

中华人民共和国黑色冶金行业标准

# 《刚玉砖》编制说明书

(送审稿)

《刚玉砖》标准编制组

二〇一二年七月

# 《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）和全国耐火材料标准化委员会（耐标委密字[2011]10号）文件通知要求，2012年12月前由中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司负责完成刚玉砖行业标准起草制定工作。按文件要求，成立了《刚玉砖》行业标准编制组，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，深入使用厂家调研刚玉产品的使用工况及应用情况。分析其损毁机理及对刚玉砖的技术指标要求，为确定合理的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，对收集的刚玉耐火制品的性能、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）的标准。

## 2、刚玉砖的概述与标准制定意义

### 2.1 刚玉砖的概述和定义

刚玉耐火制品一般指制品中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 95%以上，主晶相为刚玉的耐火材料。工业氧化铝是松散的结晶粉末，呈多孔疏松状结构，不利于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体彼此接触，因而不利于烧结，要经过煅烧或者电熔再结晶，使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  变成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （刚玉），使其烧结及致密化，方能生产出致密型刚玉砖。刚玉耐火砖是以烧结或电熔刚玉、煅烧  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉为主要原料生产的产品。氧化铝属中性氧化物材料，对酸、碱、盐材料都有很好的抗侵蚀性。它具有耐高温、硬度大、强度高、化学稳定性高，抗氧化、耐腐蚀、电绝缘、气密性好等优良性能，适于在氧化、还原、保护气氛和真空条件下使用。随着现代科学技术的发展，应用范围越来越大，刚玉制品主要应用于石化工业的气化炉、炭黑反应炉、造气炉、氨分解炉、二段转化炉、硫磺回收炉、高温钨钼感应炉、超高温窑炉、高温窑具及特种行业的气氛保护加热炉等。

20世纪70年代末，我国中石油新疆乌鲁木齐石化总厂引进第一台德士古渣油气化炉。中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司于80年代初开始对与乌石化设备配套的美国诺顿公司、圣戈班生产的气化炉用刚玉砖进行了剖析，并进行了深入细致的研究、试制、生产等工作，1986年首次在乌石化化肥厂德士古气化

炉进行试用，使用寿命达到美国诺顿公司的 199B 刚玉砖的水平，而后陆续在宁夏化肥厂、镇海炼化厂等石化部各厂气化炉、造气炉推广使用，均取得了优良的使用效果，至 20 世纪 90 年代初期全部替代进口刚玉砖。目前国内气化炉、造气炉、硫磺回收炉、高温窑炉、高温气氛炉等窑炉用刚玉砖已全部国产化，产品在国内外也享有较高声誉。

## 2.2 刚玉砖标准制定的意义

国内生产刚玉砖具有一定规模和市场的厂家约十家左右，主要分布在河南、山东、江苏一代，产品应用范围主要是石化行业的气化炉、造气炉、硫磺回收炉和特殊行业的气氛保护炉、高温窑炉等。据不完全统计，目前我国刚玉砖的产量可达 5000~6000 吨。

经历了数十年的发展过程，迄今该项技术已成熟推广应用。而在几十年的发展过程中，国内尚未建立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。最终导致刚玉耐火砖产品市场技术标准不一、产品质量不稳定，在推广应用中也吃了很多的亏，带来了不必要的麻烦。只有制订出完善的、切实可行的行业标准，才能为我国刚玉耐火制品健康发展打下坚实的基础。

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。制定刚玉耐火砖产品标准、规范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、刚玉砖标准主要内容

由于使用领域原因，刚玉耐火砖是一种形状复杂的特殊耐火制品。在使用过程中经受高温、高压、荷重、热气流冲刷、化学侵蚀、渣化、气氛、周期性冷热交替等作用，环境条件恶劣。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

据查阅的信息资料了解到，刚玉砖在国外通常称“高铝耐火砖”，对刚玉砖报道较多的主要是美国诺顿公司、法国圣戈班集团、日本大阪公司等，我国进口

一些高温设备中的衬里材料主要来自这些公司。目前我国石化行业气化炉、反应炉及特殊行业高温窑炉的选材也是以他们的产品技术指标做参照标准。

我国现行有效耐火材料标准目录中，收录与刚玉砖相关的行业标准有“YB/T4129-2005 塑性相复合刚玉砖”和“YB/T4134-2005 微孔刚玉砖”。其中塑性相复合刚玉砖是指含有一定塑性相的、以刚玉和非氧化物为主成分的复合耐火制品，化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$  和金属  $\text{Si}$ ，主要用于高炉炉缸和炉底内衬；微孔刚玉砖是以高铝矾土为原料，显气孔的平均不大于  $0.5\mu\text{m}$ ，且小于  $1\mu\text{m}$  孔容积率不低于 70% 的刚玉砖，用于高炉陶瓷杯、铁口、渣口等，与本标准所述的刚玉耐火制品属不同应用领域、不同档次的材料。

本标准中的刚玉砖是以煅烧或电熔刚玉、烧结氧化铝为主要原料生产的，杂质含量少，属于高纯度、耐高温材料，适用于石油化工气化炉、反应炉、造气炉、硫磺回收炉及其它高温工业窑炉、气氛炉、炭黑反应炉等工作衬里材料。因此在分类及牌号设置上以化学成分为基础，兼顾不同行业、不同用途进行分类。

传统上将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 90% 以上的耐火材料定义为刚玉耐火材料，但根据我们查阅收集的资料和用户的沟通，通常将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 90% 的耐火材料在履行合同时归属为刚玉莫来石制品，因此在刚玉砖分类及牌号设置时不再考虑  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 90% 的制品。

按主要成分及理化指标将刚玉砖分为 GYZ-99、GYZ-98 和 GYZ-95 三个牌号。牌号中 G、Y、Z 分别为刚、玉、砖三个字汉语拼音首字母，阿拉伯数字 99、98、95 分别表示三个牌号砖中氧化铝的质量分数。

### 3.2 化学、物理项目的确定及说明

表 1 所示为国内外用户或设计单位要求的技术指标。表 2 所示为国内生产厂家的产品指标。表 3 所示为国外部分生产制造商的产品指标。

表 1 国内外部分用户或设计单位要求的技术指标

项目	乌石化公司	齐鲁分公司	大庆石化公司	A 窑炉公司	B 窑炉公司	某钢铁集团	庆华煤化公司	派力固	中外炉	设计院 1	设计院 2	HG/T20683-2005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≥	99	98	99	98	99.4	99.2	99	99	99.0	95	98	98
SiO <sub>2</sub> , % ≤	0.2	0.5	0.3	0.8	0.15	0.5	0.2	0.2	—	—	0.5	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≤	0.15	0.5	0.15	0.5	0.10	0.1	0.15	0.2	0.1	0.4	0.5	0.7
CaO, % ≤	0.2	0.2						—	—			
MgO, % ≤		0.2						—	—			
TiO <sub>2</sub> , % ≤		0.4						—	—			
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O, % ≤		0.8	0.5	0.5	0.2	0.5		—	—	—	0.5	0.6
显气孔率, % ≤		20	18	21	17			20	18	20	21	21
体积密度, g/cm <sup>3</sup> ≥		3.0~3.2	3.1	3.0	3.25		3.14~3.16	3.0	3.3	3.0	3.0	3.0
常温耐压强度, MPa ≥		90	80	80	110	30	70	70	88.2	80	80	58.8
荷重软化开始温度, °C (0.2MPa, 0.6%), ≥		1700	1700	1700			1750	—	≥1700		1700	1700
加热永久线变化, % (1600°C×3h), ≤			1.0	0.2	0~+0.1		0.1	—	0.0		0.2	0.5
热震稳定性, 次 ≥ (1100°C、水冷)				6		6 (1000°C、空冷)		10	—		6	6
热膨胀率 1000°C, %									0.8			
备注												手工成型或振动成型制品, 显气孔率≤26%, 常温耐压强度≥39.2MPa

表2 国内生产厂家的产品指标

技术指标	A 公司			B 公司			C 公司		D 公司	E 公司	F 公司
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≥	99	98	95	99	98	95	99	95	98.5	98	94.5
SiO <sub>2</sub> , % ≤	0.2	/	/	/	/	/	0.2	4	0.5	/	4.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≤	0.15	/	/	/	/	/	0.2	0.3	0.2	0.4	0.21
体积密度, g/cm <sup>3</sup> ≥	3.15	3.15	3.1	3.2	3.15	3.15	3.2	3.0	3.1	3.2	2.9
显气孔率, % ≤	19	19	20	18	19	19	19	20	20	19	22
常温耐压强度 MPa ≥	80	80	80	70	70	80	100	100	50	80	70
荷重软化温度, °C 0.2 MPa, 0.6%, ≥	1700	1700	1700	1700	/	/	1700	1700	1700	1700	1700
重烧线变化率, % 1600°C×3h	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2	/	/	+0.2	±0.2	+0.1

表 3 国外部分生产制造商的产品指标

项目	美国 (诺顿) 199B	圣戈班 AL-100	日本大阪 CX-AWP	荷兰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≥	99.5	99.5	98.8	94.39
SiO <sub>2</sub> , % ≤	0.13	0.1	0.28	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % ≤	0.022	0.1	0.10	0.15
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O, % ≤		—		—
显气孔率, % ≤	18	16	18	—
体积密度, g/cm <sup>3</sup> ≥	3.23	3.32	3.25	3.19
常温耐压强度, MPa ≥	115.4	105	78.6	154
荷重软化开始温度, °C (0.2MPa, 0.6%)	>1700		>1700	>1700
加热永久线变化, % (1600°C × 3h)		0.1		-0.2
热震稳定性, 次 ≥ (1100°C、水冷)			20 (1000°C、空冷)	100
热导率 1000°C, w/mk		3.8		4.15

### 3.2.1 化学项目的确定

化学组成是耐火材料的基本特性, 对材料的高温性质起着决定性作用。特别是牌号 BGZ-99 刚玉砖主要用于气化炉及高温气氛保护炉, 炉内大多是以 H<sub>2</sub> 或 CO 的还原气氛。据有关资料报道, 在还原气氛 1150~1200°C 时, 砖中的杂质 SiO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应, 生成气态 SiO 而挥发, 800~900°C 时 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应生成金属 Fe, 均导致炉衬材料结构疏松而被破坏; BGZ-98 刚玉砖主要用于高温窑炉或部分反应炉, 对砖的化学组成及外观要求严格, 因此标准中对牌号 BGZ-99、BGZ-98 中的 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 做出了规定。通过比较各生产厂家的产品指标和不同行业用户的要求, 同时考虑到刚玉耐火砖的使用工况, 以保证正常使用为最终目的, 同时参考化学工业部行业标准 HG/T20683-2005 中的有关规定, 提出刚玉耐火砖产品标准技术指标, 并确定化学成分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为产品出厂的必检项目。不仅考虑有特殊气氛和压力要求的行业使用, 也考虑了常态下高温窑炉的使用。在制定的标准中, 表 1 所确定各牌号刚玉砖的理化指标与当前实际产品相符合, 可作为检验当前产品的主要依据。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。体积密度越大，则制品致密性越好，相应的耐压强度越高，就气化炉、炭黑反应炉而言，体积密度大，则抗气流冲刷性能越好，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。就刚玉砖而言，显气孔率越小，则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。但各项指标又是相互关联、互相制约的，综合考虑，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 常温耐压强度**

常温耐压强度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。显微结构的形成受材料制备过程中各种工艺因素的制约，如原料特征、配料比、颗粒和级配间的结合、成型方法和烧结状态等。常温耐压强度的高低直接反映材料常温下的结构强度，是检验生产工艺流程状况，评定其力学性能的可靠方法。与其相对应的是抗冲刷性能和承重性能。如果常温耐压值不够，刚玉砖组织结构不致密，显微结构比较疏松，其抗冲刷性能、抗侵蚀性能也势必下降，刚玉砖将无法承受窑炉自身的重力、炉衬的结构应力及气流的冲刷等而开裂、变形、损坏。本标准中的刚玉制品纯度高杂质含量少，主晶相几乎为刚玉，属自结合固相烧结产品，现有生产技术装备很难达到完全烧结。根据表 1 中国内外用户对刚玉砖的技术要求及表 2 中国内生产厂家的产品指标，确定了刚玉砖各牌号常温耐压强度，并作为产品出厂的必检项目。对于特殊形状的制品，需采用手工振动成型或其它成型方式生产的，常温耐压强度数值供需双方协商。

#### **3.2.2.4 加热永久线变化**

加热永久线变化是材料在高温下长期使用外形体积保持稳定不发生变化的性能。它可以衡量制品在烧成过程中的烧结程度，特别是对有一定压力的气化炉和高温窑炉更是评价制品质量的一项重要指标。1600℃的加热永久线变化最普遍采用，本标准确定为-0.2~+0.2%。根据国内各生产厂家的生产装备现状（烧成温度均在 1600℃以上）及绝大部分用户的使用工况，该项指标可视用户需求进行检测，无需作为必检项目。

### 3.2.2.5 荷重软化温度

荷重软化温度是耐火材料在一定重负荷和热负荷的共同作用下达到某一特定压缩变形时的温度，是表征耐火材料抵抗重负荷和高温热负荷共同作用而保持稳定的能力。荷重软化温度在一定程度上表明制品在与其使用情况相仿条件下的结构强度。耐火材料荷重软化温度主要取决于制品的化学矿物组成，其次与材料的烧成温度、组织结构、密实度有关。对于本标准中的刚玉砖杂质含量很低，荷重软化开始温度均为 $>1700^{\circ}\text{C}$ ，无需作为产品的必检项目。

### 3.2.2.6 其他物理性能

导热系数是材料本征性能，与材料化学矿物组成和组织结构有关，体积密度及气孔率对其影响很小。热震稳定性是指耐火制品抵抗温度急剧变化的性能。影响热震稳定性指标主因是制品的物理性质如热膨胀性、导热系数等，其次也与制品的显微结构、颗粒组成和形状尺寸等有关。所以导热系数、抗热震稳定性可作为参考指标，在实际工作中设计单位及使用厂家可视具体情况应加以选择、考察。

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，提出刚玉砖标准的理化指标（见“刚玉砖行业标准”送审稿中表 1）。不仅考虑到在石化行业反应炉上使用，也考虑到在其它高温行业反应炉、气氛炉等高温窑炉上的使用状况以及在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 刚玉砖的外观尺寸及允许偏差说明

本标准规定了产品的尺寸允许偏差及外观要求。根据刚玉砖尺寸不同，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）。

对于异型、特型等形状极复杂的、不宜或不能直接压制成型的产品，采用手工振动成型或浇注成型，外观尺寸及允许偏差参照本标准或供需双方协商确定。

## 3.4 材料验收标准的说明

刚玉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，若制品取样不能满足国家标准取样要求时，供需双方可视具体情况参照取样要求协

商确定。

#### **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刚玉砖产品标准。本标准集研究设计、生产、使用优势，综合国内刚玉砖生产、使用以及产品检测水平，对刚玉砖产品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。