

中华人民共和国黑色冶金行业标准

《铬刚玉砖》编制说明书

《铬刚玉砖》标准编制组

二〇一二年四月

《铬刚玉砖》编制说明书

1、任务来源

根据“工业和信息化部办公厅文件”(工信厅科[2011]134号)和全国耐标委(耐标委密字[2011]10号)通知要求,2012年应完成制定铬刚玉砖行业标准。起草单位为中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司和中钢集团洛阳耐火材料有限公司,并成立了“铬刚玉砖”标准编制组。编制组成员查阅了国外同类产品的相关标准、性能指标和国内其他行业同类产品相关标准的制定情况,深入使用厂家调研铬刚玉产品的使用工况及应用情况。分析铬刚玉砖的损毁机理及对铬刚玉砖的技术指标要求,为确定合理的铬刚玉产品理化指标提供依据。调研了国内主要生产商目前的生产现状及产品质量控制情况,并对收集的铬刚玉耐火砖性能、生产厂家和使用厂家进行汇总、分析,初步制定出所遵循的检验方法及产品质量(包括理化性能、尺寸公差及外观)标准。

2、铬刚玉砖的概述与标准制定意义

2.1 铬刚玉砖的概述和定义

铬刚玉砖指砖中的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 30\%$,余量为 Al_2O_3 或少量 ZrO_2 ,主晶相为刚玉相的耐火制品。铬刚玉砖一般以铝铬料(铝铬烧结料、铝铬电熔料)为主体,通过添加铬绿,氧化铝微粉和电熔白刚玉为主要原料;或在此基础上引入少量 ZrO_2 ,从而明显改善其抗热震性能,并经过高温烧成获取。铬刚玉砖具有抗热震性优、常温耐压强度高、高温强度高、耐火度高、高温体积稳定性好、较好的抗侵蚀性和优良的耐磨性等特点。同时由于 Cr_2O_3 含量相对较低,能够完全与 Al_2O_3 形成铝铬固溶体,形成特定的晶体结构,固化了铬离子,很大程度上抑制了 Cr^{3+} 向 Cr^{6+} 的转化,因此铬刚玉砖不易产生有害物质 Cr^{6+} ,因而不会对环境造成危害。

铬刚玉砖用作水煤浆加压气化炉背衬、硬质炭黑反应炉内衬、渣油气化炉工作衬、步进梁式加热炉和大型卧式硫磺回收炉工作衬、矿物棉和保温棉熔化池窑的玻璃液接触部位及上部加热空间等侵蚀较严重的区域要求,以适应这些部位对所选用材料的高性能要求和越来越长的使用寿命要求。在高温工业领域,特别是对抗侵蚀性,耐磨性和耐高温性能有着特殊要求的操作条件下,尤其是对抗热震要求较高的工艺条件下,铬刚玉砖显示出优异的使用效果和较长的使用寿命。

中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司于90年代初开始对铬刚玉砖及铬刚玉浇

注料进行了深入细致的研究、试制、生产工作，1995年首次用于渭南化肥厂德士古水煤浆加压气化炉气化炉背衬，取得了优良的使用效果，使用寿命长达10年之久。随着硬质炭黑反应炉的兴起，中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司开始了硬质炭黑反应炉用超高温和抗剥落铬刚玉制品研究工作，并在宁波德泰化学有限公司获得了成功，显著延长了工作衬使用寿命。中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司为河北涿州荣安成套设备有限公司提供了矿渣熔化炉的内衬材料，内衬材料为氧化铬含量为30wt%的铬刚玉制品，经组装预摆，尺寸完全符合要求，该批氧化铬含量为30wt%的铬刚玉制品作为炉衬使用至今，矿渣熔化炉运行状况正常，使用效果理想。目前国内水煤浆加压气化炉背衬、硬质炭黑反应炉内衬、矿物棉和保温棉熔化池窑的玻璃液接触部位铬刚玉砖已全部国产化，产品在国外也享有较高声誉。

2.2 铬刚玉砖标准制定的意义

国内生产铬刚玉砖具有一定规模和市场的厂家约十余家，据了解主要分布在河南、山东、江苏，其中河南占9家，市场主要用作水煤浆气化炉背衬和炭黑反应炉内衬。2010年我国铬刚玉砖的产量达6000~6500吨，2011年突破了7000吨，2012年将达到了7200多吨。

我国铬刚玉砖行业这几年虽然取得了很大的成绩，铬刚玉生产技术已成熟，铬刚玉砖已得到了推广应用。而在几十年的发展过程中，国内尚未建立铬刚玉耐火制品的国家标准或行业标准的质量标准体系，多年来一直沿用生产厂家各自提出的“企业”标准。这些“标准”有自讨方便，各执其事之嫌。其科学性、可控性、权威性和公信度较差，技术法度较弱。最终导致铬刚玉耐火砖产品市场技术标准不一、产品质量不稳定出现了很多问题，也吃了很多的亏。只有制订出完善的、切实可行的行业标准，才能为我国铬刚玉砖行业的健康发展打下坚实的基础。

铬刚玉耐火砖产品标准化是高温窑炉技术的一项基础性工作，是实行科学管理、规范市场，确保高温窑炉寿命和安全运行，促进技术进步的重要手段。制定铬刚玉耐火砖产品标准、规范铬刚玉耐火砖检验方法，更好的为生产单位、用户和窑炉设计工作者服务已是当务之急，具有重要的意义。

3 铬刚玉砖标准主要内容

Cr_2O_3 俗名铬绿，为深绿色结晶粉末，其化学性质稳定、耐酸碱，硬度高，熔点高达2265~2350℃，广泛用于耐火材料和陶瓷行业。刚玉为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶矿物，熔

点为 2050℃，由于 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 同为三方晶系，因此能够形成完全置换型结构。在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 体系中，高温条件下氧化铬与氧化铝反应生成连续固溶体，称之为铬刚玉砖，其最低温度点为 2050℃，因而具有优异的高温性能，同时莫氏硬度高，具有优良的高温耐磨性能，是一种不可或缺的耐火材料。在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 体系中随着 Cr_2O_3 含量增加，其抗高温蠕变性能和抗渣侵蚀性能明显增加，但其抗热震性能有所下降。

氧化锆(ZrO_2)熔点 2670℃，有三种晶型：单斜 $\text{ZrO}_2(\text{m-ZrO}_2, \text{Monoclinic zirconia})$ 、四方 $\text{ZrO}_2(\text{t-ZrO}_2, \text{Tetragonal zirconia})$ 和立方 $\text{ZrO}_2(\text{c-ZrO}_2, \text{Cubic zirconia})$ 。在不同加热条件下，单斜晶相稳定在 1170℃以下，四方晶相稳定在 1170~2370℃之间，立方晶相稳定在 2370~2680℃之间。且单斜氧化锆在加热和冷却过程中产生相变，伴随有 7%-9%左右的体积效应。通过单斜氧化锆形式引入到铬刚玉砖中，其体积变化可在砖烧结体内产生一定量的显微裂纹，这种显微裂纹在材料受到热应力作用时，能起到吸收裂纹扩展能量的作用，抑制了裂纹的扩展，提高了铬刚玉砖的抗热震性能，且其它高温性能不受影响。

铬刚玉砖指砖中的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ ，余量为 Al_2O_3 或少量 ZrO_2 ，主晶相为刚玉相的耐火制品。在使用过程中需经受高温、化学侵蚀、熔液渣、周期性冷热交替等作用损坏严重，有时还受到冷态物质的直接冲击，受到苛刻热冲击作用。因此其分类及理化指标设置应满足上述要求，具体标准内容如下。

3.1 分类及牌号设置

铬刚玉砖分为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ 两个系列， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 内引入一定数量的锆英砂、或红柱石或莫来石等，可以形成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ ，该系列产品具有良好的抗热震性能和抗渣性能，但其高温抗折强度远低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 系列，其结合相除了铝铬固溶体外，还有一定数量的莫来石相，且其化学成分和相组成远比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 复杂。

根据文献资料信息，国外有成熟的该类产物，通过称为“铝铬砖”，能够反映其化学成分，但不能充分体现其相组成，因此拟名为“铬刚玉砖”可能更加合适。国外生产厂家有北美耐材公司、法国沙瓦公司和奥地利 RHI 等，其中北美耐材公司已形成系列化产品，其铬含量从 5%到 45%的产品均有报道。由于国内水煤气加压气化炉所用整套装备(包括耐材)最早从国外引进，故目前我国水煤气加压气化炉所用的铬刚玉砖背衬的技术合同指标也是以国外公司的产品技术指标做参考，相关设计院也是以此

作为相应的设计指标予以采用。

在我国现行有效耐火材料标准目录中，收录与含氧化铬砖的行业标准有“YB/T 5011-1997(2005) 镁铬砖”和“JC/T 497-1992(96) 建材工业窑炉用直接结合镁铬砖”。这两项标准所设计的镁铬砖与铬刚玉砖差异大，基本不具备参考价值。

本标准中的铬刚玉砖，是指砖中的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ ，余量为 Al_2O_3 或少量 ZrO_2 ，主晶相为刚玉相的耐火制品，可以用作煤浆加压气化炉背衬、硬质炭黑反应炉内衬、渣油气化炉工作衬、步进梁式加热炉和大型卧式硫磺回收炉工作衬、矿物棉和保温棉熔化池窑的玻璃液接触部位。由于铬刚玉砖的种类较多，根据其应用于耐火材料的类别差异以及使用领域、使用环境和使用寿命要求的不同，对其要求的种类、质量等级也不一样。因此本次编制的标准，将铬刚玉砖按照砖中氧化铬含量差异，分成四类，再按砖中是否含有 ZrO_2 可以分成 7 个牌号：GGZ-5，GGZ-12，GGZ-12R，GGZ-20，GGZ-20R，GGZ-30，GGZ-30R。牌号中 G、G、Z、R 分别是氧化铬、刚玉、砖、热震稳定性的汉语拼音首字母，阿拉伯数字为氧化铬的质量分数。

3.2 化学和物理项目的确定及说明

国内部分厂家的订货指标见表 1。

表 1 国内部分厂家的订货指标

技术指标	陕西奥维乾元 化工有限公司	宁波万华聚氨 酯有限公司	大化集团有限责 任公司合成氨厂	内蒙古天润化肥股 份有限公司	重庆万盛煤 化有限公司
Cr_2O_3 , % \geq	12	12	12	12	12
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ \geq	93	93	93	95	93
Fe_2O_3 , % \leq	0.3		0.5	0.3	
SiO_2 , % \leq			0.5	0.5	
显气孔率, % \leq	18	18	17	18	19
体积密度, g/cm^3 \geq	3.2	3.25	3.3	3.35	3.30
常温耐压值, MPa, \geq	100	120	120	100	120
高温抗折强度 (1400℃×0.5h), MPa, \geq		10	10		
平均线膨胀系数 (1500℃), \leq	8.6×10^{-6}			9×10^{-6}	
抗热震性能(1100℃, 水冷), 次		6			
导热系数(热线 法)(检验温度), \leq	4.0 (1000℃)	4.2 (1200℃)	3.9 (1000℃)	4.0 (1000℃)	4.0 (1000℃)

压蠕变 (0.2MPa, 1500 °C×24h), ≤					0.4
---------------------------------	--	--	--	--	-----

表 2 国内部分厂家的订货指标

技 术 指 标	中国石油化工股份有限 公司镇海炼化分公司	武汉科盛源 有限公司	河北涿州设 备有限公司	酒钢集团翼城钢 铁有限责任公司
Cr ₂ O ₃ , % ≥	12	5	29	5
Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ ≥	95	89	95	95
Fe ₂ O ₃ , % ≤	0.5		0.5	0.5
SiO ₂ , % ≤		9	0.5	0.5
显气孔率, % ≤		14.5	14	18
体积密度, g/cm ³ ≥	3.25	3.10	3.5	3.15
常温耐压值, MPa, ≥	100	145	120	120
平均线膨胀系数 (1500°C), ≤		9×10 ⁻⁶		
抗热震性能(1100°C, 水冷), 次, ≥	6	27		
导热系数(热线 法)(检验温度), ≤		3.05 (1000°C)		
荷重软化温度, °C, ≥	1700	1700	1700	
加热永久线变化 (1500°C×3h), %		0.0	0.0	

国内生产厂家的产品指标见表 3 和表 4

表 3 铬刚玉砖的产品指标

技 术 指 标	A 厂	B 厂	C 厂	D 厂
Cr ₂ O ₃ , % ≥	12	10	20	5
Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ ≥	95	93	93	93
Fe ₂ O ₃ , % ≤	0.3	0.5	0.5	0.3
SiO ₂ , % ≤	0.3	0.5	0.5	0.5
显气孔率, % ≤	18	19	17	18
体积密度, g/cm ³ ≥	3.25	3.20	3.4	3.15
常温耐压值, MPa, ≥	120	100	120	100
高温抗折强度 (1400°C×0.5h), MPa, ≥	15	10		
平均线膨胀系数 (1500°C), ≤	9×10 ⁻⁶	9×10 ⁻⁶		
抗热震性能(1100°C,	6		6	10

水冷), 次				
导热系数 (热线法) (检验温度), ≤	4.1 (1000℃)		4.1 (1000℃)	4.0 (1000℃)
压蠕变 (0.2MPa, 1500℃×24h), ≤	0.4			

表 4 铬刚玉砖的产品指标

技术指标	A 厂	B 厂	C 厂	D 厂
Cr ₂ O ₃ , % ≥	5	12	12	25
Cr ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ ≥	90	93	93	93
Fe ₂ O ₃ , % ≤	0.5	0.5	0.5	0.3
SiO ₂ , % ≤	9	0.5	2.5	0.5
ZrO ₂ , %		3-7	4-8	3-7
显气孔率, % ≤	15	17	17	18
体积密度, g/cm ³ ≥	3.1	3.25	3.25	3.45
常温耐压值, MPa, ≥	120	100	120	100
抗热震性能 (1100℃, 水冷), 次	30	30	30	30
导热系数 (热线法) (检验温度), ≤	3.5 (1000℃)		3.6 (1000℃)	4.0 (1000℃)
压蠕变 (0.2MPa, 1500℃×24h), %, ≤		0.4		

3.2.1 化学项目的确定

与所有耐火砖一样, 任何一类铬刚玉砖的物相组成、特定性质以及如何从本质上改变材料的某些特定性质, 都首先取决于其化学组成。化学组成, 尤其是氧化铬含量对耐火材料的高温性质和抗侵蚀性能起决定性作用, 此氧化铬来源于铝铬电熔料或烧结料, 或者为优质铝铬渣, 而非铬矿, 因此选取测量 Fe₂O₃ 作为必检项目, 达到限制使用铬矿的作用。作为上述分类及牌号设置都是以氧化铬的化学成分为基础。确定化学成分也就确定了产品的档次与基本性能。由于作为铬刚玉砖主要补充组分为刚玉相, 因此选择 Al₂O₃ 作为必检项目。对于抗热震性能优良的铬刚玉砖, 其主要改善热震作用来源于 ZrO₂, 选取 ZrO₂ 作为含有 R 牌号的铬刚玉砖的必检项目, 而不含有 ZrO₂ 可不必检验。用户可根据使用要求的不同而选用相应牌号, 以达到最佳使用效果。同时也能使有限的氧化铬资源得到充分的利用, 也为设计、使用部门提供了较宽的选择范围。

3.2.2 物理项目的确定

3.2.2.1 体积密度

体积密度是评定耐火材料质量的一项重要技术指标。就铬刚玉砖而言，体积密度越大，则氧化铬含量越高，抗侵蚀性能越强。对于同一牌号，随着体积密度的增大，其各项技术指标可以得到不同程度的改善。

3.2.2.2 显气孔率

显气孔率是评定耐火材料质量的一项重要技术指标。就铬刚玉砖而言，显气孔率越小，则铬刚玉砖烧结状况越好，抗渗透性越好，同时抗侵蚀性能越优。对于同一材质，随着显气孔率的降低，其各项技术指标可以得到不同程度的改善。确定了体积密度和显气孔率指标，并作为产品出厂的必检项目。

3.2.2.3 常温耐压值

常温耐压值是耐火材料的一项力学性能，是其组织结构、显微结构的参数。显微结构的形成受耐火材料制备过程中各种工艺因素的制约，如原料质量特征和种类、配料比、颗粒级配间的结合、成型方法、烧结温度和烧成气氛等。常温耐压值是检验生产工艺流程状况，评定其力学性能的可靠方法。与其相对应的是抗侵蚀性能和承重性能。如果常温耐压值不够，铬刚玉砖组织结构不致密，显微结构比较疏松，其抗侵蚀性能也势必下降。根据表 1、2 国内外用户对铬刚玉砖的技术要求及表 3、4 中国内生产厂家的产品指标，确定了铬刚玉砖各牌号常温耐压强度，并作为产品出厂的必检项目。

3.2.2.4 导热系数

导热系数是表征耐火材料热导特性的一个物理指标，耐火材料的导热系数对于高温热工设备的设计是不可或缺的重要数据。耐火材料导热系数的大小也直接影响砖抗热震稳定性。耐火材料的导热能力与其化学矿物组成，组织结构以及温度有密切关系。材料的化学组分越复杂，杂质含量越多，添加成分形成的固溶体越多，其导热系数下降越明显。因此也并不希望铬刚玉砖的导热系数越小越好，毕竟在某些条件，其只是作为一个过渡背衬层。

耐火砖导热系数试验方法分为热线法和水流量平板法，同时热线法又分为十字热线法和平行热线法。其中十字热线法适用于测量温度不大于 1250℃、导热系数小于 1.5 W/(m·K)和热扩散不大于 10^{-6} m²/s，而平行热线法适用于测量温度不大于 1250℃、导热系数小于 25 W/(m·K)。根据测量数据累计分析，选取热线法中的平行热线法测量

铬刚玉砖，同时由于测量过程中的氧化铬挥发问题，允许一定的测量误差存在。导热系数是材料本征性能，体积密度及气孔率对其影响很小，所以导热系数无需作为产品的必检项目，仅为设计单位提供参考。因检测条件限制本标准中确定了 1000℃时的导热系数。

3.2.2.5 抗热震性能

抗热震稳定性是指耐火砖抵抗温度急剧变化的性能。由于受其它工艺条件限制，窑炉需要检查和维修，在使用过程中存在较多次的加热、冷却过程，使铬刚玉砖因热胀冷缩产生温度应力，导致铬刚玉砖开裂、破碎和崩溃，同时这种破坏作用也限制了砖和窑炉的加热和冷却速度。因而，抗热震性能是铬刚玉砖的一项重要指标，应加以考察，尤其对铬刚玉砖的抗热震性能有明确要求的使用厂家，更应该加以选择和考察。耐火砖抗热震性试验方法(水急冷法)规定：在规定的试验温度和水冷介质条件下，一定形状和尺寸的试样，在经受急冷急热的温度突变后，通过测量其受热端面破损程度来确定耐火砖的抗热震性。铬刚玉砖分为含 ZrO_2 与否，不含 ZrO_2 的铬刚玉砖选取 DIN 51068 标准，而含有 ZrO_2 的铬刚玉砖建议采用耐火制品抗热震性试验方法(水急冷法)(YB/T 376.1-1995)。其差异在于 YB/T 376.1-1995 标准规定试样在水槽中急剧冷却 3 分钟后立即取出，在空气中放置时间不小于 5 分钟，进行下一次试验。而 DIN 标准规定试验在水槽中急剧冷却 3 分钟后立即取出，在干燥箱中 110℃干燥 30 分钟后，进行下一次试验。

3.2.2.6 其他物理性能

根据水煤浆加压气化炉背衬砖的实际使用经验，除上述指标外，还设置热膨胀系数指标，提供给相关设计单位作为设计膨胀缝参考依据。对于耐磨型铬刚玉砖则增加耐磨性指标以供使用厂家参考。

通过综合比较各生产厂家的产品指标和用户要求，同时考虑到铬刚玉砖的使用工况条件，以保证正常使用周期为最终目的，提出铬刚玉砖标准的理化指标。见附件中表 1、不仅考虑到在水煤浆加压气化炉上使用，也考虑到在玻璃熔窑上的使用状况以及在硬质炭黑反应炉上的使用情况。为设计、使用部门提供的可选择范围较宽。

3.3 铬刚玉砖的外观尺寸及允许偏差

本标准规定了产品的尺寸允许偏差及外观要求。根据铬刚玉耐火砖尺寸不同，对制品的尺寸偏差、扭曲、缺角长度、缺棱长度、裂纹长度和宽度以及熔洞直径也作了

相应规定，与目前市场上的多数耐火制品要求基本相当，符合当前材料普通制备水平，可满足国内用户及国外用户的要求（国外用户在制品尺寸要求上更理性，公差范围比国内宽，实际操作性强），详细内容见附件的表 2。

3.4 材料验收标准的说明

铬刚玉耐火砖验收检验项目为化学成分、显气孔率、体积密度、常温耐压强度。

4 标准的属性

根据我国标准性质的划分，建议本标准为推荐性标准。

5 标准技术水平

国内、外目前均没有完整的铬刚玉砖标准。本标准集研究设计、生产、使用优势，综合国内铬刚玉砖生产、使用以及产品检测水平，对铬刚玉砖进行合理的分类并提出相应技术指标。可方便、完整地为用户提供参考和使用，选择范围较宽。该标准填补国内空白，达到国际先进水平。