

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 11 月 17 日 (17.11.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/237727 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/10 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/091728

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 9 日 (09.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110507564.4 2021 年 5 月 10 日 (10.05.2021) CN

(71) 申请人: 淄博市鲁中耐火材料有限公司(ZIBO CITY LUZHONG REFRACTORIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省淄博市淄川区罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。北京科技大学(THE UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。淄博郎丰高温材料有限公司(ZIBO LANGFENG HIGH TEMPERATURE MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省淄博市淄川区罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。

(72) 发明人: 陈俊红(CHEN, Junhong); 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。封吉圣(FENG, Jisheng); 中国山东省淄博市淄川区罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。贾元平(JIA, Yuanping); 中国山东省淄博市淄川区

罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。李斌(LI, Bin); 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。朱波(ZHU, Bo); 中国山东省淄博市淄川区罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。李广奇(LI, Guangqi); 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。郭玉涛(GUO, Yutao); 中国山东省淄博市淄川区罗村镇聂村, Shandong 255138 (CN)。

(74) 代理人: 北京唐颂永信知识产权代理有限公司(BEIJING TANGSONG IP FIRM); 中国北京市海淀区大柳树路 17 号富海国际港 1602 室, Beijing 100081 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: CORROSION-RESISTANT REFRACTORY MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 耐蚀损性耐火材料、制备方法及其应用

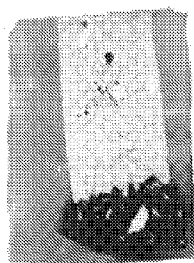


图 1A

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a corrosion-resistant refractory material, a preparation method therefor, and the use thereof. In the corrosion-resistant refractory material, a material phase of the refractory material comprises corundum, and one or more material phases selected from CA6, C2M2A14, CM2A8 and ZrO₂. The refractory material has a low amount of a high-temperature liquid phase, a uniform pore structure, and good thermal shock stability; can be widely used in steel-making production lines and also in the refractory linings of rotary kilns, and has good erosion resistance and low thermal conductivity; and the performance thereof is obviously superior to that of many existing refractory materials such as silicon carbide-mullite bricks and magnesia-alumina spinel bricks.

(57) 摘要: 本发明公开了一种耐蚀损性耐火材料、制备方法及其应用。所述的耐蚀损性耐火材料, 所述耐火材料的物相包括刚玉和选自CA6、C2M2A14、CM2A8和ZrO₂中的一种或两种以上的物相。所述的耐火材料的高温液相量少、气孔结构均匀、热震稳定性能好, 可广泛应用于炼钢生产线上, 还可以广泛应用于回转窑的耐火衬体, 抗侵蚀性能好、导热率低, 性能明显优于现有硅莫砖、镁铝尖晶石砖等诸多耐火材料。



WO 2022/237727 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

耐蚀损性耐火材料、制备方法及其应用

5 技术领域

本发明涉及耐火材料技术领域，尤其涉及一种高耐蚀耐火材料、制备方法及其应用。

背景技术

10 铁水经转炉吹炼后由于存在较多的氧，钢水必须经过精炼工序，即主要是脱氧、脱硫和去除非金属夹杂等；这个过程一般需要较高的温度和较高的熔渣碱度。精炼过程中耐火材料的损毁是非常严重的，这主要缘于高温和高碱度炉渣。

15 温度高，导致熔渣对耐火材料熔蚀的速率很快，因此用于精炼钢包的工作衬一般都是比较好的耐火材料，原料的纯度较高、耐侵蚀性较好，像目前应用的刚玉-尖晶石浇注料、刚玉-MgO-SiO₂ 浇注料等的主要原料是刚玉。

20 精炼渣的碱度一般都较高、粘度较小，这主要是着眼于脱硫及改变夹杂物属性等，但这也导致熔渣在耐火材料中的渗透较深，而渗透就意味着耐火材料变质和蚀损。因变质层与原砖层的膨胀系数、高温性能等的差异较大，使耐火材料出现剥落损毁，这对耐火材料是非常致命的损毁方式。

25 耐火材料不同于陶瓷，耐火材料应用中一般都有较大的温度变化，承受着较大的热应力，因此，为避免耐火材料在使用中应力炸裂和破损，耐火材料中都需要保留一定的气孔率来缓冲膨胀的应力，像刚玉-尖晶石浇注料中就保留 15~19%的气孔率；这些气孔在缓冲膨胀应力的同时也为低粘度熔渣的渗入提供了便利条件，导致了渗透和剥落损毁。对于现有的耐火材料制备技术和研究理念来讲，保留一定的气孔是必须的，其根本原因是避免耐火材料的应力损伤和保障热震稳定性能。

因此，用于钢包的耐火材料需要满足三点：耐侵蚀、抗渗透和抗热震稳定性能，而热震稳定性能和抗渗透性、耐侵蚀性又是相互矛盾的。

30 目前工业化应用的第一大类钢包工作衬材料为镁碳砖和铝镁碳砖，其思路是基于耐侵蚀性好的镁砂、刚玉等，通过添加石墨制备而成的。由于石墨

的低润湿性，阻止熔渣和钢水向耐火材料中渗透，同时，基于石墨的高导热性，降低耐火材料内部的温度梯度，改善因温度骤变导致的热应力，提高耐火材料的热震稳定性能。但石墨类材料在使用中存在向钢中增碳问题，尤其在冶炼超低碳钢时更明显，另外，石墨的氧化也导致该类材料损毁加快，因为石墨氧化即相当于增加了气孔。精炼钢包耐火材料无碳化是很重要的发展方向。

刚玉-尖晶石或刚玉-MgO-SiO₂ 体系浇注料是目前工业化应用的无碳耐火材料，骨料为板状刚玉、尖晶石颗粒，细粉为板状刚玉、尖晶石、活性氧化铝微粉及纯铝酸盐水泥等，该类浇注料的原料都是高纯度、高耐蚀性原料，但集合在一起构建的耐火材料却存在热震稳定性能和抗渗透性、耐侵蚀性之间的矛盾。

对无碳耐火材料，热震稳定性能的改善通常是通过保留一定的气孔率来实现的，但气孔的存在将导致抗渗透性降低。抗侵蚀性通过原料高纯化、高耐蚀化来实现，但这又带来了难以烧结的难题和如何解决抗渗透性问题。抗渗透性则主要通过提升耐火材料的烧结性和致密性来改善。为实现致密性，除通过调整颗粒级配外，就是借助烧结过程实现致密化，而烧结通常要借助液相来实现。

由于耐火材料为大颗粒和细粉的集合体，颗粒间的致密化需要较大的作用力，而液相的表面张力和固溶驱动力是很有限的，因此，借助液相烧结可能改变局部形貌，却改变不了整体结构，也无法有效阻止熔渣渗透，除非有大量液相存在，而这对于钢水精炼这样的高温 and 苛刻条件是不可行的；另外，较多液相的存在也导致材料的热震稳定性能大幅度下降，因此，热震稳定性能和抗渗透性、耐侵蚀性间的矛盾一直未能解决。

六铝酸钙的结构式为 CaO·6Al₂O₃ (简写 CA6)，熔点为 1875°C，理论密度为 3.79g/cm³；该材料的特点是：(1) 在低氧分压下的稳定性好；(2) 六铝酸钙为片层状堆叠结构，晶体生长各向异性，在 C 轴向的生长速率较慢，很难烧结；(3) CA6 在与熔渣反应时，生成 CA2 (CaO·2Al₂O₃ 的简写)、CA (CaO·Al₂O₃ 的简写) 等，在炼钢温度下 CA2 为固态、CA 为液相，则固液混合相封堵气孔，抑制熔渣渗透。

抑制熔渣渗透的性能很适合用在与熔体接触部位的耐火材料，但是片层状结构和各向生长异性造成该材料的烧结性很差、致密化困难，也因此很难

制备出体积密度大于 3.0 g/cm^3 以上的原料和体积密度大于 2.90 g/cm^3 以上的六铝酸钙质耐火材料。没有致密化的 CA6 原料，就不可能有高体密的 CA6 质耐火材料。

5 目前，为实现六铝酸钙原料的致密化，大都采用添加 SiO_2 、 TiO_2 等外加剂，进而在高温下出现液相，促进其致密化烧结的。如陈肇友、柴俊兰，六铝酸钙材料及其在铝工业炉中的应用（陈肇友等，六铝酸钙材料及其在铝工业炉中的应用[J].耐火材料，2011，45（2）：122~125.）谈到博耐特（六铝酸钙的商品名）的理化性能，其中化学成分 SiO_2 为 0.9%。又如“一种致密六铝酸钙耐火熟料的制备方法”（CN110171980A）、“一种致密六铝酸钙耐火熟料及其制备方法”（CN105585314A），分别以 TiO_2 、 MnO 作为烧结剂，但这种方法无法通过控制镜面层原子的堆叠来实现致密化，而仅仅是借助液相拉近彼此晶粒间的距离，但这种致密化是有限的。而且采用加入烧结助剂提高致密度的方法，都是以牺牲材料的高温性能为代价的，将大幅度降低材料的高温性能（尽管加入量小于 1%，但是高温下却产生数倍的液相量）。

15 基于添加烧结助剂的六铝酸钙原料的耐火材料除具有该原料所具有的缺陷外，还存在显气孔率较高（该材料显气孔率，最高为 35%）、耐侵蚀性较差等问题。六铝酸钙质耐火材料在气孔率较高、外加烧结助剂加入量较高情况下的损毁速率将是很快的。

20 鉴于 $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3$ 都是基于 CA6 结构单元与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 C 轴向堆叠而成，其性质类似于 CA6。为便于叙述，下面仅以 CA6 来概括，并将 $\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3$ 统一简写为 CMA。另外，将 CA6 和 CMA 统一称为六铝酸钙系物相。

25 因此，基于六铝酸钙化学成分上优势的前提下，如何大幅度提升材料的致密度和结构均匀性，减少钢水及熔渣的渗入，减少变质层和损毁层，提高使用寿命，如何提升六铝酸钙材料的纯度、增强抗熔渣侵蚀性能，提高使用寿命，针对精炼钢包包衬耐火材料和冶炼铝液等容器耐火材料都是非常关键的。

30 通过上述分析，现有技术存在的问题及缺陷为：（1）为兼顾热震稳定性和抗熔渣渗透性的平衡，耐火材料必须保留较高的气孔率，由此将导致熔渣向耐火材料中渗透较深，变质层较厚，继而发生蚀损和剥落损毁；（2）为保障耐侵蚀性，原料大都采用高纯度，但很难烧结，而为实现坯体烧结和致密

化，必须要引入烧结助剂来降低熔点、增加液相，如此又降低了材料的耐熔渣侵蚀性；(3) 采用添加烧结助剂来促进烧结和致密化，仅仅是改变局部微结构，整体结构不会有太大的改变，材料尽管有所致密化但结构均匀性较差；

- (4) 目前还没有规模化生产的致密 CA6 耐火原料，尽管有少量致密 CA6 原料生产，但该原料中含有 SiO₂ 等烧结助剂；(5) 较多助烧结液相的存在将导致材料热震稳定性能大幅度下降；(6) 热震稳定性能和抗渗透性、耐侵蚀性之间的矛盾仍未解决。

- 解决以上问题及缺陷的难度为：(1) 现有的耐火材料研制理念决定了，不论是浇注料，还是耐火砖，其气孔分布是不均匀的；为了缓解温度变化导致的应力损伤，必须有较大量的气孔率来对冲气孔分布的不均匀，由此导致熔渣渗透不可避免且很难控制；(2) 为增强抗熔渣侵蚀性，只能提高原料纯度，而高纯原料仅靠质点扩散是很难达到烧结的，强度也没法得到保障；(3) 高纯耐火材料体系仅能通过添加烧结助剂，以液相实现烧结、获得强度，但低熔点液相的出现导致耐侵蚀降低；(4) CA6 材料由于自身结构特点导致其很难烧结，添加烧结助剂尽管可以实现致密化，但高温性能降低、耐熔渣侵蚀性下降很大、抗热震稳定性下降；(5) 现有的耐火材料研制理念决定了，基于颗粒最紧密堆积、借助液相的表面张力是很难达到较高致密度的。

- 解决以上问题及缺陷的意义为：基于高纯度、高耐蚀损性原料，在不添加任何烧结助剂、不生成低熔点液相、不依赖液相烧结的情况下，制得高纯度、耐侵蚀性的耐火材料，能够充分发挥高纯原料耐侵蚀性上的优势；构建出组织结构均匀的耐火材料，不但从整体上解决了耐火材料的结构应力，而且解决了抗熔渣渗透性能，实现了抗渗透性和抗热震稳定性能的协调统一；如此不但充分发挥高纯原料耐侵蚀性好的优势，而且兼顾了热震稳定性能和抗熔渣渗透性的矛盾，也解决了苛刻的精炼条件对钢包工作衬耐火材料的损毁过快问题，经济效益和社会经济效益非常显著。

发明内容

为了解决上述问题，本发明提供了一种高耐蚀损性耐火材料、其制备方法及其应用。

本发明所述的高耐蚀损性耐火材料，在制备过程中无需加入任何烧结助剂，采用热压烧结工艺，可制备出纯度高、耐侵蚀性好、抗熔渣渗透且具有较高热震稳定性的耐火材料制品。

本发明具体技术方案如下：

5 1. 一种耐蚀损性耐火材料，所述耐火材料的物相包括刚玉和选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相。

2. 根据项 1 所述的耐火材料，其中，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，刚玉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相之和 $\geq 90\%$ ；

10 优选的，刚玉物相为 26.5-89.5%，优选为 32-89.5%，进一步优选为 32.0-88.0%；

CA6+C2M2A14+CM2A8 物相总量之和为 5.25-66.5%，优选为 5.25-62.0%，进一步优选 6.0-62.0%；以及

ZrO_2 物相为 0-35%，优选为 0-30%。

15 3. 根据项 1 或 2 所述的耐火材料，其中，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，促烧结的杂质组分含量 $\leq 1.5\%$ ，优选 $\leq 1.0\%$ 。

4. 根据项 1-3 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料的化学成分包括 Al_2O_3 、CaO、MgO 和 ZrO_2 ，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 为 59.5-98.99%，优选为 64.57-98.99%；所述 CaO 为 0.30-5.58%，
20 优选为 0.35-5.58%，进一步优选为 0.30-5.20% 或 0.35-5.20%；所述 MgO 为 0-5.58% 以及所述 ZrO_2 为 0-35%。

5. 根据项 1-4 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料的体积密度为 $2.90-3.65g/cm^3$ ，优选为 $2.95-3.45g/cm^3$ ，进一步优选为 $2.95-3.30g/cm^3$ 。

6. 根据项 1-5 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料通过包含
25 下述步骤的方法制备得到：

将颗粒料和细粉混合得到混合料，将所述混合料进行热压烧结得到。

7. 根据项 6 所述的耐火材料，其中，所述颗粒料与所述细粉的质量比例为 30-65:35-70。

8. 根据项 6 或 7 所述的耐火材料，其中，所述颗粒料包括刚玉颗粒料和
30 混合颗粒料，优选的，以在颗粒料中所占的质量百分比计，所述刚玉颗粒料为 65-100%，所述混合颗粒料为 0-35%；

优选的,所述混合颗粒料选自 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种以上;

优选的,所述刚玉颗粒料选自板状刚玉颗粒料、烧结刚玉颗粒料、白刚玉颗粒料、致密刚玉颗粒和亚白刚玉颗粒料中的一种或两种以上。

- 5 9. 根据项 6-8 中任一项所述的耐火材料,其中,所述细粉包括 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉和含 ZrO_2 的细粉,优选的,以在细粉中所占的质量百分比计,所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉为 50-100%,所述含 ZrO_2 的细粉为 0-50%;

- 10 优选的,所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉包括含 Al_2O_3 的细粉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 MgO-CaO 系细粉中的一种或两种以上的细粉;

优选的,所述 MgO-CaO 系细粉为含 MgO 的细粉和/或含 CaO 的细粉;

优选的,所述含 Al_2O_3 的细粉选自活性 α - Al_2O_3 粉、 γ - Al_2O_3 粉、 ρ - Al_2O_3 粉、氢氧化铝、工业氧化铝、白刚玉粉、烧结刚玉粉和板状刚玉粉中的一种或两种以上的细粉;

- 15 优选的,所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁、轻烧氧化镁、水镁石、氢氧化镁、氯化镁、高纯氧化镁和电熔氧化镁中的一种或两种以上的细粉;

优选的,所述含 CaO 的细粉选自生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CA6、C2M2A14 和 CM2A8 中一种或两种以上;

- 20 优选的,所述含 ZrO_2 的细粉选自单斜氧化锆、四方氧化锆、脱硅锆和电熔氧化锆中的一种或两种以上。

10. 根据项 6-9 中任一项所述的耐火材料,其中,所述细粉的粒径 $\leq 0.088\text{mm}$;优选的,所述颗粒料的粒径为 0.088-10mm,优选为 0.088-8mm。

- 25 11. 根据项 6-10 中任一项所述的耐火材料,其中,所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和低温预烧结后进行热压烧结。

12. 根据项 11 所述的耐火材料,其中,热压烧结的温度为 1550-1800°C,优选的,热压强度为 0.5-30MPa。

13. 一种耐火材料的制备方法,其包括下述步骤:

- 30 将颗粒料和细粉混合得到混合料,将所述混合料进行热压烧结得到。

14. 根据项 13 所述的制备方法,其中,所述颗粒料与所述细粉的质量比

例为 30-65:35-70。

15. 根据项 13 或 14 所述的制备方法，其中，所述颗粒料包括刚玉颗粒料和混合颗粒料，优选的，以在颗粒料中所占的质量百分比计，所述刚玉颗粒料为 65-100%，所述混合颗粒料为 0-35%；

5 优选的，所述混合颗粒料为 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种以上；

优选的，所述刚玉颗粒料选自板状刚玉、烧结刚玉、白刚玉、致密刚玉和亚白刚玉中的一种或两种以上。

10 16. 根据项 13-15 中任一项所述的制备方法，其中，所述细粉包括 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉和含 ZrO_2 的细粉，优选的，以在细粉中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉为 50-100%，所述含 ZrO_2 的细粉为 0-50%；

优选的，所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉包括含 Al_2O_3 的细粉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 MgO-CaO 系细粉中的一种或两种以上的细粉；

15 优选的，所述 MgO-CaO 系细粉为含 MgO 的细粉和/或含 CaO 的细粉；

优选的，所述含 Al_2O_3 的细粉选自活性 α - Al_2O_3 粉、 γ - Al_2O_3 粉、 ρ - Al_2O_3 粉、氢氧化铝、工业氧化铝、白刚玉粉、烧结刚玉粉和板状刚玉粉中的一种或两种以上的细粉；

20 优选的，所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁、轻烧氧化镁、水镁石、氢氧化镁、氯化镁、烧结合氧化镁和电熔氧化镁中的一种或两种以上的细粉；

优选的，所述含 CaO 的细粉选自生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CA6、C2M2A14 和 CM2A8 中一种或两种以上；

优选的，所述含 ZrO_2 的细粉选自单斜氧化锆、四方氧化锆、脱硅锆和电熔氧化锆中的一种或两种以上。

25 17. 根据项 13-16 中任一项所述的制备方法，其中，所述细粉的粒径 $\leq 0.088\text{mm}$ ；优选的，所述颗粒料的粒径为 0.088-10mm，优选为 0.088-8mm。

18. 根据项 13-17 中任一项所述的制备方法，其中，所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和
30 低温预烧结后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

19. 根据项 18 所述的制备方法，其中，所述热压烧结的温度为

1550-1800°C，优选的，热压强度为 0.5-30MPa。

20. 一种钢水冶炼用钢包的工作衬，其包括项 1-12 中任一项所述的耐火材料或者项 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

21. 一种铝液冶炼和输运包的工作衬，其包括项 1-12 中任一项所述的耐火材料或者项 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

22. 一种工业窑炉的耐火材料衬体，其包括项 1-12 中任一项所述的耐火材料或者项 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

发明的效果

10 (1) 本发明所述的耐火材料在制备过程中不使用任何促烧结组分，不是借助液相量实现烧结的，而是借助高温高压促进颗粒重排和质点扩散，因此，本发明提供的耐火材料的高温性能好、组织结构较为均匀、热震稳定性能好；

15 (2) 本发明提供的耐火材料，由原料引入的 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 R_2O (K_2O 和 Na_2O 的总称) 等促烧结组分的总含量 $\leq 1.5\%$ ，材料体系的化学成分纯度高，高于目前现有技术所制备的含六铝酸钙系物相的耐火材料的纯度，能够充分发挥高纯原料的性能优势，耐熔渣侵蚀性非常突出；

20 (3) 本发明提供的耐火材料的物相包括刚玉及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，总物相之和 $\geq 90\%$ ，物相纯度高，且 CA6 系物相组分在与熔渣反应时生成含有 CA2、CA 等的固液组分，堵塞气孔，增强材料的抗熔渣侵蚀的性能；

25 (4) 本发明提供的耐火材料的体积密度为 $2.90\sim 3.65\text{g/cm}^3$ ，大大高于现有技术制备的含六铝酸钙系物相的耐火材料；在保持材料体系高纯度的情况下，高体密的本发明材料的耐钢水和熔渣的机械冲刷性大大增强，抗熔渣渗透性提高，使用寿命也大幅度提高；

(5) 本发明提供的耐火材料的组织结构均匀、不存在大孔集中之处，也不会出现局部超前损毁问题，该材料在使用过程中将是均衡、缓慢被腐蚀掉，不会出现剥落型的层状掉落和大块损毁，因此使用寿命将大幅度增加；

30 (6) 本发明提供的制备方法，选用的原料简单，在不使用任何促烧结组分的情况下，借助于热压烧结工艺，可以实现含六铝酸钙系物相的高纯耐

火材料的良好烧结，方法科学合理；

- (7) 本发明提供的耐蚀损性耐火材料可广泛应用于炼钢生产线上，如炉外精炼钢包工作衬等，抗侵蚀性能好，极大降低了高端特殊钢冶炼过程中耐火材料的损毁和对钢水的影响，提高了我国冶金行业高端特殊钢整体品质，
- 5 能够增加设备运行周期，提高经济效益，社会效益显著；

(8) 本发明的耐蚀损性耐火材料还可以广泛应用于回转窑的耐火衬体，如水泥回转窑的过渡带等，抗侵蚀性能好、导热率低，性能明显优于现有硅莫砖、镁铝尖晶石砖等诸多耐火材料，能够增加设备运行周期，减少热量散失，提高经济效益；

- 10 (9) 本发明的耐蚀损性耐火材料对气氛的敏感性很低，还可以广泛应用于高温、还原性气氛及碱性气氛侵蚀等条件下的工业窑炉的砌筑，如石化裂解炉等，稳定性好、导热率低、抗侵蚀性能好，性能明显优于现有刚玉砖等诸多耐火材料，能够增加设备运行周期，减少热量散失，提高经济效益。

15 附图说明

图 1A 是对比例 1 所得到的浇注料经动态旋转渣侵蚀后的效果示意图。

图 1B 是实施例 1 所述的耐火材料经动态旋转渣侵蚀后的试样效果示意图。

- 20 图 2A 是实验例 2 中进行钢水冶炼的静态坩埚法示意图，其中，1 为渣，2 为氧化铝坩埚，3 为钢，4 为铝，5 为耐火材料坩埚。

图 2B 是经静态坩埚法进行钢水冶炼后的对比例 1 所得到的浇注料和实施例 1 所述的耐火材料随时间不同时的侵蚀情况效果图，a、b 和 c 分别为对比例 1 所得到的浇注料在 30min、40min 和 50min 的轮廓结构，而 d、e 和 f 分别为实施例 1 所得到的耐火材料在 30min、40min 和 50min 的轮廓结构。

- 25 图 2C 是对比例 1 所得到的浇注料和实施例 1 所述的耐火材料的显微结构对比效果示意图。

具体实施方式

- 下面结合附图所描述的实施方式对本发明做以详细说明，其中所有附图
- 30 中相同的数字表示相同的特征。虽然附图中显示了本发明的具体实施例，然而应当理解，可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施例所限制。

相反，提供这些实施例是为了能够更透彻地理解本发明，并且能够将本发明的范围完整的传达给本领域的技术人员。

需要说明的是，在说明书及权利要求当中使用了某些词汇来指称特定组件。本领域技术人员应可以理解，技术人员可能会用不同名词来称呼同一个组件。本说明书及权利要求并不以名词的差异作为区分组件的方式，而是以组件在功能上的差异作为区分的准则。如在通篇说明书及权利要求当中所提及的“包含”或“包括”为开放式用语，故应解释成“包含但不限于”。说明书后续描述为实施本发明的较佳实施方式，然而所述描述乃以说明书的一般原则为目的，并非用以限定本发明的范围。本发明的保护范围当视所附权利要求所界定者为准。

本发明提供了一种耐蚀损性耐火材料，所述耐火材料的物相包括刚玉和选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相。

所述耐火材料的物相通过 XRD 测定，例如将所测物料进行研磨至 325 目以下，然后利用 X-射线衍射仪进行扫描。通过对衍射数据进行分析，并与标准 PDF 卡的匹配，得到相关物相，然后通过对衍射数据的拟合得到相关物相的含量。

关于 ZrO_2 物相，因 HfO_2 与 ZrO_2 共生，很难分离，且晶型相近，所以，

① HfO_2 物相计入 ZrO_2 中；

② 因温度、工艺等不同，以及成分分布不是很均匀（不可能做到绝对均匀），最终产品中可能出现 ZrO_2 -CaO 固溶体、 ZrO_2 -MgO 固溶体、 $CaO \cdot ZrO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ 等物相。在出现 ZrO_2 -CaO 固溶体、 ZrO_2 -MgO 固溶体、 $CaO \cdot ZrO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ 等物相的情况下，首先结合 XRF 结果校正 ZrO_2 含量，再将这个 ZrO_2 含量折合为氧化锆物相，将被固溶或以 $CaO \cdot ZrO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ 等形式结合的 CaO、MgO 等折合为 CA6、CMA（首先将这个 CaO、MgO 含量折合为 CA6、MA，再根据温度或 CaO-MgO- Al_2O_3 系成分等折合为 CA6、CMA 等），然后将所有物相归一化为 100%，计算出各物相的百分比含量。

关于 ZrO_2 在化学成分中的含量，因 HfO_2 与 ZrO_2 共生，很难分离，所以在本专利的 XRF 中， HfO_2 含量被计算在 ZrO_2 含量中。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，刚玉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相之和 $\geq 90\%$ ；

优选的，刚玉物相为 26.5-89.5%，优选 32-89.5%，进一步优选为 32.0-88.0%；

CA6+C2M2A14+CM2A8 物相总量之和为 5.25-66.5%，优选为 5.25-62.0%，进一步优选为 6.0-62.0%；以及

5 ZrO₂ 物相为 0-35%，优选为 0-30%。

例如，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，总物相之和可以为 90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、100%等。

所述刚玉物相为 26.5%、32%、34.75%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、88%、89.5%等；

10 CA6+C2M2A14+CM2A8 物相总量之和可以为 5.25%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、66.5%等；

ZrO₂ 物相可以为 0、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%等。

其中，CA6+C2M2A14+CM2A8 物相总量之和指的是当物相中仅存在 CA6 时，指的是 CA6 的含量，当仅存在 C2M2A14 或 CM2A8 物相时，分别

15 指的是 C2M2A14 或 CM2A8 物相的含量

当物相中存在 CA6 和 C2M2A14 时指的是二者含量之和，当物相中存在 C2M2A14 和 CM2A8 时，指的是二者物相的含量之和；当物相中存在 CA6 和 CM2A8 时，指的是该二者物相的含量之和；

20 当物相中存在 CA6、C2M2A14 和 CM2A8 物相时，指的是三者物相的含量之和。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，促烧结的杂质组分含量 ≤1.5%，优选 ≤1.0%。

25 例如，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述促烧结的杂质组分的含量为 1.5%、1.4%、1.3%、1.2%、1.1%、1.0%、0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%、0.1%、0 或其之间的任意范围。

所述促烧结的杂质组分为 SiO₂、TiO₂、Fe₂O₃、R₂O，其中，R₂O 指的是碱金属的氧化物，所述促烧结的杂质组分指的是化学成分。

30 在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述耐火材料的化学成分包括 Al₂O₃、CaO、MgO 和 ZrO₂，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述 Al₂O₃ 为 59.5-98.99%，优选为 64.57-98.99%；所述 CaO 为 0.30-5.58%，优选为 0.35-5.58%，进一步优选为 0.30-5.20% 或 0.35-5.20%；所述 MgO 为

0-5.58%以及所述 ZrO_2 为 0-35%。

例如，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 可以为 59.5%、61.45%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、98.5%、98.99% 或其之间的任意范围；

5 所述 CaO 可以为 0.30%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.58%或其之间的任意范围；

所述 MgO 可以为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.58%或其之间的任意范围；

10 所述 ZrO_2 可以为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或其之间的任意范围。

所述耐火材料的化学成分通过荧光即 XRF 分析，即按照 GB/T21114-2007 进行测定。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述耐火材料的体积密度为 $2.90-3.65g/cm^3$ ，优选为 $2.95-3.45g/cm^3$ ，进一步优选为 $2.95-3.30g/cm^3$ 。

15 例如，所述耐火材料的体积密度可以为 $2.90g/cm^3$ 、 $2.91g/cm^3$ 、 $2.92g/cm^3$ 、 $2.93g/cm^3$ 、 $2.94g/cm^3$ 、 $2.95g/cm^3$ 、 $2.96g/cm^3$ 、 $2.97g/cm^3$ 、 $2.98g/cm^3$ 、 $2.99g/cm^3$ 、 $3.00g/cm^3$ 、 $3.05g/cm^3$ 、 $3.10g/cm^3$ 、 $3.15g/cm^3$ 、 $3.20g/cm^3$ 、 $3.25g/cm^3$ 、 $3.30g/cm^3$ 、 $3.35g/cm^3$ 、 $3.40g/cm^3$ 、 $3.45g/cm^3$ 、 $3.50g/cm^3$ 、 $3.55g/cm^3$ 、 $3.60g/cm^3$ 、 $3.65g/cm^3$ 或其之间的任意范围。

20 所述耐火材料的体积密度按照 GB/T2997-2000 来测定。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述耐火材料通过包含下述步骤的方法制备得到：

将颗粒料和细粉混合得到混合料，将所述混合料进行热压烧结得到。

25 所述颗粒料指的是经 180 目方孔筛（新乡市众拓机械设备有限公司）而无法筛下的部分，即位于 180 目方孔筛筛上的部分，颗粒料的粒径为 180 目-10mm，即粒径为 0.088-10mm，优选为 0.088-8mm，例如，颗粒料的粒径可以为 0.088mm、0.090mm、0.095mm、0.10mm、0.15mm、0.20mm、0.25mm、0.30mm、0.35mm、0.40mm、0.45mm、0.50mm、0.55mm、0.60mm、0.65mm、0.70mm、0.75mm、0.80mm、0.85mm、0.90mm、0.95mm、1mm、2mm、3mm、30 4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、10mm 或其之间的任意范围。

所述细粉指的是通过 180 目方孔筛的部分，即位于 180 目方孔筛的筛下

部分，其粒径 ≤ 180 目，即粒径 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

所述热压烧结指的是在施加压力和温度的共同作用下实现材料烧结和制备的一种方式。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述颗粒料与所述细粉的质量比例为 30-65:35-70。

例如，所述颗粒料与所述细粉的质量比例（即颗粒料/细粉的质量之比）为 30/70、31/69、32/68、33/67、34/66、35/65、36/64、37/63、38/62、39/61、40/60、41/59、42/58、43/57、44/56、45/55、46/54、47/53、48/52、49/51、50/50、51/49、52/48、53/47、54/46、55/45、56/44、57/43、58/42、59/41、60/40、61/39、62/38、63/37、64/36、65/35 或其之间的任意范围。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述颗粒料包括刚玉颗粒料和混合颗粒料，优选的，以在颗粒料中所占的质量百分比计，所述刚玉颗粒料为 65-100%，所述混合颗粒料为 0-35%；

优选的，所述混合颗粒料选自 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种以上；

优选的，所述刚玉颗粒料选自板状刚玉颗粒料、烧结刚玉颗粒料、白刚玉颗粒料、致密刚玉颗粒和亚白刚玉颗粒料中的一种或两种以上。

以在颗粒料中所占的质量百分比计，所述刚玉颗粒料例如可以为 65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 或其之间的任意范围；

所述混合颗粒料可以为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 或其之间的任意范围。

所述 C2M2A14 颗粒料指的是 $2\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒料，CM2A8 颗粒料指的是 $\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒料。

所述板状刚玉颗粒料具有结晶粗大、发育良好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构， Al_2O_3 的含量在 97.0% 以上，板片状晶体结构，气孔小且闭气孔较多。

所述烧结刚玉颗粒料指以工业氧化铝为原料，经磨细制成料球或坯体，在 $1750\text{-}1900^\circ\text{C}$ 的高温下烧结而成的耐火熟料，具有体积密度大、气孔率低、高温下有极好的抗热震性和抗炉渣侵蚀性。

所述白刚玉颗粒料是以工业氧化铝为原料经电熔融化制备的三氧化二铝(Al_2O_3)含量在 97.5% 以上的氧化铝原料，并含有少量氧化铁、氧化硅等成分，呈白色。

所述亚白刚玉颗粒料是以铝矾土为原料生产的，由于其化学成份和物理性能均与白刚玉接近，故称之为亚白刚玉。该产品具有白刚玉的硬度，同时兼有棕刚玉的韧性，是理想的高级耐火材料和研磨材料。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述细粉包括
5 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉和含 ZrO_2 的细粉，优选的，以在细粉中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉为 50-100%，所述含 ZrO_2 的细粉为 0-50%；

优选的，所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉包括含 Al_2O_3 的细粉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 MgO-CaO 系细粉中的一种或两种以上的细粉；

10 优选的，所述 MgO-CaO 系细粉为含 MgO 的细粉和/或含 CaO 的细粉；
优选的，所述含 Al_2O_3 的细粉选自活性 α - Al_2O_3 粉、 γ - Al_2O_3 粉、 ρ - Al_2O_3 粉、氢氧化铝、工业氧化铝、白刚玉粉、烧结刚玉粉和板状刚玉粉中的一种或两种以上；

15 优选的，所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁、轻烧氧化镁、水镁石、氢氧化镁、氯化镁、高纯氧化镁和电熔氧化镁中的一种或两种以上；

优选的，所述含 CaO 的细粉选自生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2)、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)、CA6、C2M2A14 和 CM2A8 中一种或两种以上；

20 优选的，所述含 ZrO_2 的细粉选自单斜氧化锆、四方氧化锆、脱硅锆和电熔氧化锆中的一种或两种以上。

鉴于 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉经高温热压烧结后的物相包含刚玉物相及 CA6、CM2A8、C2M2A14 中的一种或几种，所以，刚玉物相可由含 Al_2O_3 的细粉高温转化而来，CA6 可由含 CaO 原料中的 CA6 细粉和/或含 Al_2O_3 的细粉与生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
25 等含 CaO 原料反应而得到，C2M2A14 可由 C2M2A14 细粉和/或含 Al_2O_3 细粉、含 MgO 细粉、含 CaO 细粉（除 C2M2A14 外）反应得到。CM2A8 可由 CM2A8 细粉和/或含 Al_2O_3 细粉、含 MgO 细粉、含 CaO 细粉（除 CM2A8 外）反应得到。

30 以在细粉中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉例如可以为 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 或其之间的任意范围；

所述含 ZrO_2 的细粉可以为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 或其之间的任意范围。

所述含 Al_2O_3 的细粉指的是主要化学成分为 Al_2O_3 ，或 $Al(OH)_3$ 的细粉
含 MgO 的细粉是指化学成分主要为 MgO 或 $Mg(OH)_2$ 的细粉。

5 含 CaO 的细粉指的是指其化学成分中包括 CaO 组分的细粉，或包括 CaO 、 Al_2O_3 的细粉，或包括 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 的细粉。

所述含 ZrO_2 的细粉指的是化学成分主要为 ZrO_2 的细粉。

活性 $\alpha-Al_2O_3$ 粉是以工业氧化铝、或氢氧化铝等为原料，经 1250-1450°C 处理而得到的以 $\alpha-Al_2O_3$ 为主、活性较高的氧化铝粉体；

10 $\gamma-Al_2O_3$ 粉是以氢氧化铝为原料经处理而得到的比表面积较高、吸附性较好的氧化铝粉体。

$\rho-Al_2O_3$ 粉是以氢氧化铝为原料经 600-900°C 高温快速处理而得到的具有一定水化结合性的氧化铝粉体。

15 工业氧化铝主要成分为 $\alpha-Al_2O_3$ 的矿物，是以氢氧化铝为原料，经 900~1250°C 煅烧制备而成的。

白刚玉粉是以工业氧化铝为原料经电熔融化制备的三氧化二铝(Al_2O_3)含量在 97.5% 以上的氧化铝原料，并含有少量氧化铁、氧化硅等成分，呈白色。

20 烧结刚玉粉指以氧化铝为原料，经磨细制成料球或坯体，在 1750-1900°C 的高温下烧结而成的耐火熟料，具有体积密度大、气孔率低、高温下有极好的抗热震性和抗炉渣侵蚀性。

板状刚玉粉具有结晶粗大、发育良好的 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构， Al_2O_3 的含量在 97.0% 以上，板片状晶体结构，气孔小且闭气孔较多而。

25 轻烧氧化镁是以菱镁矿（主要成分为碳酸镁）为原料，经 800-1000°C 煅烧而制备的活性较高、物相为方镁石的氧化镁系原料。

水镁石是以 $Mg(OH)_2$ 为主要成分的原料。

烧结氧化镁是以轻烧氧化镁为原料，经高温煅烧而成、 MgO 含量 $\geq 94.5\%$ 的致密氧化镁原料。

30 电熔氧化镁是以轻烧氧化镁或菱镁矿为原料，经电弧熔融制备的 MgO 含量 $\geq 96.5\%$ 的致密氧化镁原料。

所述生石灰，又称烧石灰，主要成分为氧化钙，通常制法为将主要成分

为碳酸钙的天然岩石,在高温下煅烧,即可分解生成二氧化碳以及氧化钙(化学式:CaO,即生石灰,又称云石)。

单斜氧化锆是常温稳定的氧化锆晶型,其存在晶型为单斜形式。

四方氧化锆是以四方相形式稳定的氧化锆。

5 脱硅锆是以锆英石脱除其中的SiO₂等制备的氧化锆。

电熔氧化锆是以氧化锆粉体经电弧熔融制备的氧化锆。

在本发明优选的一种具体实施方式中,其中,所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和低温装置烧成后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

10 例如,对于将所述混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结,是指将混合好的物料放入高温装置的模具中升温,待温度升至最高温度时进行施加压力,达到烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结;或将混合料放入高温装置的模具中升温至一定温度时施加压力,然后逐渐升温并
15 同时增加施加的压力,直至温度达到最高温度,压力达到最大值,完成对材料的热压烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结;或将混合料放入高温装置的模具中,边升温边逐步提高施加在混合料上的压力,直至温度达到最高温度,压力达到最大值,完成对材料的热压烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结。

20 将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结,是指将混合料经常温压制成坯体、烘干后再进行热压烧结。或将坯体升温至最高温度时进行施加压力,达到烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结;或将坯体放入高温装置的模具中升温至一定温度时施加压力,然后逐渐升温并同时增加施加的压力,直至温度达到最高温度,压力达到最
25 大值,完成对材料的热压烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结;或将坯体放入高温装置的模具中,边升温边逐步提高施加在混合料上的压力,直至温度达到最高温度,压力达到最大值,完成对材料的热压烧结,或持续保温保压一定时间,完成对材料的热压烧结。

所述高温装置是本领域技术人员常用的高温装置,例如高温炉。

30 将所述混合料经常温成型和低温预烧结后再放入高温装置的模具中进行热压烧结,是指将混合料经常温压制成型和1350-1500°C预烧结后再放入

高温装置的模具中进行热压烧结。热压烧结操作同上。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，热压烧结的温度为1550-1800°C，优选的，热压强度为0.5-30MPa。

所述热压强度即施加在单位面积试样上压力值。

5 例如，温度可以为1550°C、1600°C、1650°C、1700°C、1750°C、1800°C或其之间的任意范围；

热压强度例如可以为0.5MPa、1MPa、1.5MPa、2MPa、2.5MPa、3MPa、3.5MPa、4MPa、4.5MPa、5MPa、5.5MPa、6MPa、6.5MPa、7MPa、7.5MPa、8MPa、8.5MPa、9MPa、9.5MPa、10Mpa、10.5Mpa、11Mpa、11.5Mpa、12Mpa、
10 12.5Mpa、13Mpa、13.5Mpa、14Mpa、14.5Mpa、15Mpa、20Mpa、25Mpa、30Mpa或其之间的任意范围。

本发明提供了一种耐火材料的制备方法，其包括下述步骤：

将颗粒料和细粉混合得到混合料，将所述混合料进行热压烧结得到。

15 在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述颗粒料与所述细粉的质量比例为30-65:35-70。

在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述细粉的粒径 \leq 0.088mm；优选的，所述颗粒料的粒径为0.088-10mm，优选为0.088-8mm。

20 在本发明优选的一种具体实施方式中，其中，所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和低温装置烧成后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

本发明借助高温高压促进颗粒重排和质点扩散所得到的耐火材料的高温液相量少、组织结构均匀、热震稳定性能好。

25 本发明提供了一种钢水冶炼用钢包的工作衬，其包括上述所述的耐火材料或者上述所述的制备方法制备得到的耐火材料。

本发明提供了一种铝液冶炼和输运包的工作衬，其包括上述所述的耐火材料或者上述所述的制备方法制备得到的耐火材料。

本发明提供了一种工业窑炉的耐火材料衬体，其包括上述所述的耐火材料或者上述所述的制备方法制备得到的耐火材料。

30

实施例

本发明对试验中所用到的材料以及试验方法进行一般性和/或具体的描述，在下面的实施例中，若无其他特别的说明，%表示 wt%，即质量百分数。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品，其中，表 1 为实施例中所用到的原料的来源。

5

表 1 实施例中所用到的原料的来源

原料	纯度	生产厂家
板状刚玉粉	$Al_2O_3 \geq 97.0\%$	青岛安迈铝业有限公司
CA6 细粉	Al_2O_3 90.5-92.5%、CaO 7.4-9.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
烧结刚玉颗粒料	$Al_2O_3 \geq 97.0\%$	江苏晶辉耐火材料有限公司
CA6 颗粒料	Al_2O_3 90.5-92.5%、CaO 7.4-9.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
轻烧氧化镁	$MgO \geq 92.5\%$	-
CaO·Al ₂ O ₃	$Al_2O_3 \geq 64\%$ 、CaO $\geq 35\%$	山东圣川新材料有限公司
γ -Al ₂ O ₃ 粉	$Al_2O_3 \geq 96.0\%$	山东铝业公司
白刚玉颗粒料	$Al_2O_3 \geq 97.5\%$	郑州玉发集团
ρ -Al ₂ O ₃ 细粉	$Al_2O_3 \geq 93.5\%$	山东铝业公司
12CaO·7Al ₂ O ₃ 细粉	$Al_2O_3 \geq 51\%$ 、CaO $\geq 48\%$	山东圣川新材料有限公司
工业氧化铝细粉	$Al_2O_3 \geq 96.0\%$	山东铝业公司
脱硅锆细粉	$ZrO_2+HfO_2 \geq 91\%$	山东金太阳锆业有限公司
亚白刚玉颗粒料	$Al_2O_3 \geq 96.5\%$	洛阳锐石公司
CM2A8 颗粒料	$Al_2O_3 \geq 84\%$ 、CaO $\geq 5.0\%$ 、MgO $\geq 8.0\%$	淄博市鲁中耐火材料有限公司
活性 α -Al ₂ O ₃ 细粉	$Al_2O_3 \geq 97.0\%$	青岛安迈铝业有限公司
电熔氧化锆细粉	$ZrO_2+HfO_2 \geq 98.5\%$	山东金太阳锆业有限公司
C2M2A14 颗粒料	$Al_2O_3 \geq 87\%$ 、CaO $\geq 6.2\%$ 、MgO $\geq 4.3\%$	淄博市鲁中耐火材料有限公司
板状刚玉颗粒料	$Al_2O_3 \geq 97.0\%$	青岛安迈铝业有限公司
白刚玉细粉	$Al_2O_3 \geq 97.5\%$	郑州玉发集团
高纯镁砂粉	$MgO \geq 96.5\%$	营口佳镁耐火材料有限公司
生石灰	$CaO \geq 91.5\%$	-
单斜氧化锆细粉	$ZrO_2+HfO_2 \geq 98.5\%$	山东金太阳锆业有限公司
亚白刚玉粉	$Al_2O_3 \geq 96.5\%$	洛阳锐石公司

实施例 1

(1) 将白刚玉颗粒 600g、活性 α -Al₂O₃ 细粉 40g、工业氧化铝细粉 100g、CM2A8 细粉 60g、电熔氧化锆细粉 200g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

10

(2) 将混合料置于高温装置的模具中进行热压烧结，待温度升高至最高温度为 1640°C 时施加压力，最大热压强度为 6MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

将所得到的耐火材料经过粉末 XRD 分析，即将所测耐火材料进行研磨

至 325 目以下, 然后利用 X-射线衍射仪 (Bruker :D8 ADVANCE) 进行扫描。通过对衍射数据进行分析, 并与标准 PDF 卡的匹配, 得到相关物相, 然后通过对衍射数据的拟合得到相关物相的含量, 从而得到物相主要为刚玉、CM2A8、氧化锆, 以在所述耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CM2A8、氧化锆的总量为 99.1%, 刚玉物相为 73.1%、CM2A8 物相为 6.0%、氧化锆物相为 20.0%。

将耐火材料按照标准进行 XRF 分析, 按照 GB/T21114-2007 进行测定, 以在所述耐火材料所占的质量百分比计, 得到所述耐火材料包括 78.17%的 Al_2O_3 、0.43%的 MgO 、0.35%的 CaO 、20.0%的 ZrO_2 。

10 对该实施例耐火材料按照 GB/T2997-2000 进行测定, 得到体积密度为 3.30g/cm^3 。

实施例 2

(1) 将致密刚玉颗粒 300g、板状刚玉颗粒 200g、CA6 细粉 140g、工业氧化铝细粉 92g、 8.4gCaCO_3 细粉 15g、白刚玉粉 160g、脱硅氧化锆细粉 100g 搅拌均匀, 颗粒的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料置于高温装置的模具中进行热压烧结; 待温度升至 1500°C 时开始施加压力, 边升温边增加压力, 温度最高升至 1760°C , 热压强度最大为 2MPa, 制得耐蚀损性耐火材料。

20 按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 得到物相主要为刚玉、CA6 和氧化锆, 以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CA6 和氧化锆的总量为 98.18%, 刚玉物相为 65.1%、CA6 物相为 23.4%、氧化锆物相为 9.68%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百分比计, 得到所述耐火材料包括 87.12%的 Al_2O_3 、1.93%的 CaO 、9.65%的 ZrO_2 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 3.12g/cm^3 。

实施例 3

30 (1) 将亚白刚玉颗粒 260g、CM2A8 颗粒 140g、白刚玉粉 60g、CM2A8 粉 100g、C12A7 细粉 17g、17.5g 的氢氧化镁粉、113g 的活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉、

电熔氧化锆粉 300g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 8mm；

(2) 将混合料经压制成型、干燥后置于高温装置的模具中进行热压烧结，温度最高升至 1780°C，热压强度最大为 0.5MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

5 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CM2A8、氧化锆，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、CM2A8、氧化锆的总量为 98.5%，刚玉物相为 32.0%、CM2A8 物相为 36.5%、氧化锆物相为 30%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 64.57%的 Al_2O_3 、2.94%的 MgO 、2.01%的 CaO 、30%的 ZrO_2 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $3.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 4

15 (1) 将烧结刚玉颗粒 300g、致密刚玉颗粒 300g、白刚玉细粉 280g、活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 110g、氢氧化钙细粉 13.5g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

(2) 将混合料置于高温装置的模具中进行热压烧结，自温度升至 1400°C 时开始逐渐施加压力，温度最高升至 1680°C，热压强度最大为 1MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

20 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉和 CA6，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉和 CA6 的总量为 98.6%，刚玉物相为 88.0%，CA6 物相为 10.6%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 98.99%的 Al_2O_3 、0.89%的 CaO 。

25 按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 5

(1) 将亚白刚玉颗粒 500g、CA6 细粉 73g、白刚玉粉 100g， $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 28g、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 细粉 40g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

30 (2) 将混合料加入适当的水搅拌均匀，浇注成型、干燥后经 1500°C 预烧处理后置于高温装置的模具中进行热压烧结，待温度升至 1770°C 时施加压

力，热压强度最大为 2MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CA6，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、CA6 的总量为 96.9%，刚玉物相为 74.5%、CA6 物相为 22.4%。

- 5 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 96.6% 的 Al_2O_3 、1.95% 的 CaO。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 6

- 10 (1) 将板状刚玉颗粒 650g、CA6 细粉 105g、白刚玉粉 100g、氢氧化铝粉 223g、搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

(2) 将混合料置于高温装置的模具中进行热压烧结，边升温边加压，温度最高升至 1700°C ，热压强度最大为 14MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

- 15 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CA6，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、CA6 的总量为 98.1%，刚玉物相为 88.0%、CA6 物相为 10.1%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 98.99% 的 Al_2O_3 、0.75% 的 CaO。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $3.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。

20

实施例 7

(1) 将亚白刚玉颗粒 500g、C2M2A14 细粉 100g、CA2 细粉为 45g、电熔镁砂粉 7g、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 89g、白刚玉粉 260g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

- 25 (2) 将混合料加入适当的水搅拌均匀，振动成型、干燥后经 1350°C 预烧处理后置于高温装置的模具中进行热压烧结，待温度升至 1750°C 时施加压力，热压强度最大为 1MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

- 30 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、C2M2A14，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、C2M2A14 的总量为 96.2%，刚玉物相为 75.0%、C2M2A14 物相为 21.2%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百

分比计,得到所述耐火材料包括 96.3%的 Al_2O_3 、1.0%的 MgO 、1.20%的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定,得到体积密度为 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 8

5 (1) 将亚白刚玉颗粒 300g、CA6 细粉 90g、氢氧化钙细粉 17g、活性 α - Al_2O_3 粉 138g、 ρ - Al_2O_3 粉 265g、白刚玉粉 460g 搅拌均匀,颗粒的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料经压力成型后干燥,然后至于高温装置中经 1450°C 处理;将处理后的试样置于高温装置的模具中进行热压烧结,待温度升至 1600°C 时
10 进行施加压力,边升温边增加压力,温度最高升至 1770°C ,热压强度最大为 3MPa,制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析,得到物相主要为刚玉、CA6,以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计,刚玉、CA6 的总量为 97.1%,刚玉物相为 74.7%、CA6 物相为 22.4%。

15 按照与实施例 1 相同的方法进行分析,以在所述耐火材料所占的质量百分比计,得到所述耐火材料包括 96.4%的 Al_2O_3 、1.91%的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定,得到体积密度为 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 9

20 (1) 将板状刚玉颗粒 500g、CM2A8 细粉 100g、氢氧化钙细粉 11g、高纯镁砂粉 17.5g、122g 工业氧化铝细粉、板状刚玉粉 260g 搅拌均匀,颗粒的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料经常温成型、干燥后置于高温装置的模具中进行热压烧结,待温度升至 1550°C 时开始施加压力,边升温边增加压力,温度最高升至
25 1740°C ,热压强度最大为 4MPa,制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析,得到物相主要为刚玉、CM2A8,以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计,刚玉、CM2A8 的总量为 95.42%,刚玉物相为 73.1%、CM2A8 物相为 22.32%。

30 按照与实施例 1 相同的方法进行分析,以在所述耐火材料所占的质量百分比计,得到所述耐火材料包括 95.7%的 Al_2O_3 、1.97%的 MgO 、1.02%的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 10

(1) 将烧结刚玉颗粒 260g、CA6 颗粒 140g、亚白刚玉细粉 120g、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 细粉 55g、板状刚玉粉 200g、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细粉 245g 搅拌均匀, 最大粒径为 6mm;

(2) 将混合料经常温压制成型及 1500°C 预烧处理, 然后置于高温装置的模具中, 边升温边施加压力, 温度最高升至 1750°C , 热压强度最大为 7MPa, 制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 得到物相主要为刚玉、CA6, 以 10 在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CA6 的总量为 98.8%, 刚玉物相为 36.8%、CA6 物相为 62.0%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百 15 分比计, 得到所述耐火材料包括 93.7% 的 Al_2O_3 、5.20% 的 CaO。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

15

实施例 11

(1) 将板状刚玉颗粒 195g、CM2A8 颗粒 105g、活性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 70g、 20 CM2A8 细粉 280g、四方氧化锆细粉 100g、电熔氧化锆细粉 250g 搅拌均匀, 颗粒的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料经常温成型后置于高温装置的模具中进行热压烧结, 边 25 升温边施加压力, 温度最高升至 1550°C , 热压强度最大为 30MPa, 制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 得到物相主要为刚玉、CM2A8、 氧化锆, 以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CM2A8、 25 氧化锆的总量为 99.6%, 刚玉物相为 26.5%、CM2A8 物相为 38.1%、氧化锆 物相为 35%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百 30 分比计, 得到所述耐火材料包括 59.5% 的 Al_2O_3 、3.01% 的 MgO 、2.03% 的 CaO 和 35% 的 ZrO_2 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 $3.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 12

(1) 将亚白刚玉颗粒 350g、烧结刚玉颗粒 300g、单斜氧化锆细粉 175g、CM2A8 细粉 52.5g、氢氧化铝粉 188g、搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 3mm；

(2) 将混合料置于高温炉装置的模具中进行热压烧结，待温度升高至 1350°C 时开始施加压力，边升温边增加压力，温度最高升至 1600°C，热压强度最大为 15MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CM2A8 和氧化锆，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、CA6 和氧化锆的总量为 97.15%，刚玉物相为 75.4%、CM2A8 物相为 5.25%、氧化锆物相为 16.5%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 80.8% 的 Al_2O_3 、0.30% 的 CaO 、0.43% 的 MgO 、16.9% 的 ZrO_2 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $3.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。

15

实施例 13

(1) 将烧结刚玉颗粒 195g、CA6 颗粒 105g、工业氧化铝细粉 100g、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 138.5g、CA6 细粉 460g、氢氧化钙粉 11.5g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 8mm；

(2) 将混合料常温成型、干燥，经 1500°C 处理后置于高温炉的模具中进行热压烧结，温度最高升至 1700°C，热压强度最大为 21MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CA6，以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉和 CA6 的总量为 97.7%，刚玉物相为 31.2%，CA6 物相为 66.5%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百分比计，得到所述耐火材料包括 93.1% 的 Al_2O_3 、5.58% 的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

30 实施例 14

(1) 将烧结刚玉颗粒 300g、工业氧化铝细粉 460g、CA6 细粉 140g、

氢氧化钙粉 11.5g、 γ - Al_2O_3 粉 93g、搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 5mm；

(2) 将混合料料置于高温装置的模具中进行热压烧结，温度最高升至 1650°C，热压强度最大为 8MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CA6，以
5 在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉和 CA6 的总量为 95.4%，
刚玉物相为 75.1%，CA6 物相为 20.3%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百
分比计，得到所述耐火材料包括 96.1%的 Al_2O_3 、1.94%的 CaO。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 2.90g/cm³。

10

实施例 15

(1) 将烧结刚玉颗粒 260g、CM2A8 颗粒 140g、工业氧化铝细粉 40g、
 ρ - Al_2O_3 粉 83g、CM2A8 细粉 480g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 10mm；

(2) 将混合料料置于高温炉的模具中进行热压烧结，温度最高升至
15 1650°C，热压强度最大为 4MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CM2A8，
以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉和 CM2A8 的总量为
98.8%，刚玉物相为 36.8%，CM2A8 物相为 62%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料所占的质量百
20 分比计，得到所述耐火材料包括 90.1%的 Al_2O_3 、5.20%的 MgO、3.60%的
CaO。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定，得到体积密度为 2.90g/cm³。

实施例 16

25 (1) 将烧结刚玉颗粒 195g、CM2A8 颗粒 105g、工业氧化铝细粉 100g、
 ρ - Al_2O_3 细粉 40g、CM2A8 细粉 560g 搅拌均匀，颗粒的最大粒径为 1mm；

(2) 将混合料置于高温炉的模具中直接进行热压烧结，最高温度为
1800°C，热压强度为 2MPa，制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，得到物相主要为刚玉、CM2A8，
30 以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计，刚玉、CM2A8 的总量为
98.3%，刚玉物相为 31.8%、CM2A8 物相为 66.5%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百分比计, 得到所述耐火材料包括 89.3%的 Al_2O_3 、5.58%的 MgO 、3.88%的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 3.65g/cm^3 。

5

实施例 17

(1) 将烧结刚玉颗粒 300g、工业氧化铝细粉 585g、 ρ - Al_2O_3 细粉 40g、氢氧化钙细粉 45g、电熔镁砂 48g 搅拌均匀, 颗粒的最大粒径为 1mm;

(2) 将混合料常温成型、干燥, 经 1450°C 处理后置于高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为 1720°C , 热压强度为 3MPa, 制得耐蚀损性耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 得到物相主要为刚玉、CM2A8、CA6, 以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CM2A8 的总量为 90.0%, 刚玉物相为 44.0%、CM2A8 物相为 22.6%、CA6 物相为 23.4%。

15 按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百分比计, 得到所述耐火材料包括 90.8%的 Al_2O_3 、4.28%的 MgO 、3.13%的 CaO 。

按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 2.93g/cm^3 。

20 实施例 18

(1) 将白刚玉颗粒 650g、CA6 细粉 105g、白刚玉粉 250g、搅拌均匀, 颗粒的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料置于高温装置的模具中进行热压烧结, 边升温边加压, 温度最高升至 1715°C , 热压强度最大为 7.5MPa, 制得耐蚀损性耐火材料。

25 按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 得到物相主要为刚玉、CA6, 以在所测耐火材料的物相中所占的质量百分比计, 刚玉、CA6 的总量为 99.53%, 刚玉物相为 89.50%、CA6 物相为 10.3%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析, 以在所述耐火材料所占的质量百分比计, 得到所述耐火材料包括 98.99%的 Al_2O_3 、0.84%的 CaO 。

30 按照与实施例 1 相同的方法进行测定, 得到体积密度为 3.25g/cm^3 。

对比例 1

对比例 1 和实施例 1 的区别在于，对比例 1 使用的是常规的制备方法，即采用中国专利申请 CN107500747A 中实施例 1 的方法进行得到耐火材料。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所得到的耐火材料的化学成分包括 Al_2O_3 92.11%、 CaO 7.02%。

按照与实施例 1 相同的方法进行分析，所述对比例 1 的物相主要为 CA6、刚玉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，CA6 物相为 69.1%、刚玉物相为 24.2%、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 物相为 2.30%、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 物相为 2.31%。

10 按照与实施例 1 相同的方法进行分析，所述对比例 1 的体积密度为 $3.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。

表 2 实施例及对比例所用到的原料及其所得到的耐火材料表

	颗粒料与细粉比例	物相组成及含量 (%)	化学成分及含量 (%)	体积密度 (g/cm^3)
实施例 1	60:40	CM2A8: 6.0 刚玉: 73.1 氧化锆: 20.0	78.17% Al_2O_3 0.35% CaO 0.43% MgO 20.0% ZrO_2	3.30
实施例 2	50:50	CA6: 23.4 刚玉: 65.1 氧化锆: 9.68	87.12% Al_2O_3 1.93% CaO 9.65% ZrO_2	3.12
实施例 3	40:60	刚玉: 32.0 CM2A8: 36.5 氧化锆: 30.0	64.57% Al_2O_3 2.01% CaO 2.94% MgO 30% ZrO_2	3.30
实施例 4	60:40	CA6: 10.6 刚玉: 88.0	98.99% Al_2O_3 0.89% CaO_2	2.95
实施例 5	50:50	CA6: 22.4 刚玉: 74.5	96.6% Al_2O_3 1.95% CaO	3.12
实施例 6	65:35	刚玉: 88 CA6: 10.1	98.99% Al_2O_3 0.75% CaO	3.28
实施例 7	50:50	C2M2A14: 21.2 刚玉: 75.0	96.3% Al_2O_3 1.20% CaO 1.0% MgO	3.12
实施例 8	30:70	CA6: 22.4 刚玉: 74.7	96.4% Al_2O_3 1.91% CaO	3.12
实施例 9	50:50	刚玉: 73.1 CM2A8: 22.32	95.7% Al_2O_3 1.02% CaO 1.97% MgO	3.12

实施例 10	40:60	CA6: 62.0 刚玉:36.8	93.7%Al ₂ O ₃ 5.20%CaO	3.25
实施例 11	30:70	刚玉: 26.5 CM2A8: 38.1 氧化锆: 35	59.5%Al ₂ O ₃ 3.01%MgO 2.03%CaO 35%ZrO ₂	3.45
实施例 12	65:35	CM2A8: 5.25 刚玉: 75.4 氧化锆: 16.5	80.8% Al ₂ O ₃ 0.43% MgO 0.30%CaO 16.9% ZrO ₂	3.26
实施例 13	30:70	刚玉: 31.2 CA6: 66.5	93.1%Al ₂ O ₃ 5.58%CaO	3.25
实施例 14	30:70	刚玉: 75.1 CA6: 20.3	96.1%Al ₂ O ₃ 1.94%CaO	2.90
实施例 15	40:60	刚玉: 36.8 CM2A8: 62.0	90.1%Al ₂ O ₃ 3.60%CaO 5.20%MgO	2.90
实施例 16	30:70	刚玉: 31.8 CM2A8: 66.5	89.3%Al ₂ O ₃ 3.88%CaO 5.58%MgO	3.65
实施例 17	30:70	刚玉: 44.0 CM2A8: 22.6 CA6:23.4	90.8%Al ₂ O ₃ 3.13%CaO 4.28%MgO	2.93
实施例 18	65:35	刚玉: 89.50 CA6: 10.3	98.99%Al ₂ O ₃ 0.84%CaO	3.25
对比例 1	65:35	刚玉: 24.2 CA6: 69.1 CaO·Al ₂ O ₃ : 2.3 CaO·2Al ₂ O ₃ : 2.31	92.11%Al ₂ O ₃ 7.02%CaO	3.05

实验例 1 动态渣侵蚀实验

动态渣侵蚀实验采用实施例 1 所得到的耐火材料和对比例 1 所得到的耐火材料试样进行对比。

- 5 做动态渣侵的试样需要较长的长度，以便能够固定在转动轴上。鉴于实施例 1 所得到的耐火材料的体积密度较高，刚玉相含量高且硬度大，很难钻成 $\phi 15\text{mm}$ 圆柱状试样，仅切割成方形条状。作为侵蚀速率的测量，以对边的尺寸为准，如此，将试样切割成方形条状不影响最终结果的准确性。作为对比，将对比例 1 的浇注料浇注成同样尺寸的试样。

动态渣侵蚀实验的条件为：脱氧方式采用金属铝脱氧，实验温度为 1600°C，氩气气氛，渣系采用 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系，钢渣成分为 CaO 51%，Al₂O₃ 30%，SiO₂ 11%，MgO 8%，CaO/SiO₂ 为 4.6。

将对比例 1 的浇注料以及实施例 1 所述的耐火材料分别利用高温粘结剂
5 粘结在上面的电动机上，控制旋转速度为 10 周/分钟，其实验结果分别如图 1A 和图 1B 所示。

从图 1A 和图 1B 可以看出，在旋转 8 分钟时，浸在钢渣中的对比例 1 的浇注料试样已经溃散，而实施例 1 的耐火材料变化不大，圆整度仍然非常明显，基本上没有太大变化。剖开试样，利用游标卡尺测定未反应界面的宽度表明，其损毁了 0.2~0.5mm，表明实施例 1 所得到的耐火材料的耐侵蚀性
10 是非常出色的。

实验例 2 静态渣侵蚀实验

静态渣侵蚀实验采用坩埚法，其中，图 2A 为进行钢水冶炼的静态坩埚
15 法示意图。

实施例 1 的试样是首先热压成 $\phi 45\text{mm}$ 试样，再从中钻出 $\phi 30\text{mm} \times 40\text{mm}$ 凹坑。将对比例 1 的浇注料也浇注成 $\phi 45\text{mm}$ 试样，内部凹坑尺寸为 $\phi 30\text{mm} \times 40\text{mm}$ 。实验条件为 1600°C，氩气气氛，采用金属铝脱氧。渣系采用 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系，钢渣成分为 CaO 51%，Al₂O₃ 30%，SiO₂ 11%，MgO
20 8%，CaO/SiO₂ 为 4.6，静态渣侵蚀结果如图 2B 所示，其中，a、b 和 c 分别为对比例 1 浇注料在 30min、40min 和 50min 的轮廓结构，d、e、f 分别为实施例 1 试样在 30min、40min 和 50min 的轮廓结构。

从图 2B 中可以看出，对于对比例 1 浇注料而言，40min 时有些部位已经被熔渣完全渗透且侵蚀，试样溃散；尽管有些部分侵蚀厚度显示为 270 μ
25 m，但是熔渣已经完全渗透，这是由传统耐火材料的结构和性能导致的。因传统材料的结构不均匀性，往往是整体都很好，但有些部位已经承受不住了。而本发明的实施例 1 试样则表现出非常好的均匀性，结构非常完整。

此外，图 2C 为对比例 1 的浇注料和本专利实施例 1 试样的显微结构对比，a、b 和 c 分别为对比例 1 浇注料在 30min、40min 和 50min 时的显微结
30 构，d、e、f 分别为实施例 1 试样在 30min、40min 和 50min 时的显微结构。从微结构中也可看出，对比例 1 的浇注料的结构是很不均匀的，熔渣可以沿

着孔洞比较多的地方渗透很深，而本专利实施例 1 的变质层却非常薄，且很均匀。这也显示出本发明试样的性能出色。

实验例 3 熔渣侵蚀以及热震稳定性的实验

- 5 将实施例 1-17 以及对比例 1 所得到的耐火材料进行渣侵蚀情况以及热震稳定性的实验，其中，关于熔渣侵蚀情况的测定：首先将实验后的坩埚沿中间面切开，在坩埚壁上取样并进行电镜观察和测量，从而测得熔渣侵蚀情况。热震稳定性实验按照 GB/T 30873-2014 测定，其结果如表 3 所示。

表 3 实验数据

	渣侵蚀情况, $\mu\text{m}/40\text{min}$	热震稳定性, 次
实施例 1	100 μm	10
实施例 2	130 μm	16
实施例 3	124 μm	14
实施例 4	155 μm	12
实施例 5	142 μm	13
实施例 6	134 μm	12
实施例 7	147 μm	10
实施例 8	160 μm	11
实施例 9	158 μm	10
实施例 10	154 μm	13
实施例 11	133 μm	10
实施例 12	117 μm	8
实施例 13	165 μm	12
实施例 14	170 μm	17
实施例 15	183 μm	16
实施例 16	138 μm	5
实施例 17	210 μm	15
实施例 18	128 μm	12
对比例 1	7.5mm	15

- 10 对耐火材料来讲，其能否应用及性能评价除与其耐熔渣侵蚀性有关外，还需要考虑耐火材料在温度急冷急热条件下的热震稳定性；如果热震稳定性不好，则使用中可能出现裂纹，影响材料使用性能。

- 对于耐侵蚀性而言，在相同体积密度的情况下， ZrO_2 的加入是有利的；相对于 CA6、C2M2A8、CM2A8，刚玉的耐侵蚀性较好。对于成分相同情况
15 下，体积密度大的耐火材料的耐侵蚀性比较好。

对于热震稳定性， ZrO_2 的加入是有利的，CA6 的加入比加入同等质量的

刚玉、C2M2A8、CM2A8 的耐火材料的热震稳定性好；在成分相同情况下，体积密度小，则热震稳定性相对要好些。

另外，还需考虑耐火材料的性价比，比如添加氧化锆的耐火材料的抵抗熔渣侵蚀性和热震稳定性都很好，而且添加量多的情况下，其性能也较出色，
5 但是氧化锆比较昂贵，因此，对于本发明的实施例，其性能优劣是综合比较的结果。

以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非是对本发明作其它形式的限制，任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更
10 或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型，仍属于本发明技术方案的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种耐蚀损性耐火材料，所述耐火材料的物相包括刚玉和选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的耐火材料，其中，以在所述耐火材料的物相所占的质量百分比计，刚玉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 ZrO_2 中的一种或两种以上的物相之和 $\geq 90\%$ ；
优选的，刚玉物相为 26.5-89.5%，优选为 32-89.5%，进一步优选为 32.0-88.0%；
- 10 CA6+C2M2A14+CM2A8 物相总量之和为 5.25-66.5%，优选为 5.25-62.0%，进一步优选 6.0-62.0%；以及
ZrO₂ 物相为 0-35%，优选为 0-30%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的耐火材料，其中，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，促烧结的杂质组分含量 $\leq 1.5\%$ ，优选 $\leq 1.0\%$ 。
- 15 4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料的化学成分包括 Al_2O_3 、CaO、MgO 和 ZrO_2 ，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述 Al_2O_3 为 59.5-98.99%，优选为 64.57-98.99%；所述 CaO 为 0.30-5.58%，优选为 0.35-5.58%，进一步优选为 0.30-5.20% 或 0.35-5.20%；所述 MgO 为 0-5.58% 以及所述 ZrO_2 为 0-35%。
- 20 5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料的体积密度为 $2.90-3.65g/cm^3$ ，优选为 $2.95-3.45g/cm^3$ ，进一步优选为 $2.95-3.30g/cm^3$ 。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的耐火材料，其中，所述耐火材料通过包含下述步骤的方法制备得到：
- 25 将颗粒料和细粉混合得到混合料，将所述混合料进行热压烧结得到。
7. 根据权利要求 6 所述的耐火材料，其中，所述颗粒料与所述细粉的质量比例为 30-65:35-70。
8. 根据权利要求 6 或 7 所述的耐火材料，其中，所述颗粒料包括刚玉颗粒料和混合颗粒料，优选的，以在颗粒料中所占的质量百分比计，所述刚玉
- 30 颗粒料为 65-100%，所述混合颗粒料为 0-35%；

优选的,所述混合颗粒料选自 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种以上;

优选的,所述刚玉颗粒料选自板状刚玉颗粒料、烧结刚玉颗粒料、白刚玉颗粒料、致密刚玉颗粒和亚白刚玉颗粒料中的一种或两种以上。

5 9. 根据权利要求 6-8 中任一项所述的耐火材料,其中,所述细粉包括 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉和含 ZrO_2 的细粉,优选的,以在细粉中所占的质量百分比计,所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉为 50-100%,所述含 ZrO_2 的细粉为 0-50%;

10 优选的,所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉包括含 Al_2O_3 的细粉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 MgO-CaO 系细粉中的一种或两种以上的细粉;

优选的,所述 MgO-CaO 系细粉为含 MgO 的细粉和/或含 CaO 的细粉;

优选的,所述含 Al_2O_3 的细粉选自活性 α - Al_2O_3 粉、 γ - Al_2O_3 粉、 ρ - Al_2O_3 粉、氢氧化铝、工业氧化铝、白刚玉粉、烧结刚玉粉和板状刚玉粉中的一种或两种以上的细粉;

15 优选的,所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁、轻烧氧化镁、水镁石、氢氧化镁、氯化镁、高纯氧化镁和电熔氧化镁中的一种或两种以上的细粉;

优选的,所述含 CaO 的细粉选自生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CA6、C2M2A14 和 CM2A8 中一种或两种以上;

20 优选的,所述含 ZrO_2 的细粉选自单斜氧化锆、四方氧化锆、脱硅锆和电熔氧化锆中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求 6-9 中任一项所述的耐火材料,其中,所述细粉的粒径 $\leq 0.088\text{mm}$;优选的,所述颗粒料的粒径为 0.088-10mm,优选为 0.088-8mm。

25 11. 根据权利要求 6-10 中任一项所述的耐火材料,其中,所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和低温预烧结后进行热压烧结。

12. 根据权利要求 11 所述的耐火材料,其中,热压烧结的温度为 $1550-1800^\circ\text{C}$,优选的,热压强度为 0.5-30MPa。

13. 一种耐火材料的制备方法,其包括下述步骤:

30 将颗粒料和细粉混合得到混合料,将所述混合料进行热压烧结得到。

14. 根据权利要求 13 所述的制备方法, 其中, 所述颗粒料与所述细粉的质量比例为 30-65:35-70。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的制备方法, 其中, 所述颗粒料包括刚玉颗粒料和混合颗粒料, 优选的, 以在颗粒料中所占的质量百分比计, 所述刚玉颗粒料为 65-100%, 所述混合颗粒料为 0-35%;

优选的, 所述混合颗粒料为 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种以上;

优选的, 所述刚玉颗粒料选自板状刚玉、烧结刚玉、白刚玉、致密刚玉和亚白刚玉中的一种或两种以上。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述细粉包括 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉和含 ZrO_2 的细粉, 优选的, 以在细粉中所占的质量百分比计, 所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉为 50-100%, 所述含 ZrO_2 的细粉为 0-50%;

优选的, 所述 Al_2O_3 -CaO-MgO 系细粉包括含 Al_2O_3 的细粉以及选自 CA6、C2M2A14、CM2A8 和 MgO-CaO 系细粉中的一种或两种以上的细粉;

优选的, 所述 MgO-CaO 系细粉为含 MgO 的细粉和/或含 CaO 的细粉;

优选的, 所述含 Al_2O_3 的细粉选自活性 α - Al_2O_3 粉、 γ - Al_2O_3 粉、 ρ - Al_2O_3 粉、氢氧化铝、工业氧化铝、白刚玉粉、烧结刚玉粉和板状刚玉粉中的一种或两种以上的细粉;

优选的, 所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁、轻烧氧化镁、水镁石、氢氧化镁、氯化镁、烧结氧化镁和电熔氧化镁中的一种或两种以上的细粉;

优选的, 所述含 CaO 的细粉选自生石灰、石灰石、氢氧化钙、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CA6、C2M2A14 和 CM2A8 中一种或两种以上;

优选的, 所述含 ZrO_2 的细粉选自单斜氧化锆、四方氧化锆、脱硅锆和电熔氧化锆中的一种或两种以上。

17. 根据权利要求 13-16 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述细粉的粒径 $\leq 0.088\text{mm}$; 优选的, 所述颗粒料的粒径为 0.088-10mm, 优选为 0.088-8mm。

18. 根据权利要求 13-17 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述热压烧结为将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温

成型后再放入高温装置的模具中进行热压烧结或者将所述混合料经常温成型和低温预烧结后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

19. 根据权利要求 18 所述的制备方法, 其中, 所述热压烧结的温度为 1550-1800°C, 优选的, 热压强度为 0.5-30MPa。

5 20. 一种钢水冶炼用钢包的工作衬, 其包括权利要求 1-12 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

10 21. 一种铝液冶炼和输运包的工作衬, 其包括权利要求 1-12 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

22. 一种工业窑炉的耐火材料衬体, 其包括权利要求 1-12 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 13-19 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

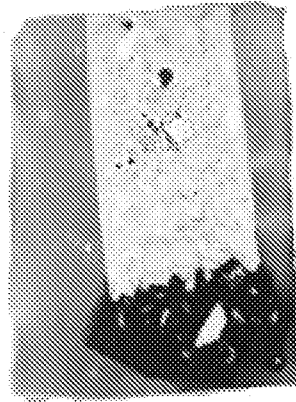


图 1A

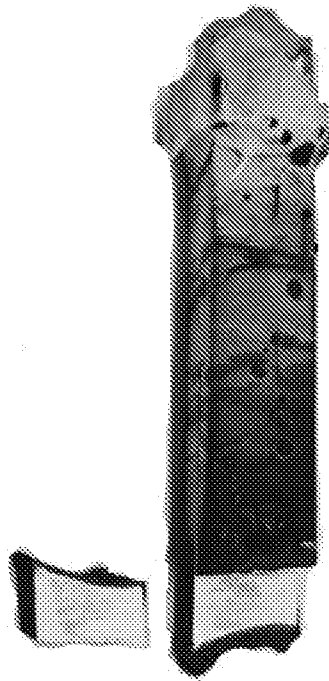


图 1B

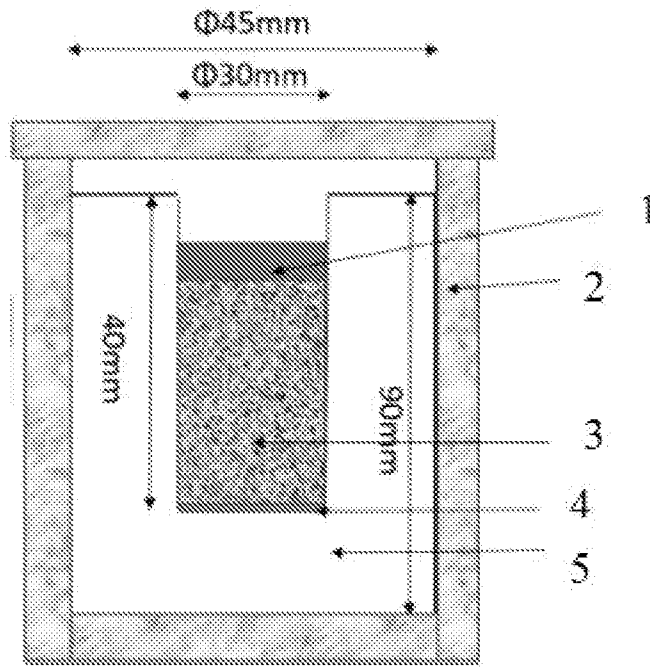


图 2A

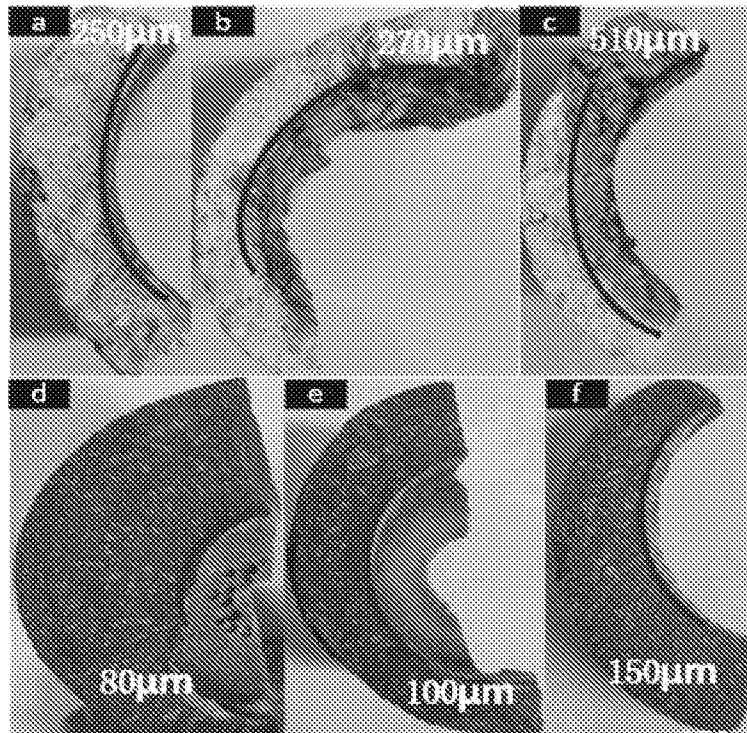


图 2B

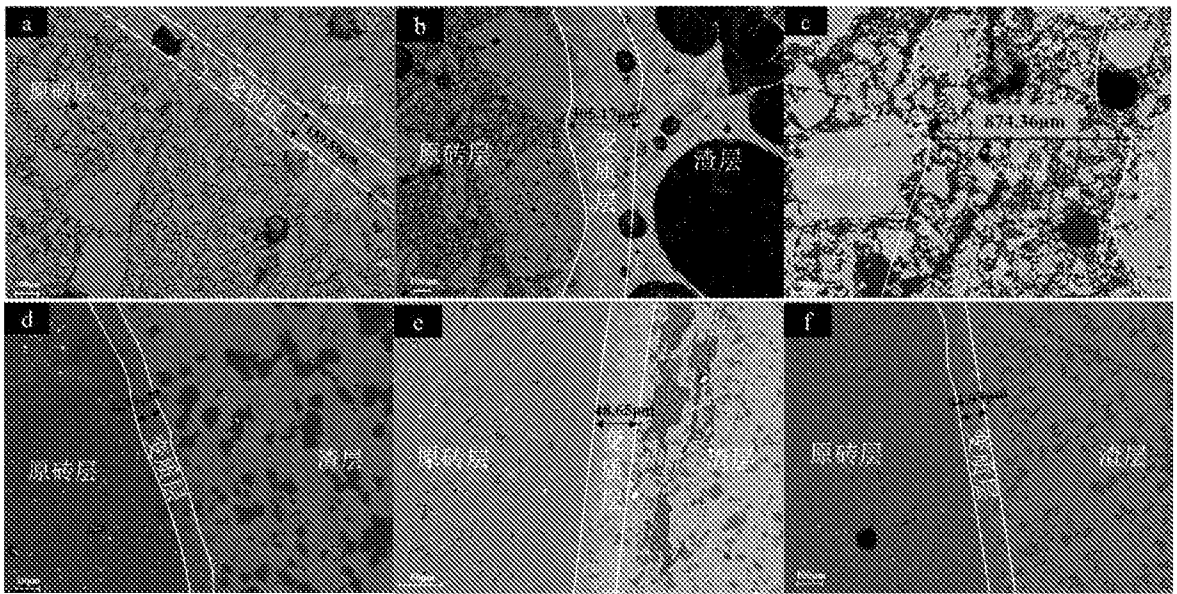


图 2C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/091728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/66(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, WPABSC, ENTXTC, VEN, CJFD, ELSEVIER: 六铝酸钙, 刚玉, 锆, 热压烧结, CaAl ₁₂ O ₁₉ , CA6, C2M2A14, CM2A8, Ca ₂ Mg ₂ Al ₂₈ O ₄₆ , CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ , calcium hexaaluminate, corundum, Zr, zirconium, hot press sintering		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102718514 A (JIANGSU JINGXIN HIGH TEMPERATURE MATERIALS CO., LTD.) 10 October 2012 (2012-10-10) description, paragraphs 8-11	1, 3-5
X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 06 February 2002 (2002-02-06) claims 1-23	1-5
X	CN 112125651 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 December 2020 (2020-12-25) embodiments 1-3	1, 2, 4, 5
Y	CN 102718514 A (JIANGSU JINGXIN HIGH TEMPERATURE MATERIALS CO., LTD.) 10 October 2012 (2012-10-10) description, paragraphs 8-11	1-22
Y	王恩会等 (WANG, Enhui et al.). "功能化新型耐火材料的设计、制备及应用 (Design, preparation, and application of new functional refractories)" <i>工程科学学报 (Chinese Journal of Engineering)</i> , Vol. 41, No. 12, 31 December 2019 (2019-12-31), ISSN: 2095-9389, page 1524, sections 2.1 and 2.2	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 July 2022		Date of mailing of the international search report 03 August 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/091728

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106431430 A (ZHEJIANG ZHENGHAO REFRACTORIES CO.) 22 February 2017 (2017-02-22) abstract	1-22
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/091728

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102718514	A	10 October 2012	CN	102718514	B	20 May 2015
EP	1178023	A1	06 February 2002	None			
CN	112125651	A	25 December 2020	None			
CN	106431430	A	22 February 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/091728

<p>A. 主题的分类</p> <p>C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/66(2006.01)i; C04B 35/645(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C04B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX、WPABSC、ENTXTC、VEN、CJFD、ELSEVIER; 六铝酸钙、刚玉、锆、热压烧结、CaAl12O19、CA6、C2M2A14、CM2A8、Ca2Mg2Al28O46、CaMg2Al16O27、calcium hexaaluminate、corundum、Zr、zirconium、hot press sintering</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段</td> <td>1、3-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 2002年2月6日 (2002 - 02 - 06) 权利要求1-23</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112125651 A (武汉理工大学) 2020年12月25日 (2020 - 12 - 25) 实施例1-3</td> <td>1-2、4-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>王恩会等, “功能化新型耐火材料的设计、制备及应用” 工程科学学报, 第41卷, 第12期, 2019年12月31日 (2019 - 12 - 31), ISSN: 2095-9389, 第1524页2.1和2.2节</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106431430 A (浙江正豪耐火材料有限公司) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 摘要</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段	1、3-5	X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 2002年2月6日 (2002 - 02 - 06) 权利要求1-23	1-5	X	CN 112125651 A (武汉理工大学) 2020年12月25日 (2020 - 12 - 25) 实施例1-3	1-2、4-5	Y	CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段	1-22	Y	王恩会等, “功能化新型耐火材料的设计、制备及应用” 工程科学学报, 第41卷, 第12期, 2019年12月31日 (2019 - 12 - 31), ISSN: 2095-9389, 第1524页2.1和2.2节	1-22	Y	CN 106431430 A (浙江正豪耐火材料有限公司) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 摘要	1-22
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段	1、3-5																					
X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 2002年2月6日 (2002 - 02 - 06) 权利要求1-23	1-5																					
X	CN 112125651 A (武汉理工大学) 2020年12月25日 (2020 - 12 - 25) 实施例1-3	1-2、4-5																					
Y	CN 102718514 A (江苏晶鑫高温材料有限公司) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书8-11段	1-22																					
Y	王恩会等, “功能化新型耐火材料的设计、制备及应用” 工程科学学报, 第41卷, 第12期, 2019年12月31日 (2019 - 12 - 31), ISSN: 2095-9389, 第1524页2.1和2.2节	1-22																					
Y	CN 106431430 A (浙江正豪耐火材料有限公司) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 摘要	1-22																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年7月26日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月3日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>焦磊</p> <p>电话号码 62084038</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/091728

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 102718514 A	2012年10月10日	CN 102718514 B	2015年5月20日
EP 1178023 A1	2002年2月6日	无	
CN 112125651 A	2020年12月25日	无	
CN 106431430 A	2017年2月22日	无	