

# (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 2022/237769 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/CN2022/091933

(22) 国际申请日: 2022年5月10日 (10.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202110507748.0 2021年5月10日 (10.05.2021) CN

(71) 申请人: 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)。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,

(54) Title: REFRACTORY MATERIAL WITH FUNCTION OF CLEANING MOLTEN STEEL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有洁净钢水功能的耐火材料、制备方法及其应用

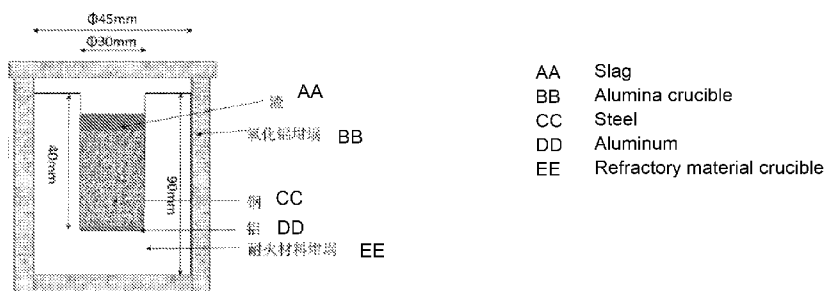


图 1

(57) Abstract: The present application discloses a refractory material with the function of cleaning molten steel, a preparation method therefor and the use thereof. The material phase of the refractory material of the present application comprises one or more of CA6, CMA, corundum and ZrO<sub>2</sub>. The refractory material prepared by the present application has a high purity, good erosion resistance, good slag permeability resistance and high thermal shock stability, reduces the amount of refractory material eroded into molten steel, reduces the pollution of the molten steel, and can also give full play to the performance advantages of high-purity raw materials.

(57) 摘要: 本申请公开了一种具有洁净钢水功能的耐火材料、制备方法及其应用。本申请的耐火材料的物相包括CA6、CMA、刚玉和ZrO<sub>2</sub>中的一种或两种以上。本申请制得的耐火材料纯度高、耐侵蚀性好、抗熔渣渗透性好且热震稳定性高, 减少了被侵蚀进入钢水中的耐火材料量, 减少了对钢水的污染, 同时能够充分发挥高纯原料的性能优势。



WO 2022/237769 A1

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,  
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))。

## 一种具有洁净钢水功能的耐火材料、制备方法及其应用

### 技术领域

本申请涉及耐火材料技术领域，尤其涉及一种具有洁净钢水功能的耐火材料、制备方法及其应用。

### 背景技术

目前，高性能模具钢、硅片切割丝用钢、汽车变速箱用钢等一些中高端钢种往往因为非金属夹杂物控制不够导致钢材性能不稳定，非金属夹杂除与冶炼工艺有关外，还与耐火材料的损毁紧密相关。在精炼过程中，耐火材料的损毁是非常严重的，也是损毁很快的，这也导致更多的耐火材料进入钢中形成夹杂。

耐火材料对钢水的污染，一方面来自于耐火材料被熔渣损毁后进入到钢中，形成夹杂，另一方面，耐火材料中的相关组分的氧势较高，导致钢水氧化，形成夹杂，像  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等高氧势组分。因此，具备洁净钢水功能的耐火材料应具备以下特点：

- (1) 耐火材料具有较高的熔融温度和使用温度；
- (2) 耐火材料中尽量不含高氧势组分，不会导致钢水氧化性能成夹杂；
- (3) 耐火材料的抗熔渣侵蚀和抗熔渣渗透性很好，变质层形成较慢，熔渣蚀损较慢，尽量减少进入到钢水中的速率；

而要实现这些，首先，原料必须是低氧势、耐高温及和熔渣的高温反应速率小，其次，原料要具有释放出  $\text{C12A7}$ 、净化钢水的潜在功能；然后，耐火材料制备技术要创新，要保障结构均匀、减少低温烧结剂的引入等。

目前，就耐火原料来讲，具备上述功能的仅有  $\text{CaO}$ ，但  $\text{CaO}$  易水化，很难实用。从耐火材料来讲，因其研制理念和传统理论，降低熔渣渗透深度是很难做到的，因为材料中的气孔和结构均匀性是很难解决的。从耐火材料制备技术而言，目前的制备技术除了常温液压成形、摩擦压砖机的冲击成形、常温振动成型外，还有浇注振动成型、喷射成型等，但这些都无法解决材料的结构均匀性和烧结问题。因此，现有技术主要存在以下问题及缺陷为：

(1) 现有可工业应用的钢包工作衬耐火材料，像刚玉-尖晶石浇注料、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  系浇注料等耐火材料自身都没有净化钢水的功能，而诸如此类的耐火材料所用的原料，像板状刚玉、白刚玉、亚白刚玉以及铝矾土、莫来石等也都没有净化钢水的功能。原料没有净化钢水功能，耐火材料自然也就没有净化钢水的功效；

(2) 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，其气孔分布是非常不均匀的；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，熔渣渗透深度也很难控制在较低水平，由此将导致耐火材料大量被蚀损到钢水中，不但没有净化钢水功能，相反，却大大污染了钢水；

(3) 无论是刚玉-尖晶石系列浇注料，还是新近出现的含六铝酸钙的材料，都存在气孔率较高、损毁较快的缺陷，都导致较多耐火材料进入到钢中形成夹杂；

(4) CA6 材料具有低氧势、熔点高，使用温度高，及非常重要的潜在净化钢水的功能，但是鉴于 CA6 的结晶结构特点和很难烧结的特性，CA6 材料的体积密度很低，因此，目前的六铝酸钙系浇注料都是通过添加  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等促烧结组分，都是以牺牲材料高温性能为代价的，不但大幅度降低材料的高温性能，而且将高氧势的添加剂引入，这样就使本来氧势很低、不污染钢水的六铝酸钙增加了有害组分；

(5) 六铝酸钙含量较高的浇注料体积密度大都在  $2.60\sim 2.90\text{g/cm}^3$ ，气孔率较高甚至高达  $15\sim 23\%$ ，抵抗钢液的冲刷性较差，损毁速度很快，大量耐火材料进入到钢水中，不但没有净化钢水，却污染了钢水；

(6) 现有耐火材料的制备技术和研制理念，导致耐火材料的气孔率都无法降至较低水平，如果过低则热震稳定性不好，因此，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。

解决以上问题及缺陷的难度为：

(1) 即使 CA6 相比较目前的传统原料具有热震稳定性好，抗渗透性好的优点，但是基于目前耐火材料领域的现有技术，通过引入六铝酸钙也无法解决抗侵蚀性、抗渗透性和热震稳定性能之间的矛盾，这是由现有耐火材料

的研制理念决定的；研制思路和理念没变，仅靠加入某种组分是很难解决问题的，添加六铝酸钙的材料体系仍然气孔率较高；（2）六铝酸钙原料，由于其特有的片层状结构和各向异性的结晶特性，很难依靠自身的质点扩散实现烧结，需要加入  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等促烧结组分，通过高温形成液相来加入质点的扩散，否则六铝酸钙原料的致密度较低，材料的气孔率较高，强度较低，无法满足使用；（3）促烧结组分的引入导致六铝酸钙纯度下降、高温性能下降，尤其是高氧势促烧结组分导致材料的氧势增加，导致钢水的脱氧夹杂，影响钢材质量；（4）鉴于高温液相的表面张力，添加促烧结组分和高温液相的拉力尽管可以实现六铝酸钙材料的烧结，但很难将颗粒拉近、致密化，因此基于液相烧结的纯度较高的六铝酸钙材料的体积密度一般都在  $2.90 \text{ g/cm}^3$  以下；如果要达到  $2.90 \text{ g/cm}^3$  以上，则需要加入较多烧结助剂，材料的高温性能将直线下降；（5）鉴于高温液相的表面张力作用有限，液相很难将颗粒拉近、致密化，因此，基于液相烧结的耐火材料的孔隙结构是不均匀的，不但很难保障热震稳定性，也因存在气孔集中而导致损毁不均衡，出现局部损毁过快。

解决以上问题及缺陷的意义为：基于高纯度、低氧势及具有潜在净化钢水功能的 CA6 基础上，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、耐侵蚀性和能净化钢水功能的耐火材料，能够充分发挥高纯原料耐侵蚀性上的优势、净化钢水的功能；构建出气孔组织结构均匀且气孔率较低的耐火材料，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，侵蚀性过快问题，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、CA6 材料净化钢水的功能，而且兼顾了热震稳定性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，减少了向钢中引入耐火材料夹杂的难题，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，本申请提供了一种具有洁净钢水功能的耐火材料、制备方法及其应用。本申请基于高纯度、高耐蚀损性原料，在不添加促烧结组分、不生成低熔点液相、不依赖液相烧结的情况下，制得纯度高、耐侵蚀性好、抗熔渣渗透性好且热震稳定性高的六铝酸钙系耐火材料制品，减少了

被侵蚀进入钢水中的耐火材料量，减少了对钢水的污染，同时能够充分发挥高纯原料的性能优势；构建出材料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；基于 CA6 的结晶结构、物相和化学成分上的特色，充分发挥六铝酸钙低氧势、吸附夹杂和净化钢水的功能。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，铝液包的寿命问题以及其它类似窑炉的损毁过快问题，经济效益和社会经济效益非常显著。

本申请具体技术方案如下：

1. 一种具有洁净钢水功能的耐火材料，其特征在于，所述耐火材料的物相包括 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  中的一种或两种以上。

2. 根据项 1 所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  的总物相含量 $\geq 90\%$ ；其中，

所述 CA6 物相含量为 0~100%；

所述 CMA 物相含量为 0~100%；

所述  $ZrO_2$  物相含量为 0~35%，优选为 0~15%；

所述刚玉物相含量为 0~70%，优选为 0~30%；

优选地，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 30%~100%，优选为 55%~100%或 52.5~100%；

更优选地，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 的物相含量为 30%~100%，优选为 52.5%~100%或 55%~100%。

3. 根据项 1 或 2 所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中的促烧结组分含量 $\leq 1.5\%$ ，优选为 0。

4. 根据项 1~3 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料的化学成分包括：

53.20%~97.13%或 55.72%~97.48%的  $Al_2O_3$ ，优选为 71.06%~94.10%或 72.86%~94.12%的  $Al_2O_3$ ；更优选为 75.58%~94.10%的  $Al_2O_3$ 。

1.60%~8.40%或 1.76%~8.4%的 CaO，优选为 3.05%~8.40%或 3.2%~8.4%的 CaO，更优选为 4.16%~8.40%的 CaO；

0~8.4%的 MgO, 优选为 0~6.72%的 MgO; 以及  
0~35%的 ZrO<sub>2</sub>, 优选为 0~15%的 ZrO<sub>2</sub>。

5. 根据项 1~4 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 所述耐火材料的体积密度为 2.90~3.65g/cm<sup>3</sup>, 优选为 2.95~3.35g/cm<sup>3</sup>。

6. 根据项 1~5 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉、CA6、CMA 和 ZrO<sub>2</sub> 中的一种或两种以上;

以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计, 所述基质部分中,

所述刚玉物相含量为 0~100%, 优选为 0~50%;

所述 CA6 物相含量为 0~100%;

所述 CMA 物相含量为 0~100%;

所述 ZrO<sub>2</sub> 物相含量为 0~50%, 优选为 0~25%;

优选地, 以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计, 所述基质部分中, 所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 25%~100%;

更优选地, 以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计, 所述基质部分中, 所述 CA6 的物相含量为 25%~100%。

7. 根据项 1~6 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计, 所述耐火材料的基质部分的化学成分包括:

41.2%~99.5% 或 42.5%~100%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 优选为 63.15%~95.80% 或 64.29%~95.8%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 更优选为 67.46%~95.80%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

0~8.4%的 CaO, 优选为 1.35%~8.40%或 1.47%~8.4%的 CaO, 更优选为 2.0%~8.40%的 CaO;

0~8.4%的 MgO, 优选为 0~6.72%的 MgO; 以及

0~50%的 ZrO<sub>2</sub>, 优选为 0~25%的 ZrO<sub>2</sub>。

8. 根据项 1~7 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 其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所述耐火材料。

9. 根据项 8 所述的耐火材料, 其特征在于, 所述颗粒料与所述细粉的质量比为 30~65:35~70; 优选为 40~65:35~60。

10. 根据项 8 或 9 所述的耐火材料, 其特征在于, 所述颗粒料选自 CA6 颗粒料、CMA 颗粒料中的一种或两种。

11. 根据项 8~10 中任一项所述的耐火材料,其特征在於,所述细粉包括  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  系细粉;

优选地,所述细粉还包括含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;

优选地,以所述细粉总质量的百分含量计,所述细粉包含 50%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  系细粉和 0~50%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;优选所述细粉包含 75%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  系细粉和 0~25%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;

优选地,所述  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  系细粉选自 CA6 细粉、CMA 细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉两者的混合粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉及含 MgO 的细粉三者的混合粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉选自活性  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、氢氧化铝细粉、工业氧化铝细粉、白刚玉细粉、烧结刚玉细粉和板状刚玉细粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁细粉、轻烧氧化镁细粉、水镁石细粉、氢氧化镁细粉、氯化镁细粉、烧结氧化镁细粉和电熔氧化镁细粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含 CaO 的细粉选自生石灰细粉、石灰石细粉、氢氧化钙细粉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含  $\text{ZrO}_2$  的细粉选自单斜氧化锆细粉、四方氧化锆细粉、脱硅锆细粉和电熔氧化锆细粉中的一种或两种以上。

12. 根据项 8~11 中任一项所述的耐火材料,其特征在於,所述细粉的粒径小于 0.088mm,所述颗粒料的粒径为 0.088~10mm。

13. 根据项 8~12 中任一项所述的耐火材料,其特征在於,

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烧结后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

14. 根据项 8~13 所述的耐火材料,其特征在於,所述热压烧结的温度为 1550~1800℃;优选地,所述热压烧结的压力为 0.5~30MPa。

15. 根据项 8~14 中任一项所述的耐火材料,其特征在於,以所述颗粒料总质量的百分含量计,所述颗粒料的化学成分中的  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  的总含量 $\geq 97.5\%$ ,所述颗粒料的体积密度 $\geq 2.90\text{g/cm}^3$ 。

16. 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所述耐火材料。

17. 根据项 16 所述的制备方法,其特征在於,所述颗粒料与所述细粉的质量比为 30~65:35~70,优选为 40~65:35~60。

18. 根据项 16 或 17 所述的制备方法,其特征在於,所述颗粒料选自 CA6 颗粒料、CMA 颗粒料中的一种或两种。

19. 根据项 16~18 中任一项所述的制备方法,其特征在於,所述细粉包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  系细粉;

优选地,所述细粉还包括含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;

优选地,以所述细粉总质量的百分含量计,所述细粉包含 50%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  系细粉和 0~50%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;优选所述细粉包含 75%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  系细粉和 0~25%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;

优选地,所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  系细粉选自 CA6 细粉、CMA 细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含  $\text{CaO}$  的细粉两者的混合粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含  $\text{CaO}$  的细粉及含  $\text{MgO}$  的细粉三者的混合粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉选自活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、氢氧化铝细粉、工业氧化铝细粉、白刚玉细粉、烧结刚玉细粉和板状刚玉细粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含  $\text{MgO}$  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;

优选地,所述含  $\text{CaO}$  的细粉选自生石灰细粉、石灰石细粉、氢氧化钙细粉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉中的一种或两种以上;

优选地,所述含  $\text{ZrO}_2$  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。

20. 根据项 16~19 中任一项所述的制备方法,其特征在於,所述细粉的粒径小于 0.088mm,所述颗粒料的粒径为 0.088~10mm。

21. 根据项 16~20 中任一项所述的制备方法，其特征在于，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烧结后再放入高温装置进行热压烧结。

22. 根据项 16~21 所述的制备方法，其特征在于，所述热压烧结的温度为 1550~1800℃；优选地，所述热压烧结的压力为 0.5~30MPa。

23. 根据项 16~22 中任一项所述的制备方法，其特征在于，以所述颗粒料总质量的百分含量计，所述颗粒料的化学成分中的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 的总含量≥97.5%，所述颗粒料的体积密度≥2.90g/cm<sup>3</sup>。

24. 一种钢水冶炼用钢包的工作衬，其特征在于，其包括项 1~15 中任一项所述的耐火材料或者项 16~23 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

25. 一种铝液冶炼和输运包的工作衬，其特征在于，其包括项 1~15 中任一项所述的耐火材料或者项 16~23 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

26. 一种工业窑炉的耐火材料衬体，其特征在于，其包括项 1~15 中任一项所述的耐火材料或者项 16~23 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

现有的耐火材料，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；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；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。现有可用的耐火材料及耐火材料原料都没有净化钢水的潜在功能。

六铝酸钙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；现有的耐火材料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。相比于现有技术，本申请的耐火材料具有如下优势：

(1) 本申请提供的耐火材料在制备过程中不使用任何促烧结组分（所述促烧结组分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  等，其中  $\text{R}_2\text{O}$  为  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的总称），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，本申请提供的耐火材料的高温液相量少、材料结构均匀、热震稳定性能好，蚀损均匀；

(2) 本申请提供的耐火材料，由原料引入的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{R}_2\text{O}$ （ $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  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六铝酸钙系耐火材料的纯度，高温液相少，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，对钢水的污染小；

(3) 本申请提供的耐火材料的物相包括刚玉、CA6、CMA 和  $\text{ZrO}_2$  中的一种或两种以上，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中的总物相含量  $\geq 90\%$ ；物相纯度高且以 CA6 结构物相为主，所述 CA6 结构物相包括 CA6 物相以及基于 CA6 结构合成的 CMA 物相，CA6 结构物相在与熔渣反应时释放出具有精炼效果的 C12A7，脱硫、吸附夹杂、净化钢水；

(4) 本申请提供的 CA6 系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六铝酸钙系耐火材料；在保持材料体系高纯度的情况下，高体密的本申请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，进入到钢水中的夹杂物也将减少，大大有利于钢水品质的洁净化；

(5) 本申请提供的耐火材料的组织结构均匀，也不会出现局部超前损毁问题，该材料在使用过程中是均衡、缓慢被腐蚀掉的，不会出现剥落型的层状掉落和大块损毁，对钢水的污染小，使用寿命将大幅度增加；

(6) 本申请提供的耐火材料基于高纯原料，致密度高，同时材料结构均匀、高氧势组分少（是指  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  等），因此，该材料具有出色的抗熔渣侵蚀性、抗渗透性和热震稳定性，很好地解决了三者的矛盾，充分发挥了高纯原料的性能优势，大大提高了材料的使用寿命，也起到了洁净化钢水的功效，能广泛应用于冶金行业，也可广泛用于水泥回转窑过渡带和其它工业窑炉的砌筑，增加设备运行周期，减少生产成本，节能减排；

(7) 本申请提供的制备方法，选用的原料简单且来源丰富，在不使用

任何促促烧组分的情况下，借助于热压烧结工艺，可以实现六铝酸钙系高纯耐火材料的良好烧结，方法科学合理；

(8) 本申请提供的六铝酸钙系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，可脱硫和吸附夹杂，极大地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，能够增加设备运行周期，提高经济效益，社会效益显著；

(9) 本申请的六铝酸钙系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) 本申请的六铝酸钙系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。

## 附图说明

图 1 是本申请实施例 1 制备的坩埚进行钢水冶炼的示意图。

图 2 是在本申请实施例与熔渣之间形成的界面结构图。

## 具体实施方式

下面结合附图所描述的实施方式对本申请做以详细说明，其中所有附图中相同的数字表示相同的特征。虽然附图中显示了本申请的具体实施例，然而应当理解，可以以各种形式实现本申请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申请，并且能够将本申请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

后续描述为实施本申请的较佳实施方式，然而所述描述乃以说明书的一般原则为目的，并非用以限定本申请的范围。本申请的保护范围当视所附权利要求所界定者为准。

本申请提供了一种具有洁净钢水功能的耐火材料，所述耐火材料的物相包括 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  中的一种或两种以上。

在一个具体实施方式中，所述耐火材料的物相由 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  中的一种或两种以上组成。

在一个具体实施方式中，所述耐火材料的物相还包括 MA。

本申请中的“CA6”为六铝酸钙的简写，其结构式为  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ，熔点为  $1875^\circ C$ ，理论密度为  $3.79g/cm^3$ ；该材料的特点是：在低氧分压下的稳定性好；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；在与熔渣反应时，生成 CA2 ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$  的简写)、CA ( $CaO \cdot Al_2O_3$  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。

本申请中的“MA”为  $MgO \cdot Al_2O_3$  的简写；本申请中的“C2M2A14”为  $2CaO \cdot 2MgO \cdot 14Al_2O_3$  的简写；本申请中的“CM2A8”为  $CaO \cdot 2MgO \cdot 8Al_2O_3$  的简写；本申请中的“CMA”为 C2M2A14 和 CM2A8 的统称。C2M2A14 和 CM2A8 都是基于 CA6 结构单元与 MA 在 C 轴向堆叠而成，其性质类似于 CA6。

本申请中的“物相”是物质中具有特定的物理化学性质的相。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系成分等折合为 CA6、CMA 等), 然后将所有这些物相归一化为 100%, 计算出各物相的百分比含量。

关于 ZrO<sub>2</sub> 在化学成分中的含量, 因 HfO<sub>2</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 共生, 很难分离, 所以在本专利的 XRF 中, HfO<sub>2</sub> 含量被计算在 ZrO<sub>2</sub> 含量中。

在一个具体实施方式中, 本申请的耐火材料, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中 CA6、CMA、刚玉和 ZrO<sub>2</sub> 总物相含量 ≥ 90%; 例如可为 90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、100% 等。

在一个优选的实施方式中, 本申请的耐火材料中, 以所述耐火材料总质量的百分含量计,

所述 CA6 物相含量为 0~100%;

所述 CMA 物相含量为 0~100%;

所述 ZrO<sub>2</sub> 物相含量为 0~35%, 优选为 0~15%;

所述刚玉物相含量为 0~70%, 优选为 0~30%。

例如, CA6 物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等;

CMA 物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等;

ZrO<sub>2</sub> 物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 等;

刚玉物相含量可为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70% 等。

在一个优选的实施方式中, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, 所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 30%~100%, 例如可为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等, 优选为 55%~100%。

在一个更优选的实施方式中, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, 所述 CA6 的物相含量为 30%~100%, 例如可为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、

100%等，优选为 55%~100%。

在一个更优选的实施方式中，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 的物相含量为 30%~100%，优选为 55%~100%。除 CA6 物相外，其它物相的优选顺序为  $ZrO_2 > CMA > 刚玉$ ，即，包含  $ZrO_2$  优于包含 CMA，包含 CMA 优于包含刚玉。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 物相含量为 0~100%，CMA 物相含量为 0~100%，刚玉物相含量为 0~70%， $ZrO_2$  物相含量为 0~35%。

在一个优选的实施方式中，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 物相含量为 0~100%，CMA 物相含量为 0~100%，刚玉物相含量为 0~30%， $ZrO_2$  物相含量为 0~15%，CA6 与 CMA 的总物相含量为 52.5%~100%。

在一个更优选的实施方式中，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 物相含量为 52.5~100%，刚玉物相含量为 0~30%， $ZrO_2$  物相含量为 0~15%。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，促烧结组分  $\leq 1.5\%$ ，优选为 0。

例如，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中的促烧结组分含量可为 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。

所述促烧结组分为  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $R_2O$ ，由于促烧结组分的含量低，材料体系的化学成分纯度高，其中， $R_2O$  指的是碱金属的氧化物。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料的化学成分包括：

55.72%~97.48%的  $Al_2O_3$ ，优选为 72.86%~94.12%的  $Al_2O_3$ ，例如可为 55.72%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97.48%或其之间的任意范围的  $Al_2O_3$ ；

1.76%~8.38%的 CaO，优选为 3.20%~8.40%的 CaO，例如可为 1.76%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.38%或其间的任意范围的 CaO；

0~8.4%的 MgO，优选为 0~6.72%的 MgO，例如可为 0%、0.5%、1%、

1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%或其间的任意范围的 MgO；以及

0~35%的 ZrO<sub>2</sub>，优选为 0~15%的 ZrO<sub>2</sub>，例如可为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%或其间的任意范围的 ZrO<sub>2</sub>。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述耐火材料的化学成分包括：53.20%~97.13%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，0~8.40%的 MgO，1.60%~8.40%的 CaO，0~35%的 ZrO<sub>2</sub>。

在一个优选的实施方式中，本申请的耐火材料，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述耐火材料的化学成分包括：71.06%~94.10%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，0~8.40%的 MgO，3.05%~8.40%的 CaO，0~15%的 ZrO<sub>2</sub>。

在一个更优选的实施方式中，本申请的耐火材料，以在所述耐火材料中所占的质量百分比计，所述耐火材料的化学成分包括：75.58%~94.10%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，4.16%~8.40%的 CaO，0~15%的 ZrO<sub>2</sub>。

所述耐火材料的化学成分通过荧光分析即 XRF 进行测定，按照 GB/T 21114-2007 进行测定。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，其体积密度为 2.90~3.65g/cm<sup>3</sup>，优选为 2.95g/cm<sup>3</sup>~3.35g/cm<sup>3</sup>，例如可为 2.90g/cm<sup>3</sup>、2.91g/cm<sup>3</sup>、2.92g/cm<sup>3</sup>、2.93g/cm<sup>3</sup>、2.94g/cm<sup>3</sup>、2.95g/cm<sup>3</sup>、2.96g/cm<sup>3</sup>、2.97g/cm<sup>3</sup>、2.98g/cm<sup>3</sup>、2.99g/cm<sup>3</sup>、3.00g/cm<sup>3</sup>、3.05g/cm<sup>3</sup>、3.10g/cm<sup>3</sup>、3.15g/cm<sup>3</sup>、3.20g/cm<sup>3</sup>、3.25g/cm<sup>3</sup>、3.30g/cm<sup>3</sup>、3.35g/cm<sup>3</sup>、3.40g/cm<sup>3</sup>、3.45g/cm<sup>3</sup>、3.50g/cm<sup>3</sup>、3.55g/cm<sup>3</sup>、3.60g/cm<sup>3</sup>、3.65g/cm<sup>3</sup> 或其间的任意范围。

所述耐火材料的体积密度按照 GB/T2997-2000 来测定。

在一个具体实施方式中，所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉、CA6、CMA、ZrO<sub>2</sub> 中的一种或两种以上。

在一个具体实施方式中，所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉、CA6 和 CMA。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，

所述刚玉物相含量为 0~100%，优选为 0~50%；

所述 CA6 物相含量为 0~100%；

所述 CMA 物相含量为 0~100%；

所述  $ZrO_2$  物相含量为 0~50%，优选为 0~25%。

例如，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，刚玉物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等；

CA6 物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等；

CMA 物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等；

$ZrO_2$  物相含量可为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 等。

在一个优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 25%~100%，例如可为 25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等。

在一个更优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 的物相含量为 25%~100%，例如可为 25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100% 等。

在一个更优选的实施方式中，所述耐火材料的基质部分中以多相复合为优选，例如， $ZrO_2$ 、CMA、刚玉三相复合要优于 CMA、刚玉两相的复合。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 物相含量为 0~100%，CMA 物相含量为 0~100%，刚玉物相含量为 0~100%， $ZrO_2$  物相含量为 0~50%。

在一个优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 物相含量为 0~100%，CMA 物相含量为 0~100%，刚玉物相含量为 0~50%， $ZrO_2$  物相含量为 0~25%。

在一个更优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 物相含量为 0~100%，刚玉物相含量为

0~50%，ZrO<sub>2</sub>物相含量为 0~25%。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述耐火材料的基质部分的化学成分包括：

42.5%~100%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，优选为 64.29%~95.8%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

0~8.4%的 CaO，优选为 1.47%~8.4%的 CaO；

0~8.4%的 MgO，优选为 0~6.72%的 MgO；以及

0~50%的 ZrO<sub>2</sub>，优选为 0~25%的 ZrO<sub>2</sub>。

例如，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量可为 42.5%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

CaO 的含量可为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；

MgO 的含量可为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；

ZrO<sub>2</sub> 的含量 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%等。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述耐火材料的基质部分的化学成分包括：41.2%~99.5%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，0~8.40%的 MgO，0~8.40%的 CaO，0~50%的 ZrO<sub>2</sub>。

在一个优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述耐火材料的基质部分的化学成分包括：63.15%~95.80%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，0~8.40%的 MgO，1.35%~8.40%的 CaO，0~25%的 ZrO<sub>2</sub>。

在一个更优选的实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述耐火材料的基质部分的化学成分包括：67.46%~95.80%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，2.0%~8.40%的 CaO，0~25%的 ZrO<sub>2</sub>。

其中，所述耐火材料的基质部分指的是耐火材料中不包括颗粒料的部分。所述耐火材料基质部分的物相通过 XRD 进行微区衍射测定。

微区衍射测定的操作方法例如可以为选取 7 块不同样品，并从中切出 7 个试样。将每个试样的基质部分进行微区衍射，并对图谱进行全谱拟合，以确定各物相含量。去掉偏差较大的 2 个数据，然后将剩余的 5 个试样的物相含量进行取平均值即为所述隔热耐火材料基质的物相含量。为保证分析准确，

偏差小，在进行制样和扫描时，应使选取的基质区域最大化。

在一个具体实施方式中，本申请的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所述耐火材料。

所述颗粒料指的是经 180 目方孔筛（例如可为新乡市众拓机械设备有限公司生产的方孔筛）而无法筛下的部分，即位于 180 目方孔筛筛上的部分，颗粒料的粒径在 0.088mm 以上，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、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、10mm、12mm、14mm、15mm、17mm、19mm、20mm、22mm、24mm、25mm 或其间的任意范围，优选为 0.088~10mm。

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，其粒径小于 0.088mm。

本申请的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。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述颗粒料的总质量与所述细粉的总质量比为 30~65:35~70，优选为 40~65:35~60。例如可为 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 或其间的任意范围。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述颗粒料选自 CA6 颗粒料、C2M2A14 颗粒料和 CM2A8 颗粒料中的一种或两种或三种；以所述细粉总质量的百分含量计，所述细粉包含 50%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉，优选包含 75%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉，例如可为 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%或其间的任意范围的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉；以及 0~50%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉，优选为 0~25%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉，例如可为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%或其间的任意范围的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  系细粉选自 CA6 细粉、C2M2A14 细粉、CM2A8 细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含  $\text{CaO}$  的细粉两者的混合粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含  $\text{CaO}$  的细粉及含  $\text{MgO}$  的细粉三者的混合粉中的一种或两种以上；

所述含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉选自活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、氢氧化铝细粉、工业氧化铝细粉、白刚玉细粉、烧结刚玉细粉和板状刚玉细粉中的一种或两种以上；

所述含  $\text{MgO}$  的细粉选自碳酸镁细粉、轻烧氧化镁细粉、水镁石细粉、氢氧化镁细粉、氯化镁细粉、烧结氧化镁细粉和电熔氧化镁细粉中的一种或两种以上；

所述含  $\text{CaO}$  的细粉选自生石灰细粉、石灰石细粉、氢氧化钙细粉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉（CA 细粉）、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉（CA2 细粉）、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉（C12A7 细粉）中的一种或两种以上；

所述含  $\text{ZrO}_2$  的细粉选自单斜氧化锆细粉、四方氧化锆细粉、脱硅锆细粉和电熔氧化锆细粉中的一种或两种以上。

本申请的“含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉”是指其化学成分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氧化铝系细粉。

本申请的“含  $\text{MgO}$  的细粉”是指化学成分主要为  $\text{MgO}$  的细粉。

本申请的“含  $\text{CaO}$  的细粉”指的是指其化学成分中包括  $\text{CaO}$  组分的细粉，或包括  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉，或包括  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉。

本申请的“含  $\text{ZrO}_2$  的细粉”指的是化学成分主要为  $\text{ZrO}_2$  的细粉。

本申请的“活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉”是以工业氧化铝、或氢氧化铝等为原料，经  $1250$ - $1450^\circ\text{C}$  处理而得到的以  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主、活性较高的氧化铝粉体；

本申请的“ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉”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。

本申请的“ $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉”是以氢氧化铝为原料经  $600$ - $900^\circ\text{C}$  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。

本申请的“工业氧化铝细粉”主要成分为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的矿物，是以氢氧化铝为原料，经  $900$ - $1250^\circ\text{C}$  煅烧制备而成的粉体。

本申请的“白刚玉细粉”是以工业氧化铝为原料经电熔融化制备的三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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。

本申请的“烧结刚玉细粉”指以氧化铝为原料，经磨细制成料球或坯体，在 1750~1900℃ 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。

本申请的“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， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量在 97.0% 以上，板片状晶体结构，气孔小且闭气孔较多。

本申请的“轻烧氧化镁细粉”是以菱镁矿主要成分为碳酸镁为原料，经 800-1000℃ 煅烧而制备的活性较高、物相为方镁石的氧化镁系粉体原料。

本申请的“水镁石细粉”是以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为主要成分的原料。

本申请的“烧结氧化镁细粉”是以轻烧氧化镁为原料，经高温煅烧而成、 $\text{MgO}$  含量  $\geq 94.5\%$  的致密氧化镁原料。

本申请的“电熔氧化镁细粉”是以轻烧氧化镁或菱镁矿为原料，经电弧熔融制备的  $\text{MgO}$  含量  $\geq 96.5\%$  的致密氧化镁原料。

本申请的“生石灰细粉”，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： $\text{CaO}$ ，即生石灰，又称云石。

本申请的“单斜氧化锆细粉”指的是晶型为单斜晶系的氧化锆细粉。

本申请的“四方氧化锆细粉”指的是晶型为四方晶系的氧化锆细粉。

本申请的“脱硅锆细粉”指的是由锆英砂脱硅后得到的氧化锆细粉。

本申请的“电熔氧化锆细粉”指的是经熔融法制备的氧化锆原料。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，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烧成后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

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，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，或持续保温保压一定时间，完成对材料的热压烧结。

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型、烘干后再放入高温装置的模具中进行热压烧结；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，压力达到最大值，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，或持续保温保压一定时间，完成对材料的热压烧结。

将所述混合料经常温成型和低温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℃预烧结后再进行热压烧结。热压烧结操作同上。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述高温装置为集高温和热压于一体的窑炉。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，热压烧结的温度为 1550~1800℃，例如可为 1550℃、1600℃、1650℃、1700℃、1750℃、1800℃或其间的任意范围，热压烧结的压力为 0.5~30MPa，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、12.5MPa、13MPa、13.5MPa、14MPa、14.5MPa、15MPa、20MPa、25MPa、30MPa 或其间的任意范围。

所述的压力指的是热压强度，热压强度为高温下施加在所制备的耐火材料上的单位面积上的压力。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述颗粒料总质量的百分含量计，所述颗粒料的化学成分中的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 的总含量≥97.5%，所述颗粒料的体积密度≥2.90g/cm<sup>3</sup>，例如可为 2.90g/cm<sup>3</sup>、2.91g/cm<sup>3</sup>、2.92g/cm<sup>3</sup>、2.93g/cm<sup>3</sup>、2.94g/cm<sup>3</sup>、2.95g/cm<sup>3</sup>、2.96g/cm<sup>3</sup>、2.97g/cm<sup>3</sup>、2.98g/cm<sup>3</sup>、2.99g/cm<sup>3</sup>、3.00g/cm<sup>3</sup>、3.05g/cm<sup>3</sup>、3.10g/cm<sup>3</sup>、3.15g/cm<sup>3</sup>、3.20g/cm<sup>3</sup>、3.25g/cm<sup>3</sup>、3.30g/cm<sup>3</sup>、3.35g/cm<sup>3</sup>、3.40g/cm<sup>3</sup>、3.45g/cm<sup>3</sup>、3.50g/cm<sup>3</sup>、3.55g/cm<sup>3</sup>、3.60g/cm<sup>3</sup>、3.65g/cm<sup>3</sup> 等。

当制备耐火材料的颗粒料为：CA6 颗粒料，细粉包括：CA6 细粉，或含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉，或 CA6 细粉与含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉，或含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉的情况下，

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，其物相包括 CA6。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，其物相包括刚玉和 CA6。

在一个具体实施方式中，所述细粉还包括  $\text{ZrO}_2$  细粉，本申请的耐火材料的物相还包括  $\text{ZrO}_2$ 。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料总质量的百分含量计，

所述 CA6 物相含量为 30%~100%，优选为 55%~100%，例如可为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述刚玉物相含量为 0~70%，优选为 0~30%，例如可为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%等；

所述  $\text{ZrO}_2$  物相含量为 0~35%，优选为 0~15%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%等。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料的化学成分包括：

59.54%~97.48%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，优选为 77.86%~94.12%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，例如可为 59.54%、62%、65%、67%、70%、73%、75%、77%、80%、83%、85%、90%、92%、95%、96.64%、97%、97.48%等；

2.52%~8.4%的 CaO，优选为 4.62%~8.4%的 CaO，例如可为 2.52%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；以及

0~35%的  $\text{ZrO}_2$ ，优选为 0~15%的  $\text{ZrO}_2$ ，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%等。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉和 CA6 中的一种或两种。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述耐火材料的基质部分的物相包括：刚玉和 CA6 中的一种或两种，以及  $\text{ZrO}_2$ 。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，

所述刚玉物相含量为 0~100%，优选为 0~50%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述 CA6 物相含量为 0~100%，优选为 25%~100%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述  $ZrO_2$  物相含量为 0~50%，优选为 0~25%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%等。

在一个具体实施方式中，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，本申请的耐火材料的基质部分的化学成分包括：

45.8%~100%的  $Al_2O_3$ ，优选为 68.7%~95.8%的  $Al_2O_3$ ，例如可为 45.8%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

0~8.4%的 CaO，优选为 2.1%~8.4%的 CaO，例如可为 0%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；以及

0~50%的  $ZrO_2$ ，优选为 0~25%的  $ZrO_2$ ，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%等。

当制备耐火材料的颗粒料为：CMA 颗粒料，或 CMA 颗粒料与 CA6 颗粒料，细粉包括：CA6 细粉、CMA 细粉和含  $Al_2O_3$  的细粉中的一种或两种或三种的情况下，

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，其物相包括 CMA。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，其物相包括刚玉和 CA6 中的一种或两种，以及 CMA。

在一个具体实施方式中，所述细粉还包括  $ZrO_2$  细粉，本申请的耐火材料的物相还包括  $ZrO_2$ 。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料总质量的百分含量计，

所述CMA物相含量为30~100%，优选为55~100%，例如可为30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

在以CM2A8作为骨料、细粉时，其含量优选为0-80%。

所述CA6物相含量为0~70%，优选为0~60%，例如可为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%等；

所述刚玉物相含量为0~70%，优选为0~30%，例如可为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%等；

所述ZrO<sub>2</sub>物相含量为0~35%，优选为0~15%，例如可为0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%等。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料的化学成分包括：

55.72%~96.43%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，优选为72.86%~92.72%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，例如可为55.72%、60%、62%、65%、67%、70%、73%、75%、77%、80%、83%、85%、90%、92%、95.24%、96.43%等；

1.76%~7.95%的CaO，优选为3.23%~7.80%的CaO，例如可为1.76%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、7.95%等；

1.48%~8.4%的MgO，优选为1.98%~6.72%的MgO，例如可为1.48%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；以及

0~35%的ZrO<sub>2</sub>，优选为0~15%的ZrO<sub>2</sub>，例如可为0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%等。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉、CA6和CMA中的一种或两种或三种。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，所述耐火材料的基质部分

的物相包括：刚玉、CA6 和 CMA 中的一种或两种或三种，以及  $ZrO_2$ 。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，

所述刚玉物相含量为 0~100%，优选为 0~50%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述 CA6 物相含量为 0~100%，优选为 25%~100%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述 CMA 物相含量为 0~100%，优选为 25%~100%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

所述  $ZrO_2$  物相含量为 0~50%，优选为 0~25%，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%等。

在一个具体实施方式中，本申请的耐火材料的基质部分的化学成分包括：42.86%~100%的  $Al_2O_3$ ，优选为 64.29%~95.8%的  $Al_2O_3$ ，例如可为 42.86%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%等；

0~8.4%的 CaO，优选为 1.47%~8.4%的 CaO，例如可为 0%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；

0~8.4%的 MgO，优选为 0~8.4%的 MgO，例如可为 0%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.4%等；以及

0~50%的  $ZrO_2$ ，优选为 0~25%的  $ZrO_2$ ，例如可为 0%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、40%、45%、50%等。

本申请还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所述耐火材料。

在一个具体实施方式中，本申请的制备方法，所述颗粒料与所述细粉的质量比为 30~65:35~70，优选为 40~65:35~60。

在一个具体实施方式中，本申请的制备方法，所述细粉的粒径小于 0.088mm，所述颗粒料的粒径为大于 0.088mm，优选为 0.088~10mm。

在一个具体实施方式中，本申请的制备方法，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烧成后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

本申请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。

本申请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。

本申请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。

本申请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。

本申请基于高纯度、低氧势、高耐蚀损性及具有潜在净化钢水功能的 CA6 原料，在不添加任何烧结助剂不依赖液相烧结的情况下，制得高纯度、耐侵蚀性及具有洁净钢水功能的耐火材料，能够充分发挥高纯原料耐侵蚀性上的优势和净化钢水的功能；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和蚀损过快问题，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、CA6 材料净化钢水的功能，而且兼顾了热震稳定性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，减少了向钢中引入耐火材料夹杂的难题，经济效益和社会经济效益非常显著。

实施例

本申请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，若无其它特别说明，%表示 wt%，即重量百分含量。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及来源。

表 1

原料	主要成分含量	生产厂家
CA6 细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90.5-92.5%、 CaO 7.4-9.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
CA6 颗粒料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90.5-92.5%、 CaO 7.4-9.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥96.0%	山东铝业公司
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥93.5%	山东铝业公司
工业氧化铝细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥96.0%	山东铝业公司
板状刚玉粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥97.0%	青岛安迈铝业有限公司
白刚玉细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥97.5%	郑州玉发集团
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 细粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 51.0-52.0%、 CaO 48.0-49.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
脱硅锆细粉	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> ≥91%	山东金太阳锆业有限公司
C2M2A14 颗粒料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥87%、CaO ≥6.2%、MgO≥4.3%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
电熔氧化锆细粉	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> ≥98.5%	山东金太阳锆业有限公司
CM2A8 颗粒料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥84%、CaO ≥5.0%、MgO≥8.0%	淄博市鲁中耐火材料有限公司
高纯镁砂细粉	MgO≥96.5%	营口佳镁耐火材料有限公司
生石灰细粉	CaO≥91.5%	营口佳镁耐火材料有限公司
单斜氧化锆细粉	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> ≥98.5%	山东金太阳锆业有限公司

使用 XRD 法分析各实施例耐火材料的物相，即将所测物料进行研磨至 325 目以下，然后利用 X-射线衍射仪（Bruker: D8ADVANCE）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，然后通过衍射数据的拟合得到相关物相的含量。

使用 XRF 法，按照 GB/T21114-2007 进行测定各实施例的耐火材料的化学成分。

采用 XRD 进行微区衍射分析所述耐火材料中基质部分的物相。即选取 12 块不同的耐火材料，并从中切出 12 个试样。在每个试样中选出颜色、组织结构较为均匀的基质区域进行微区衍射，并对衍射图谱进行全谱拟合，以确定各物相含量。去掉偏差较大的 2 个数据，然后将剩余的 10 个试样的物

相含量进行取平均值即为所述耐火材料基质的物相含量。

### 实施例 1

(1) 将 350g CA6 细粉和 650gCA6 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 5mm，体积密度为  $3.15\text{g/cm}^3$ 。

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结，温度最高升至  $1650^\circ\text{C}$ 、热压强度为 3MPa，并在该温度下保温保压 1 小时，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CA6 的物相含量为 100%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 91.05%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 8.40%的 CaO。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相包括 100%的 CA6。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 91.0%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8.40%的 CaO；对所得到的耐火材料经排水法分析，得到所述耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g/cm}^3$ 。

### 实施例 2

(1) 将 115g 活性  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、36gCaO· $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、200g 白刚玉细粉、100g 的  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、150g 的单斜氧化锆细粉混合均匀，再加入 400g 的 CA6 颗粒料搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 5mm，体积密度为  $3.15\text{g/cm}^3$ ；

(2) 将混合料加入适当的水搅拌均匀，浇注成型、干燥后放入高温装置的模具中进行热压烧结，待温度升高至  $1350^\circ\text{C}$  时施加压力，边升温边增加压力，最高温度为  $1730^\circ\text{C}$ ，最大热压强度为 15MPa，并保温保压 20 分钟，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，得到物相主要为 CA6、刚玉和氧化锆，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CA6 物相为 55%，刚玉物相含量为 28.5%，氧化锆物相含量为 15%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量

计, 所述耐火材料包括 79.3%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.4%的  $\text{CaO}$ 、15%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 24.0%的 CA6、47.5%的刚玉和 25%的氧化锆。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 71.7%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.98%的  $\text{CaO}$ 、25%的  $\text{ZrO}_2$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 3

(1) 将 300g CA6 细粉、200g 烧结刚玉细粉、153g 氢氧化铝细粉混合均匀再加入 400g 的 CA6 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 3mm, 体积密度为  $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行升温, 边升温边施加压力, 直至温度升至最高为  $1680^\circ\text{C}$ , 最大热压强度为 2MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为 CA6、刚玉, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CA6 物相含量为 68.6% 刚玉物相含量为 30%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 94.12%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.0%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 48.5%的 CA6、50%的刚玉。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 95.8%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.05%的  $\text{CaO}$ ;  
测定得到的耐火材料的体积密度为  $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 4

(1) 将 400g CM2A8 细粉、100g 脱硅氧化锆细粉混合均匀, 再加入 100g 的 CA6 颗粒料、300gC2M2A14 颗粒料和 100gCM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 5mm, 体积密度为  $2.98\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为  $1720^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力, 热压强度为 6MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝

酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析,得到物相主要为刚玉和 CM2A8,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料中,CA6 物相为 9.71%,C2M2A14 为 28.4%、CM2A8 为 49.9%、氧化锆物相为 9.46%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料包括 77.5%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.43%的 MgO、5.68%的 CaO、9.45%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定,得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 CM2A8 物相含量为 80%、氧化锆物相含量为 18.7%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 67.9%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6.72%的 MgO、4.05%的 CaO、18.9%的  $\text{ZrO}_2$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 实施例 5

(1)将 200g CM2A8 细粉、100g 工业氧化铝细粉和 100g 四方氧化锆细粉混合均匀,再加入 600g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料,其中,颗粒料的最大粒径为 3mm,体积密度为  $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2)将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结,最高温度为  $1710^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力,热压强度为 4MPa,制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析,得到物相主要为刚玉和 CM2A8,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料中,刚玉物相含量为 9.48%,CM2A8 物相含量为 80.0%、9.72%的氧化锆。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料包括 78.0%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6.72%的 MgO、4.3%的 CaO、9.6%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定,得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 50%的 CM2A8、25%的刚玉、25%的氧化锆。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 66.3%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.20%的 MgO、

2.84%的 CaO、25%的 ZrO<sub>2</sub>;

测定得到的耐火材料的体积密度为 3.10g/cm<sup>3</sup>。

#### 实施例 6

(1) 将 450g CM2A8 细粉、150g 的电熔氧化锆细粉混合均匀, 再加入 400g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 5mm, 体积密度为 3.0g/cm<sup>3</sup>;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为 1740℃ 并在该温度下施加压力, 热压强度为 1MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为 CM2A8 和氧化锆, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CM2A8 物相含量为 83.8%、氧化锆物相含量为 15%;

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 72.86%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.89%的 MgO、4.63%的 CaO、15% 的 ZrO<sub>2</sub>。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 CM2A8 物相 73.89%、氧化锆物相为 25%;

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 64.29%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.0%的 MgO、4.05%的 CaO、25%的 ZrO<sub>2</sub>;

测定得到的耐火材料的体积密度为 3.15g/cm<sup>3</sup>。

#### 实施例 7

(1) 将 150g CM2A8 细粉、200g 烧结刚玉细粉、102g 的  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉、150g 的单斜氧化锆细粉混合均匀, 再加入 400g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 5mm, 体积密度为 3.25g/cm<sup>3</sup>;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为 1760℃ 并在该温度下施加压力, 热压强度为 7MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为刚玉和 CM2A8, 以

所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CM2A8物相含量为55%、刚玉物相含量为30%，氧化锆物相含量为14.3%；

将所得到的耐火材料经XRF分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括76.1%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.52%的 $\text{MgO}$ 、3.2%的 $\text{CaO}$ 、14.5%的 $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用XRD进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括刚玉相含量为50%，CM2A8物相为25%、氧化锆物相为23.8%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括70.2%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.98%的 $\text{MgO}$ 、1.47%的 $\text{CaO}$ 、24.2%的 $\text{ZrO}_2$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为 $3.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 实施例8

(1)将350g CM2A8细粉和350g电熔氧化锆细粉混合均匀，再加入300g的CM2A8颗粒料搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为10mm，体积密度为 $3.56\text{g}/\text{cm}^3$ ；

(2)将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结，最高温度为 $1550^\circ\text{C}$ 并在该温度下施加压力，热压强度为30MPa，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经XRD分析，得到物相主要为刚玉和CM2A8，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CM2A8物相含量为63.7%、氧化锆物相含量为35%；

将所得到的耐火材料经XRF分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括55.72%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.28%的 $\text{MgO}$ 、3.63%的 $\text{CaO}$ 、35%的 $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用XRD进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括CM2A8物相含量为48.6、氧化锆物相含量为50%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括41.5%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3.98%的 $\text{MgO}$ 、2.75%的 $\text{CaO}$ 、50%的 $\text{ZrO}_2$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为 $3.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 9

(1) 将 300g C2M2A14 细粉、178g 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、14g 电熔氧化镁细粉、18g 的石灰石细粉和 500gC2M2A14 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 5mm；

(2) 将混合料经常温成型、干燥后进行 1500°C 的高温处理，然后再放入高温装置的模具中进行热压烧结；自温度升至 1550°C 时施加压力，边升温边增加压力，温度最高升至 1800°C、热压强度最大为 8MPa，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，得到物相主要为 C2M2A14，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，C2M2A14 的物相含量为 100%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 87.7% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.02% 的 MgO、6.29% 的 CaO。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 C2M2A14 物相含量为 100%；

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 87.65% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.13% 的 MgO、6.37% 的 CaO；

对所得到的耐火材料经排水法分析，得到所述耐火材料的体积密度为  $3.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 10

(1) 将 500g CM2A8 细粉、264g 的氢氧化铝细粉、16.5g 的氢氧化钙细粉、25g 的氢氧化镁细粉和 300gCM2A8 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 8mm；

(2) 将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，待温度升至 1450°C 后施加压力，边升温边增加压力，温度最高升至 1750°C、最大热压强度为 10MPa，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，得到物相主要为 CM2A8，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CM2A8 的物相含量为 100%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量

计, 所述耐火材料包括 85.24%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8.40%的  $\text{MgO}$ 、5.58%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的 CM2A8 物相含量为 100%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 85.12%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8.40%的  $\text{MgO}$ 、5.67%的  $\text{CaO}$ ;

对所得到的耐火材料经排水法分析, 得到所述耐火材料的体积密度为  $3.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 11

(1) 将 700g 板状刚玉细粉和 300gCA6 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 3mm, 体积密度为  $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为  $1780^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力, 热压强度为 0.5MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为刚玉和 CA6, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, 刚玉物相含量为 70%, CA6 物相含量为 28.2%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 97.48%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.38%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分中刚玉物相含量为 100%;

所述耐火材料中基质部分的化学成分为 100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 12

(1) 将 400g 板状刚玉细粉、200g 的工业氧化铝细粉、100g 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、和 300gCM2A8 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 1mm, 体积密度为  $3.04\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为  $1600^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力, 热压强度为 20MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为刚玉和 CM2A8, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, 刚玉物相含量为 68.35%, CM2A8 物相含量为 28.9%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 94.67%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.41%的  $\text{MgO}$ 、1.76%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分中的刚玉物相含量为 97.64%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 98.85%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 13

(1) 将 500g CM2A8 细粉、264g 的氢氧化铝细粉、16.5g 的氢氧化钙细粉、25g 的氢氧化镁细粉和 300gCM2A8 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 8mm, 体积密度为  $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(2) 将混合料经常温成型、干燥后进行  $1500^\circ\text{C}$  的高温处理, 然后再放入高温装置的模具中进行热压烧结, 待温度升至  $1650^\circ\text{C}$  时施加 2MPa 的热压强度, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为 CM2A8、CA6, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CM2A8 物相含量为 80%、CA6 物相的含量为 3.7%、刚玉物相含量为 6.3%, 这三种物相之和为 90%; 其余物相为 CA2、MA, 其中 CA2 物相含量为 3.85%、MA 物相含量为 5.78%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 85.32%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8.38%的  $\text{MgO}$ 、5.53%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的 CM2A8 物相含量为 71.4%、CA6 物相的含量为 5.28%、刚玉物相的含量为 9.0%、CA2 物相的含量为 5.5%、MA 的物相含量为 8.26%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 85.15%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8.37%的  $\text{MgO}$ 、5.71%的  $\text{CaO}$ ;

对所得到的耐火材料经排水法分析, 得到所述耐火材料的体积密度为

2.92g/cm<sup>3</sup>。

#### 实施例 14

(1) 将 350g CA6 细粉、94g 的活性氧化铝微粉, 8.75g 的 CaO、158g 脱硅氧化锆细粉混合均匀, 再加入 400g 的 CA6 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 待温度升至 1550℃ 时施加压力, 边升温边增加压力, 温度最高升至 1640℃, 热压强度为 12MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为 CA6 和氧化锆, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CA6 物相为 81.2%、氧化锆物相为 15%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 75.58% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.75% 的 CaO、15% 的 ZrO<sub>2</sub>。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 CA6 物相含量为 73.1%、氧化锆物相含量为 25%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 67.46% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.02% 的 CaO、25% 的 ZrO<sub>2</sub>;

测定得到的耐火材料的体积密度为 3.20g/cm<sup>3</sup>。

#### 实施例 2-1

(1) 将 116.5g 活性 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉、36.7gCaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉、205g 白刚玉细粉、105g 的 ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉、152g 的单斜氧化锆细粉混合均匀, 再加入 400g 的 CA6 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 5mm;

(2) 将混合料加入适当的水搅拌均匀, 浇注成型、干燥后放入高温装置的模具中进行热压烧结, 待温度升高至 1350℃ 时施加压力, 边升温边增加压力, 最高温度为 1700℃, 最大热压强度为 15MPa, 并保温保压 20 分钟, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为 CA6、刚玉和氧化锆, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CA6 物相为

52.5%，刚玉物相含量为 29.3%，氧化锆物相含量为 14.8%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 79.12%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.16%的  $\text{CaO}$ 、14.2%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 22.5%的 CA6、48.9%的刚玉和 24.67%的氧化锆。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 71.08%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.0%的  $\text{CaO}$ 、23.71%的  $\text{ZrO}_2$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g/cm}^3$ 。

### 实施例 3-1

1) 将 300g CA6 细粉、205g 烧结刚玉细粉、157.7g 氢氧化铝细粉混合均匀再加入 400g 的 CA6 颗粒料搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 3mm；

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行升温，待温度升至最高为  $1550^\circ\text{C}$ ，最大热压强度为 30MPa，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，得到物相主要为 CA6、刚玉，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，CA6 物相含量为 68.28% 刚玉物相含量为 30%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 94.10%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.62%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 47.6%的 CA6、50%的刚玉。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 95.8%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.12%的  $\text{CaO}$ ；测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g/cm}^3$ 。

### 实施例 6-1

(1) 将 450g CM2A8 细粉、150g 的电熔氧化锆细粉混合均匀，再加入 400g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 5mm；

(2)将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结,待温度升至 1450℃ 时施加压力,边升温边施加压力,最高温度为 1760℃,热压强度为 2MPa,制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析,得到物相主要为 CM2A8 和氧化锆,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料中,CM2A8 物相含量为 82.5%、氧化锆物相含量为 15%;

将所得到的耐火材料经 XRF 分析,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料包括 71.06%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6.54%的  $\text{MgO}$ 、4.63%的  $\text{CaO}$ 、15%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定,得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 CM2A8 物相 73.89%、氧化锆物相为 25%;

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 63.15%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、6.13%的  $\text{MgO}$ 、4.25%的  $\text{CaO}$ 、25%的  $\text{ZrO}_2$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 实施例 7-1

(1)将 150g CM2A8 细粉、205g 烧结刚玉细粉、105g 的  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  细粉、152g 的单斜氧化锆细粉混合均匀,再加入 400g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料,其中,颗粒料的最大粒径为 5mm

(2)将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结,最高温度为 1700℃ 并在该温度下施加压力,热压强度为 7MPa,制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析,得到物相主要为刚玉、CM2A8 和氧化锆,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料中,CM2A8 物相含量为 52.5%、刚玉物相含量为 30%,氧化锆物相含量为 14.43%;

将所得到的耐火材料经 XRF 分析,以所述耐火材料总质量的百分含量计,所述耐火材料包括 75.23%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.18%的  $\text{MgO}$ 、3.05%的  $\text{CaO}$ 、14.48%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定,得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括刚玉相含量为 50%,CM2A8 物

相为 23.5%、氧化锆物相为 24.5%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 69.6%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.0%的  $\text{MgO}$ 、1.35%的  $\text{CaO}$ 、24.2%的  $\text{ZrO}_2$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 实施例 8-1

(1) 将 350g CM2A8 细粉和 350g 电熔氧化锆细粉混合均匀, 再加入 300g 的 CM2A8 颗粒料搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 10mm

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为  $1700^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力, 热压强度为 4MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为刚玉和 CM2A8, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料中, CM2A8 物相含量为 62.5%、氧化锆物相含量为 35%;

将所得到的耐火材料经 XRF 分析, 以所述耐火材料总质量的百分含量计, 所述耐火材料包括 53.20%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.09%的  $\text{MgO}$ 、3.49%的  $\text{CaO}$ 、35%的  $\text{ZrO}_2$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定, 得到所述耐火材料的基质部分的物相主要包括 CM2A8 物相含量为 48.7%、氧化锆物相含量为 50%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 41.2%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.02%的  $\text{MgO}$ 、2.71%的  $\text{CaO}$ 、50%的  $\text{ZrO}_2$ ;

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 实施例 11-1

(1) 将 718g 板状刚玉细粉和 300g CA6 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料, 其中, 颗粒料的最大粒径为 3mm;

(2) 将混合料放入高温装置的模具中进行热压烧结, 最高温度为  $1680^\circ\text{C}$  并在该温度下施加压力, 热压强度为 6MPa, 制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析, 得到物相主要为刚玉和 CA6, 以所

述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，刚玉物相含量为 70%，CA6 物相含量为 29.4%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 97.13%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.38%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分中刚玉物相含量为 100%；

所述耐火材料中基质部分的化学成分为 99.5%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 实施例 12-1

(1) 将 710g 板状刚玉细粉和 300gCM2A8 颗粒料混合搅拌均匀得到混合料，其中，颗粒料的最大粒径为 1mm，体积密度为  $3.04\text{g}/\text{cm}^3$ ；

(2) 将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，边升温边增加压力，温度最高升至  $1750^\circ\text{C}$ 、最大热压强度为 3.5MPa，制得具有洁净钢水功能的六铝酸钙基耐火材料。

将所得到的耐火材料经 XRD 分析，得到物相主要为刚玉和 CM2A8，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，刚玉物相含量为 70%，CM2A8 物相含量为 28.1%。

将所得到的耐火材料经 XRF 分析，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料包括 94.67%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.36%的  $\text{MgO}$ 、1.60%的  $\text{CaO}$ 。

所述耐火材料中基质部分的物相分析采用 XRD 进行微区衍射测定，得到所述耐火材料的基质部分中的刚玉物相含量为 100%。

所述耐火材料中基质部分的化学成分包括 99.5%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；

测定得到的耐火材料的体积密度为  $3.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

表 2 实施例及对比例物相、化学成分及体积密度

	颗粒料与细粉的质量比例	物相组成以及含量	化学成分及含量	体积密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
实施例 1	65:35	CA6: 100%	91.05% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 8.40% $\text{CaO}$	3.20
实施例 2	40:60	CA6: 55% 刚玉: 28.5% $\text{ZrO}_2$ : 15%	79.3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.40% $\text{CaO}$ 15.0% $\text{ZrO}_2$	3.25

实施例 3	40:60	CA6: 68.6% 刚玉: 30%	94.12%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0%CaO	2.95
实施例 4	50:50	CA6: 9.71% C2M2A14: 28.4% CM2A8: 49.9% ZrO <sub>2</sub> : 9.46%	77.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.68%CaO 5.43%MgO 9.45%ZrO <sub>2</sub>	3.20
实施例 5	60:40	CM2A8: 80% 刚玉: 9.48% ZrO <sub>2</sub> : 9.72%	78.0%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.30%CaO 6.72%MgO 9.60%ZrO <sub>2</sub>	3.10
实施例 6	40:60	CM2A8: 83.8% ZrO <sub>2</sub> : 15%	72.86%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.63%CaO 6.89%MgO 15%ZrO <sub>2</sub>	3.15
实施例 7	40:60	CM2A8: 55% 刚玉: 30% ZrO <sub>2</sub> : 14.3%	76.1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.20%CaO 4.52%MgO 14.5% ZrO <sub>2</sub>	3.28
实施例 8	30:70	CM2A8: 63.7% ZrO <sub>2</sub> : 35%	55.72%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.63%CaO 5.28%MgO 35%ZrO <sub>2</sub>	3.65
实施例 9	50:50	C2M2A14: 100%	87.7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.29 %CaO 4.02%MgO	3.55
实施例 10	30:70	CM2A8: 100%	85.24%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.58%CaO 8.40%MgO	3.41
实施例 11	30:70	CA6: 28.2% 刚玉: 70%	97.48%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.38%CaO	3.0
实施例 12	30:70	CM2A8: 28.9% 刚玉: 68.35%	94.67%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.41%MgO 1.76% CaO	2.90
实施例 13	30:70	CM2A8: 80% 刚玉: 6.3% CA6: 3.7% CA2:3.85% MA: 5.78%	85.32%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8.38%MgO 5.53%CaO	2.92
实施例 14	40:60	CA6: 81.2% ZrO <sub>2</sub> : 15%	75.58%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.75%CaO 15%ZrO <sub>2</sub>	3.20

实施例 2-1	40:60	CA6: 52.5% 刚玉: 29.3% ZrO <sub>2</sub> : 14.8%	79.12%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.16%CaO 14.2%ZrO <sub>2</sub>	3.20
实施例 3-1	40:60	CA6: 68.28% 刚玉: 30%	94.10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.62%CaO	3.20
实施例 6-1	40:60	CM2A8 82.5% ZrO <sub>2</sub> : 15%	71.06%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.54%MgO 4.63%CaO 15%ZrO <sub>2</sub>	3.20
实施例 7-1	40:60	CM2A8 52.5% 刚玉: 30% ZrO <sub>2</sub> : 14.43%	75.23%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.18%MgO 3.05%CaO 14.48%ZrO <sub>2</sub>	3.20
实施例 8-1	30:70	CM2A8 62.5% ZrO <sub>2</sub> : 35%	53.20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.09%MgO 3.49%CaO 35%ZrO <sub>2</sub>	3.20
实施例 11-1	30:70	刚玉: 70% CA6:29.4	97.13%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.38%CaO	3.20
实施例 12-1	30:70	CM2A8: 28.1% 刚玉: 70%	94.67%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.36%MgO 1.60% CaO	3.35
对比例 1	65:35	刚玉: 68.1% MA: 23.6% CA2+CA: 4.74%	89.6%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.78%MgO 1.29%CaO	3.10
对比例 2	65:35	CA6: 68.9% 刚玉: 24.3% CA2+CA: 4.82%	91.04%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.18%CaO	3.05

## 实验例

### 静态渣侵蚀实验

将实施例 1 的耐火材料制备成  $\phi 45\text{mm} \times 90\text{mm}$  的试样，并在试样中间钻取  $\phi 30\text{mm} \times 40\text{mm}$  凹坑，形成坩埚，以便进行钢水冶炼实验。脱氧方式采用金属铝脱氧，实验温度为  $1600^\circ\text{C}$ ，氩气气氛，渣系采用  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系。

图 1 为基于实施例 1 试样的钢水冶炼示意图。图 2 为耐火材料与钢渣界

面处的显微结构图。通过电镜和 XRD 分析证实，在界面处形成了具有抑制熔渣渗透和具有改善夹杂物尺度及性能的变质层，该层的物相主要为 C12A7、CA2 和 CA。另外，看出该材料的反应界面和过渡层是非常薄的，且结构均匀，这充分显示该材料具有非常出色的抵抗熔渣的渗透性和抗熔渣侵蚀性能。对于正常耐火材料，如果以该方式、该壁厚的常规耐火材料坩埚进行实验，熔渣将完全渗透坩埚壁耐火材料，这也说明该专利耐火材料较目前常规耐火材料的优势是非常悬殊的。

表 3 为利用实施例 1 制备的坩埚进行铝镇静钢冶炼后的钢中夹杂物随时间的统计。从表 3 中看出，随时间延长，钢中夹杂物的尺度分布逐渐减小，危害性大的大尺度夹杂明显降低，效果非常明显。由此也可说明，实施例 1 耐火材料对钢中夹杂物的洁净效果还是很明显的。

表 3 冶炼不同时间的夹杂物分布

冶炼时间, min	夹杂物分布/%				
	< 5 $\mu\text{m}$	5-10 $\mu\text{m}$	10-15 $\mu\text{m}$	15-20 $\mu\text{m}$	> 20 $\mu\text{m}$
0	49.26	38.98	10.23	1.53	0
30	24.47	69.35	5.37	0.81	0
40	36.71	63.29	0	0	0

表 4 为以不同实施例及对比例耐火材料制备的坩埚进行铝镇静钢冶炼后的钢中夹杂物的统计、渣侵蚀和渗透总深度以及不同实施例及对比例制成耐火材料热震稳定性的次数。其中热震稳定性的次数按照 GB/T 30873-2014 测定。

从表 4 看出，基于本实施例耐火材料制备的坩埚进行的洁净钢的冶炼，其夹杂物平均尺寸是相对较小的，而且熔渣侵蚀深度及熔渣渗透深度是相对较小的，再综合热震性能等，具体的，实施例 1、2、3、14、2-1 和 3-1 的耐火材料性能最优，实施例 4、5、6、7、8、6-1、7-1 和 8-1 的耐火材料性能较优，实施例 9、10、11、12、13、11-1 和 12-1 的耐火材料性能次之。基于目前最常用的钢包工作衬材料—刚玉-尖晶石浇注料进行的对比例 1，其夹杂物的平均尺寸为 2.48 $\mu\text{m}$ ，面积比例为 7.52%；基于对比例 2(CN107500747A) 中的实施例 1 制备的耐火材料，其钢中夹杂物的平均尺寸为 2.45 $\mu\text{m}$ ，面积比例为 6.35%。而基于本专利实施例 1 制备的耐火材料，其钢中夹杂物的平均尺寸为 1.47 $\mu\text{m}$ ，面积比例为 5.89%，其夹杂物尺寸改善非常明显，尤其是

大尺寸夹杂数量。

表 4 基于相关试样冶炼钢种的夹杂物及耐火材料性能

试样	平均尺寸 ( $\mu\text{m}$ )	面积比 例(%)	渣侵蚀和渗透 总深度(mm)	热震稳定 性(次)
实施例 1	1.47	5.89	3.6	12
实施例 2	1.85	5.93	3.4	14
实施例 3	1.53	5.90	3.6	12
实施例 4	1.92	5.92	4.0	13
实施例 5	1.94	5.92	3.9	13
实施例 6	1.95	5.89	3.8	12
实施例 7	1.89	5.91	3.6	14
实施例 8	1.78	5.88	3.1	7
实施例 9	2.05	6.05	3.8	2
实施例 10	2.11	6.12	4.1	3
实施例 11	2.05	6.01	4.7	6
实施例 12	2.17	6.18	5.1	8
实施例 13	2.19	6.22	5.4	11
实施例 14	1.49	5.82	3.63	13
实施例 2-1	1.82	5.94	3.42	14
实施例 3-1	1.51	5.87	3.48	9
实施例 6-1	1.93	5.92	3.72	13
实施例 7-1	1.89	5.92	3.69	14
实施例 8-1	1.83	6.21	3.92	14
实施例 11-1	1.99	6.00	4.78	6
实施例 12-1	2.13	5.90	4.32	10
对比例 1	2.48	7.52	15.6	7
对比例 2	2.45	6.35	12.8	9

以上所述，仅是本申请的较佳实施例而已，并非是对本申请作其它形式的限制，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或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本申请技术方案内容，依据本申请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，仍属于本申请技术方案的保护范围。

## 权 利 要 求 书

1. 一种具有洁净钢水功能的耐火材料，其特征在于，所述耐火材料的物相包括 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中 CA6、CMA、刚玉和  $ZrO_2$  的总物相含量  $\geq 90\%$ ；其中，

所述 CA6 物相含量为 0~100%；

所述 CMA 物相含量为 0~100%；

所述  $ZrO_2$  物相含量为 0~35%，优选为 0~15%；

所述刚玉物相含量为 0~70%，优选为 0~30%；

优选地，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 30%~100%，优选为 55%~100%或 52.5~100%；

更优选地，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中，所述 CA6 的物相含量为 30%~100%，优选为 52.5%~100%或 55%~100%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料中的促烧组份含量  $\leq 1.5\%$ ，优选为 0。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料总质量的百分含量计，所述耐火材料的化学成分包括：

53.20%~97.13%或 55.72%~97.48%的  $Al_2O_3$ ，优选为 71.06%~94.10%或 72.86%~94.12%的  $Al_2O_3$ ；更优选为 75.58%~94.10%的  $Al_2O_3$ 。

1.60%~8.40%或 1.76%~8.4%的 CaO，优选为 3.05%~8.40%或 3.2%~8.4%的 CaO，更优选为 4.16%~8.40%的 CaO；

0~8.4%的 MgO，优选为 0~6.72%的 MgO；以及

0~35%的  $ZrO_2$ ，优选为 0~15%的  $ZrO_2$ 。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，所述耐火材料的体积密度为 2.90~3.65g/cm<sup>3</sup>，优选为 2.95~3.35g/cm<sup>3</sup>。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，所述耐火材料的基质部分的物相包括刚玉、CA6、CMA 和  $ZrO_2$  中的一种或两种以上；

以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，

所述刚玉物相含量为 0~100%，优选为 0~50%；

所述 CA6 物相含量为 0~100%；

所述 CMA 物相含量为 0~100%；

所述 ZrO<sub>2</sub> 物相含量为 0~50%，优选为 0~25%；

优选地，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 与 CMA 的总物相含量为 25%~100%；

更优选地，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述基质部分中，所述 CA6 的物相含量为 25%~100%。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，以所述耐火材料的基质部分总质量的百分含量计，所述耐火材料的基质部分的化学成分包括：

41.2%~99.5% 或 42.5%~100% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，优选为 63.15%~95.80% 或 64.29%~95.8% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；更优选为 67.46%~95.80% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

0~8.4% 的 CaO，优选为 1.35%~8.40% 或 1.47%~8.4% 的 CaO，更优选为 2.0%~8.40% 的 CaO；

0~8.4% 的 MgO，优选为 0~6.72% 的 MgO；以及

0~50% 的 ZrO<sub>2</sub>，优选为 0~25% 的 ZrO<sub>2</sub>。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，其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所述耐火材料。

9. 根据权利要求 8 所述的耐火材料，其特征在于，所述颗粒料与所述细粉的质量比为 30~65:35~70；优选为 40~65:35~60。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的耐火材料，其特征在于，所述颗粒料选自 CA6 颗粒料、CMA 颗粒料中的一种或两种。

11. 根据权利要求 8~10 中任一项所述的耐火材料，其特征在于，所述细粉包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO 系细粉；

优选地，所述细粉还包括含 ZrO<sub>2</sub> 的细粉；

优选地，以所述细粉总质量的百分含量计，所述细粉包含 50%~100% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO 系细粉和 0~50% 的含 ZrO<sub>2</sub> 的细粉；优选所述细粉包含

75%~100%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉和 0~25%的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉;

优选地, 所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉选自 CA6 细粉、CMA 细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉两者的混合粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉及含 MgO 的细粉三者的混合粉中的一种或两种以上;

优选地, 所述含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉选自活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、氢氧化铝细粉、工业氧化铝细粉、白刚玉细粉、烧结刚玉细粉和板状刚玉细粉中的一种或两种以上;

优选地, 所述含 MgO 的细粉选自碳酸镁细粉、轻烧氧化镁细粉、水镁石细粉、氢氧化镁细粉、氯化镁细粉、烧结氧化镁细粉和电熔氧化镁细粉中的一种或两种以上;

优选地, 所述含 CaO 的细粉选自生石灰细粉、石灰石细粉、氢氧化钙细粉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉中的一种或两种以上;

优选地, 所述含  $\text{ZrO}_2$  的细粉选自单斜氧化锆细粉、四方氧化锆细粉、脱硅锆细粉和电熔氧化锆细粉中的一种或两种以上。

12. 根据权利要求 8~11 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 所述细粉的粒径小于 0.088mm, 所述颗粒料的粒径为 0.088~10mm。

13. 根据权利要求 8~12 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 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烧结后再放入高温装置的模具中进行热压烧结。

14. 根据权利要求 8~13 所述的耐火材料, 其特征在于, 所述热压烧结的温度为 1550~1800℃; 优选地, 所述热压烧结的压力为 0.5~30MPa。

15. 根据权利要求 8~14 中任一项所述的耐火材料, 其特征在于, 以所述颗粒料总质量的百分含量计, 所述颗粒料的化学成分中的 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO 的总含量  $\geq 97.5\%$ , 所述颗粒料的体积密度  $\geq 2.90\text{g/cm}^3$ 。

16. 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所述

耐火材料。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述颗粒料与所述细粉的质量比为 30~65:35~70，优选为 40~65:35~60。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的制备方法，其特征在于，所述颗粒料选自 CA6 颗粒料、CMA 颗粒料中的一种或两种。

19. 根据权利要求 16~18 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述细粉包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉；

优选地，所述细粉还包括含  $\text{ZrO}_2$  的细粉；

优选地，以所述细粉总质量的百分含量计，所述细粉包含 50%~100% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉和 0~50% 的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉；优选所述细粉包含 75%~100% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉和 0~25% 的含  $\text{ZrO}_2$  的细粉；

优选地，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO 系细粉选自 CA6 细粉、CMA 细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉两者的混合粉、含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉与含 CaO 的细粉及含 MgO 的细粉三者的混合粉中的一种或两种以上；

优选地，所述含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的细粉选自活性  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、氢氧化铝细粉、工业氧化铝细粉、白刚玉细粉、烧结刚玉细粉和板状刚玉细粉中的一种或两种以上；

优选地，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；

优选地，所述含 CaO 的细粉选自生石灰细粉、石灰石细粉、氢氧化钙细粉、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  细粉中的一种或两种以上；

优选地，所述含  $\text{ZrO}_2$  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。

20. 根据权利要求 16~19 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述细粉的粒径小于 0.088mm，所述颗粒料的粒径为 0.088~10mm。

21. 根据权利要求 16~20 中任一项所述的制备方法，其特征在于，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烧结后再放入高温装置进行热压烧结。

22. 根据权利要求 16~21 所述的制备方法，其特征在于，所述热压烧结的温度为 1550~1800℃；优选地，所述热压烧结的压力为 0.5~30MPa。

23. 根据权利要求 16~22 中任一项所述的制备方法，其特征在于，以所述颗粒料总质量的百分含量计，所述颗粒料的化学成分中的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 的总含量≥97.5%，所述颗粒料的体积密度≥2.90g/cm<sup>3</sup>。

24. 一种钢水冶炼用钢包的工作衬，其特征在于，其包括权利要求 1~15 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 16~23 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

25. 一种铝液冶炼和输运包的工作衬，其特征在于，其包括权利要求 1~15 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 16~23 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

26. 一种工业窑炉的耐火材料衬体，其特征在于，其包括权利要求 1~15 中任一项所述的耐火材料或者权利要求 16~23 中任一项所述的制备方法制备得到的耐火材料。

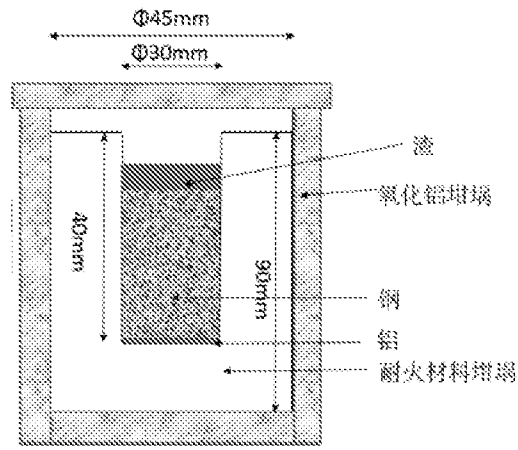


图 1

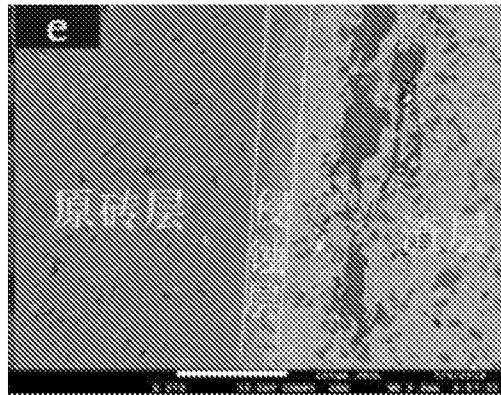


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/091933

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
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>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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 <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , CA6, CMA, C2M2A14, CM2A8, CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> , Ca <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>28</sub> O <sub>46</sub> , calcium hexaaluminate, corundum, Zr, zirconium, hot press sintering		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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, 3-7
X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 06 February 2002 (2002-02-06) claims 1-23	1-7
X	CN 112125651 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 December 2020 (2020-12-25) embodiments 1-3	1, 2, 4-7
Y	CN 102718514 A (JIANGSU JINGXIN HIGH-TEMPERATURE MATERIALS CO.,LTD.) 10 October 2012 (2012-10-10) description, paragraphs 8-11	1-26
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	1-26
<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 <b>25 July 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 August 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/091933**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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	1-26
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2022/091933**

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/CN2022/091933

<p><b>A. 主题的分类</b></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>B. 检索领域</b></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、CMA、C2M2 A14、CM2A8、CaMg2Al16O27、Ca2Mg2Al128O46、calcium hexaaluminate、corundum、Zr、zirconium、hot press sintering</p>																							
<p><b>C. 相关文件</b></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、3-7</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>1-7</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、4-7</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>1-26</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>1-26</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>1-26</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、3-7	X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 2002年2月6日 (2002 - 02 - 06) 权利要求1-23	1-7	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、4-7	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	1-26	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	1-26	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	1-26
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、3-7																					
X	EP 1178023 A1 (ALCOA CHEMIE GMBH) 2002年2月6日 (2002 - 02 - 06) 权利要求1-23	1-7																					
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、4-7																					
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	1-26																					
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	1-26																					
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	1-26																					
<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>“&amp;” 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25日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月4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/CN2022/091933

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	