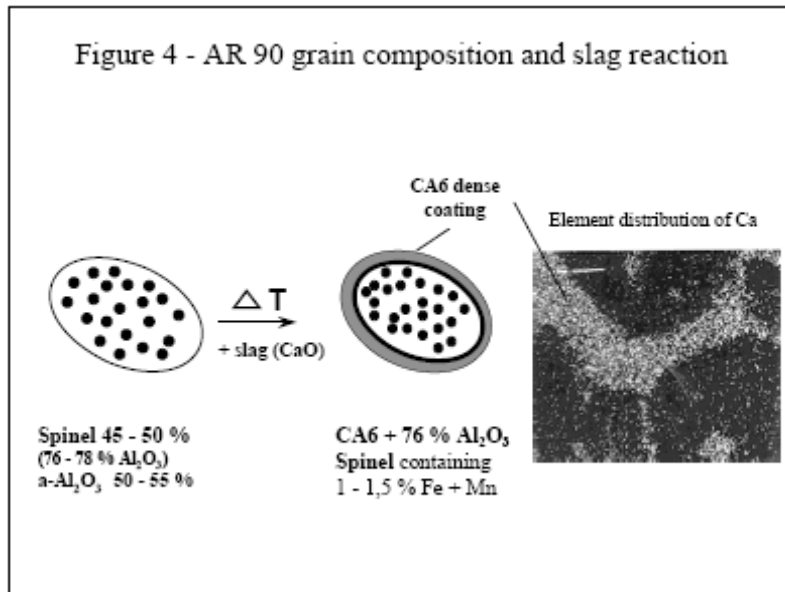
通常使用的材料中尖晶石的质量分数为15%-30%，相应于MgO的质量分数为4%-10%。Franken等人<sup>[4]</sup>报道了关于烧结尖晶石耐火材料应用的最新进展，例如在钢包上的应用，高硅(1.0% SiO<sub>2</sub>)尖晶石砖的寿命比低硅(<0.1% SiO<sub>2</sub>)尖晶石砖的寿命缩短了60%。这表明，材料的高性能只能寄希望于高纯的合成原材料。

图3 AR78晶粒组成和抗渣侵蚀反应



富铝尖晶石的抗渣性是最重要的一个性能，也是炼钢用耐火材料使用尖晶石的首要原因。对于富铝尖晶石，例如 AR78和AR90，氧化铝含量分别为78%和90%，渗透渣的低熔点和低黏度组分如MnO和FeO复合进入尖晶石的晶体结构(或者在晶格空位，或者置换MgO) (图3)。因为渣中FeO和MnO减少，渣黏度增加，渣的渗透和侵蚀趋势就减弱。

图4 AR90 晶粒组成和抗渣侵蚀反应



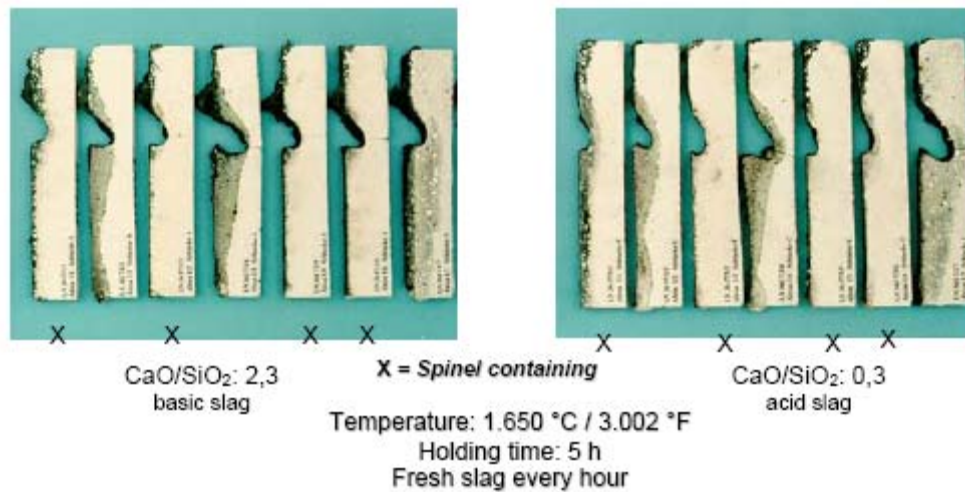
对于超富铝尖晶石，例如AR90，富铝尖晶石固溶体在炼钢温度下变得不稳定，氧化铝从尖晶石中释放，见图4。氧化铝和渣中的CaO反应形成晶间相，六铝酸钙(CA<sub>6</sub>)。CA<sub>6</sub>熔点高(熔点为1875°C)，另外该反应还引起体积膨胀，导致了耐火材料表面气孔率的降低，减少了渣渗透的趋势。

使用碱度(C/S)为2.3和0.3的渣，在感应炉中，于1600°C下进行抗渣试验。浇注含尖晶石和不含尖晶石的耐火材料，放置在感应炉的内衬上。试验完成后，选择试样条观察渣渗透和渣侵蚀情况。结果如图5所示。可以看出，在苛刻的渣侵蚀条件下，含尖晶石耐火材料表现出超好的性能。加入尖晶石的试样在金属/渣界面上，渣渗透和渣侵蚀明显减少了。

耐火材料抗渣侵蚀性的优化，与所加入尖晶石的粒度和类型非常相关。AR78尖晶石细粉最有效的促进了抗渣侵蚀性，也改善了热性能，例如高温强

度。它使我们注意到加入具有相似质量百分数的尖晶石粗颗粒不能把性能提高到同一等级上。因此，细度为45 $\mu\text{m}$ 和20 $\mu\text{m}$ 的AR78产品使人们最为关注。如果AR90尖晶石代替配方中的板状刚玉粗颗粒，不能进一步提高性能。长期的市场经验已经证实了AR78细粉和AR90粗颗粒对氧化铝浇注料非常有益。

图5 抗渣侵蚀测试-感应炉



Itose et al<sup>[5]</sup> 作了相似的报道，向氧化铝-尖晶石浇注料中加入尖晶石细粉提高抗渣侵蚀性和渗透性。他们比较了含有20%的尖晶石细粉的尖晶石浇注料，观察到抗渣侵蚀性和渗透性降低了约40-50%。

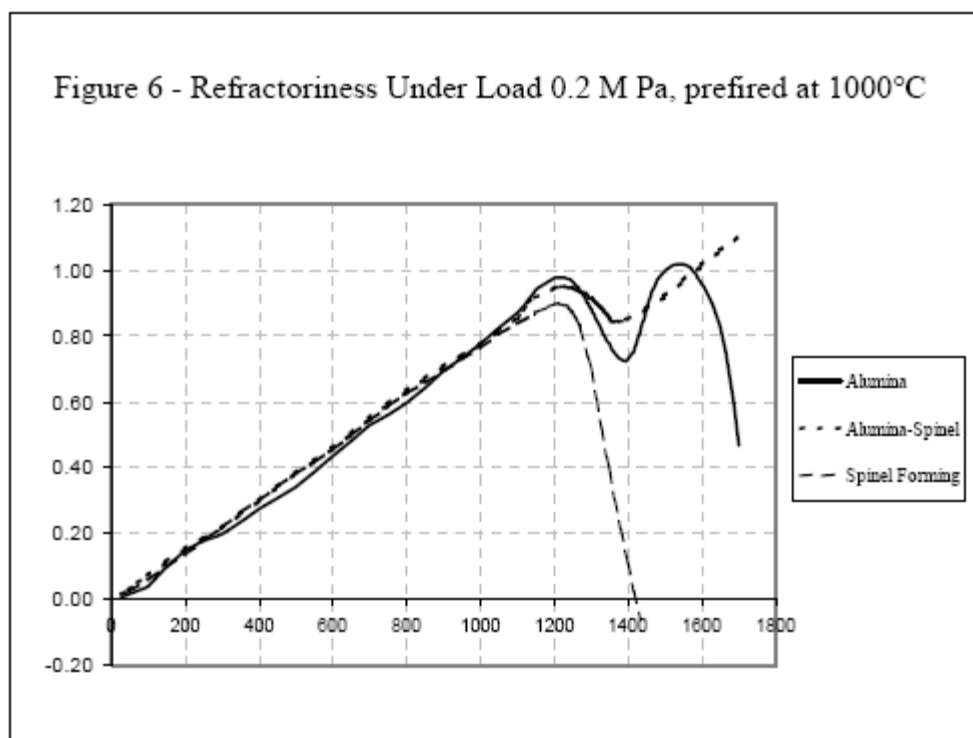
#### 4.3 预合成尖晶石和原位生产尖晶石的对比

可能是为了降低成本有些浇注料中加入原位尖晶石。然而，这个方案有很大的缺点。氧化镁和氧化铝反应生成尖晶石会引起很大的体积膨胀。理论上，基于相应的密度计算，体积膨胀将是13%。然而，实际上，这个膨胀大约为5%，对于在不产生裂纹情况下调节显微结构还是太大了。硅灰的加入常被用于促进液相烧结，产生一些局部变形来抵消体积膨胀。然而残余玻璃相对热态强度有很大的影响，见表2。

表2 预合成尖晶石和原位生成尖晶石对热机械性能的影响(RUL是0.2 MPa下的荷重软化温度)

|                                | Self-flow LCC<br>Tabular alumina | Self-flow LCC<br>Alumina-spinel | Self-flow ULCC<br>Spinel forming |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| <b>Chemistry (wt %)</b>        |                                  |                                 |                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 98                               | 93                              | 92                               |
| MgO                            |                                  | 5                               | 6.4                              |
| SiO <sub>2</sub>               | <0.05                            | <0.05                           | 0.5                              |
| CaO                            | 1.5                              | 1.5                             | 0.7                              |
| Mixing water [%]               | 5.0                              | 5.3                             | 5.0                              |
| HMoR @ 1500C<br>(MPa)          | 17                               | 23                              | 2                                |
| <b>RUL</b>                     |                                  |                                 |                                  |
| Max Def (Dmax) (%)             | 1.02                             | 1.10                            | 1.24                             |
| T @ Dmax (C)                   | 1540                             | 1700                            | 1250                             |
| T 0.5% (C)                     | 1690                             | >1700                           | 1360                             |
| T 2% (C)                       | >1700                            | >1700                           | 1655                             |

图6 可以看出，尖晶石的加入和硅灰的使用对热机性能的明显的影。



对于钢包包壁，尖晶石原位生成浇注料表现出优异的性能。原位反应生成尖晶石引起的体积膨胀被认为有益于表面的致密化。加入的氧化硅形成的液相增加了浇注料的韧性，这有益于钢包在加料和出料过程中避免钢包壁产生裂纹。一般来说，因为钢包包壁比钢包底受到的侵蚀少，尖晶石原位生成浇注料的较低的热态强度就不存在太大的问题。然而，较差的出钢经验和/或较大范围的搅拌会明显增加对包壁的侵蚀，氧化硅含量较高的尖晶石原位生成浇注料将表现出较高的侵蚀速率。

对于预制件，尖晶石原位反应的配方不可取，因为氧化镁的水化将导致严重的后果。而且，许多预制件用于高侵蚀区域，例如冲击区、透气砖和座砖。尖晶石原位反应配方较低的抗侵蚀性能会减少寿命和增加操作成本。

## 5 应用

尖晶石的加入显著增加了氧化铝耐火材料的性能，降低了炉衬的成本。尖晶石主要应用在钢包衬，冲击板，透气砖，座砖，水口，档渣堰，喷枪和滑板。其他所涉及到的尖晶石的应用是玻璃用耐火材料。然而，在这里化学计量耐火材料是首选的。

为了解释高纯合成原材料和尖晶石耐火材料的性价比，以下面的模型钢包整体包底的成本计算来作为示例，下表并未指明是哪一个钢厂。这些数据是基于对浇注料（包括衬体的工艺服务）典型市场价格的估计。基于对几种耐火材料使用性能的经验<sup>[6]</sup>，评估了不同概念的衬体寿命。与天然原材料相比，尽管高纯合成材料的价格高，但他们的优异性能使得炉衬寿命更高，也减少了吨钢消耗耐火材料的成本，如表3所示。这个模型计算没有包括因为高寿命而减少的维护费用。尽管尖晶石耐火材料的价格较高，但它优异的性能弥补了这一缺点，甚至获得了更有利的比成本。

表3 200 t钢包整体包底使用5 t高铝浇注料的模型成本计算

| Castable material                         | Bauxite | Brown Fused Alumina | Tabular Alumina | Tabular Alumina + Spinel |
|---|---------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| Castable price [%]                        | 100     | 140                 | 187             | 200                      |
| Lining life [heats]                       | 45      | 65                  | 90              | 120                      |
| Steel produced [t]                        | 9,000   | 13,000              | 18,000          | 24,000                   |
| Specific refractory costs per t steel [%] | 100     | 95                  | 93              | 74                       |

## 6 新材料

自从20世纪90年到中期以来，对使用泵射和湿式喷射对耐火浇注料进行施工的研究非常多。这些技术依赖于耐火材料制造者的能力，看他是否能配制出一种浇注料，这种浇注料能抵抗当它通过细软管（直径75-100mm）时活塞式泵的高剪切速率。这些浇注料的绝大部分都是利用硅微粉降低剪切力的特殊优点，使浇注料可以被泵送，而没有展现出胀性流动行为，胀性流动行为会使材料在软管中变为固态。由于氧化硅和其他可泵送组分的存在可以大大的降低高温强度，因此进行了许多尝试，试图开发出这种无胀性流动行为的高纯浇注料。高纯细粉基质材料的试验研究产生了新型活性氧化铝-尖晶石产品E-SY PUMP 2000。这种新产品被用于替代高纯氧化铝-尖晶石耐火材料的细组分，使浇注料具有低的抵抗剪切应力作用，可以被泵送。这将在后面的文章中讨论。

## 7 结论

高品质预合成镁铝尖晶石在各种应用中提高了耐火材料的性能。富镁尖晶石基本用于镁质浇注料，大量用于水泥窑。自从高纯富铝烧结尖晶石在20世纪90年代兴起以来，尤其是不定形耐火材料，变得日益重要了。不管是炼钢应用上的抗渣侵蚀性能，还是热机械性能的显著提高，都引起了耐火材料成本有效解决。尖晶石以细粉形式加入表现出最好的效果。最近的发展目标大多集中于研制低胀性流动行为可泵送氧化铝-尖晶石浇注料，不需要加入任何硅灰，具有高纯尖晶石耐火材料的所有优点。

新的施工技术的发展如泵送和湿式喷射，以及新开发的活性氧化铝-尖晶石产品，可以降低高纯铝基材料的胀性。