



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1649802 B

(45) 授权公告日 2012.02.01

(21) 申请号 02819113.7

C03C 10/02 (2006.01)

(22) 申请日 2002.08.02

C09K 3/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

09/922, 526 2001.08.02 US

09/922, 528 2001.08.02 US

09/922, 530 2001.08.02 US

09/922, 527 2001.08.02 US

(56) 对比文件

US 6146244 A, 2000.11.14, 实施例.

US 4770671 A, 1988.09.13, 实施例.

US 4316964 A, 1982.02.23, 权利要求 1-9.

US 4218253 A, 1980.08.19, 实施例 1-3.

US 5413974 A, 1995.05.09, 实施例 1-16.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.03.29

审查员 尹俊峰

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/024657 2002.08.02

(87) PCT申请的公布数据

W02003/011784 EN 2003.02.13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 A·Z·罗森弗兰兹

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 周承泽

(51) Int. Cl.

C03C 3/12 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图 13 页

(54) 发明名称

陶瓷材料、磨粒、磨具及制造和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及无定形材料,含有占所述的无定形材料总重量的至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO, ZrO_2 , TiO_2 , CaO, Cr_2O_3 , MgO, NiO, CuO 和它们的复合金属氧化物、除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物。在特定的实施方案中,所述的无定形材料是玻璃、玻璃陶瓷等。本发明还涉及使用所述无定形材料来制造玻璃陶瓷、磨料、磨粒、磨具的方法。

1. 无定形材料, 含有占所述的无定形材料总重量的至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物, 其中, 所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合, 所述的无定形材料的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的无定形材料的总重量的 10%, 其中所述的无定形材料缺乏能被 X 射线衍射检测到的长程的晶体结构, 其中所述的无定形材料具有彼此垂直的 x , y 和 z 三维尺寸, x , y 和 z 的尺寸至少是 5mm, 其中无定形材料的密度为理论密度的至少 85%; 限制条件是如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 , 则所述的无定形材料进一步含有除 Al_2O_3 , CaO 和 ZrO_2 之外的一种金属氧化物, 当所述的无定形材料结晶时, 所述的除 Al_2O_3 , CaO 和 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一部分形成明显的结晶相; 如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO , 则 CaO 含量为所述的无定形材料总重量的不超过 10%。

2. 如权利要求 1 所述无定形材料, 其特征在于, 所述的无定形材料不具有 T_g 。

3. 如权利要求 1 所述无定形材料, 其特征在于, 所述的无定形材料是玻璃。

4. 如权利要求 3 所述无定形材料, 其特征在于, 所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 Y_2O_3 或 REO 。

5. 一种制造玻璃陶瓷的方法, 该方法包括以下步骤:

热处理如权利要求 1 或 3 所述的无定形材料, 使至少一部分所述的无定形材料转变成玻璃陶瓷。

6. 一种制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

热处理如权利要求 1 或 3 所述的无定形材料, 使至少一部分所述的无定形材料转变成玻璃陶瓷;

破碎所述的玻璃陶瓷形成含有玻璃陶瓷的磨粒。

7. 一种制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

热处理含有如权利要求 1 或 3 所述的含无定形材料的颗粒, 使至少一部分所述的无定形材料转变成玻璃陶瓷, 形成包含玻璃陶瓷的磨粒。

8. 如权利要求 5 到 7 中任一项所述的方法, 其特征在于所述的无定形材料具有一 T_g 。

9. 一种制造含有如权利要求 3 所述的玻璃的制品的方法, 该方法包括以下步骤:

提供玻璃颗粒, 所述的玻璃颗粒含有占所述的玻璃颗粒总重量至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物, 其中, 所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合, 所述的玻璃颗粒的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述玻璃颗粒总重量的 10%, 所述的玻璃颗粒具有一 T_g ;

加热所述的玻璃颗粒至超过 T_g 的温度, 使所述的玻璃颗粒聚结成一形体;

冷却所述的形体形成制品; 限制条件是, 如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO , 则所述的玻璃进一步含有除 Al_2O_3 或 CaO 之外的一种金属氧化物, 当所述的玻璃结晶时, 至少一部分所述的除 Al_2O_3 或 CaO 之外的金属氧化物形成明显的结晶相。

10. 玻璃, 含有占所述的玻璃总重量至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物, 其中, 所

述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合,所述的玻璃的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃总重量的 10%,所述的玻璃具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸,而且 x, y 和 z 的尺寸至少是 5mm;限制条件是,如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO ,则所述的玻璃进一步含有除 Al_2O_3 或 CaO 之外的一种金属氧化物,当所述的玻璃结晶时,至少一部分所述的除 Al_2O_3 或 CaO 之外的金属氧化物形成明显的结晶相;如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO ,则 CaO 含量是所述的玻璃总重量的不超过 10%。

11. 一种制造玻璃陶瓷的方法,该方法包括以下步骤:

热处理如权利要求 10 所述玻璃,使至少一部分所述的玻璃转变成玻璃陶瓷。

12. 一种制造磨粒的方法,该方法包括以下步骤:

热处理如权利要求 10 所述的玻璃,使至少一部分所述的玻璃转变成玻璃陶瓷;

破碎所述的玻璃陶瓷,形成含有玻璃陶瓷的磨粒。

13. 一种制造磨粒的方法,该方法包括以下步骤:

热处理包含如权利要求 10 所述的玻璃的颗粒,使至少一部分所述的玻璃转变成玻璃陶瓷,形成含有玻璃陶瓷的磨粒。

14. 玻璃陶瓷,所述的玻璃陶瓷含有占所述的玻璃陶瓷总重量至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO, ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物,其中,所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合,所述的玻璃陶瓷的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃陶瓷总重量的 10%,所述的玻璃陶瓷具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸,而且 x, y 和 z 的尺寸至少是 5mm;限制条件是,如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO ,则所述的玻璃陶瓷进一步含有除 CaO 之外的一种金属氧化物结晶,而且其中 CaO 含量是所述的玻璃陶瓷总重量的不超过 10%。

15. 许多具有规定额定级别的磨粒,其特征在于,至少一部分所述的磨粒是含有如权利要求 14 所述玻璃陶瓷的磨粒。

16. 一种磨具,含有一种粘合剂和许多磨粒,其特征在于,至少一部分所述的磨粒含有如权利要求 14 所述的玻璃陶瓷。

17. 一种制造玻璃陶瓷体的方法,该方法包括以下步骤:

提供玻璃颗粒,所述的玻璃颗粒含有占所述玻璃颗粒总重量至少 35% 的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO, ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物,其中,所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合,所述的玻璃颗粒的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃颗粒总重量的 10%,所述的玻璃颗粒具有一 T_g ;

加热所述的玻璃颗粒至超过 T_g 的温度,使所述的玻璃颗粒聚结成一形体,所述的玻璃含有占所述玻璃总重量至少 35% 的 Al_2O_3 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物,其中,所述的玻璃的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃总重量的 10%,所述的玻璃具有一 T_g ;限制条件是,如果所述的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 ZrO_2 ,则所述的玻璃进一步含有 Y_2O_3 或 REO 中的至少一种;

冷却所述的形体,形成一种玻璃制品;

热处理所述的玻璃制品,形成一种玻璃陶瓷制品。

18. 一种制造陶瓷的方法,该方法包括以下步骤:

将以下两种物质结合:(a) 玻璃颗粒,所述的玻璃颗粒含有占所述的玻璃颗粒总重量至少 35%的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物,其中,所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合,所述的玻璃颗粒的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃颗粒总重量的 10%,和 (b) 比所述玻璃颗粒更难熔的颗粒,所述的玻璃颗粒具有一 T_g ;

加热所述的玻璃颗粒至超过 T_g 的温度,使所述的玻璃颗粒聚结;

冷却所述的玻璃形成陶瓷。

19. 一种制造玻璃陶瓷的方法,该方法包括以下步骤:

将以下两种物质结合:(a) 玻璃颗粒,所述的玻璃颗粒含有占所述的玻璃颗粒总重量至少 35%的 Al_2O_3 和选自 Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物的除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物,其中,所述的 REO 是指 CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 和它们的混合,所述的玻璃颗粒的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 的含量不超过所述的玻璃颗粒总重量的 10%, (b) 比所述玻璃颗粒更难熔的颗粒,所述的玻璃颗粒具有一 T_g ;

加热所述的玻璃颗粒至超过 T_g 的温度,使所述的玻璃颗粒聚结;

冷却所述的玻璃形成陶瓷;以及

热处理所述的陶瓷中的玻璃,形成玻璃陶瓷。

陶瓷材料、磨粒、磨具及制造和使用方法

发明领域

[0001] 本发明涉及无定形材料和玻璃陶瓷。另一方面,本发明的实施方式涉及磨粒和装有该种磨粒的磨具。

[0002] 相关技术说明

[0003] 已知许多种无定形(包括玻璃)玻璃和玻璃陶瓷组合物。大多数氧化物玻璃体系利用如 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 和 V_2O_5 等众所周知的玻璃形成物质帮助形成玻璃。一些由这些玻璃形成物质构成的玻璃组合物能被热处理形成玻璃陶瓷。由这些玻璃形成物质构成的玻璃和玻璃陶瓷的最高使用温度,通常低于 1200°C ,典型值约为 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 。玻璃陶瓷与构成它的玻璃相比,往往具有更强的抗高温性能。

[0004] 另外,已知的玻璃和玻璃陶瓷的许多性质都受限于玻璃形成物质的固有特性。比如,对 SiO_2 , B_2O_3 和 P_2O_5 基玻璃和玻璃陶瓷而言,杨氏模量,硬度和强度都受这些玻璃形成物质的限制。这些玻璃和玻璃陶瓷与 Al_2O_3 或 ZrO_2 相比,其机械性能较差。要求制备具有与 Al_2O_3 或 ZrO_2 相似机械性能的玻璃陶瓷。

[0005] 虽然已知一些非常规玻璃,比如基于稀土氧化物-氧化铝的玻璃(参见公开号是 W001/27046A1,于 2001 年 4 月 19 日公开的 PCT 申请和于 2000 年 2 月 15 日公开的日本专利 JP2000-045129),要求提供其他的新型玻璃和玻璃陶瓷,以及已知的和新型的玻璃和玻璃陶瓷的用途。

[0006] 另一方面,本领域已知许多种磨粒(比如,金刚石颗粒,立方氮化硼颗粒,熔凝磨粒和烧结的陶瓷磨粒(包括溶胶凝胶法磨粒))。在一些研磨应用中,所用磨粒是疏松形式的,其他应用中,磨粒则装入磨具中(比如,涂布磨具,粘结磨具,非织造磨具和研磨刷)。用于特定研磨应用的磨粒的选择标准包括:研磨寿命,磨削速度,基片表面光洁度,研磨效率和制造成本。

[0007] 从约 1900 年到 1980 年代中期,用于涂布磨具和粘结磨具等研磨应用中的主要磨粒,通常是熔凝磨粒。熔凝磨粒大致分为两类:(1) 熔凝 α -氧化铝磨粒(参见美国专利 1161620(Coulter),1192709(Tone),1247337(Saunders 等人),1268533(Allen) 和 2424645(Baumann 等人));(2) 熔凝(有时也称为“共熔凝”)氧化铝-氧化锆磨粒(参见美国专利 3891408(Rowse 等人),3781172(Pett 等人),3893826(Quinan 等人),4126429(Watson),4457767(Poon 等人)和 5143522(Gibson 等人))(参见美国专利 5023212(Dubots 等人)和 5336280(Dubots 等人),这两份专利报告了某种熔凝氧氮化物磨粒)。熔凝氧化铝磨粒的制法通常是:在加热炉中装入铝矿或铝土矿等氧化铝原料以及其他需要的添加剂,加热这些物质到高于其熔点,冷却熔体制得一种固化形体,将其破碎成颗粒,然后过筛分级颗粒,形成符合要求的磨粒粒径分布。熔凝氧化铝-氧化锆磨粒是按相似方法制备的,区别在于,加热炉中装有氧化铝原料和氧化锆原料,而且熔体冷却速度比制备熔凝氧化铝磨粒时更快。对于熔凝氧化铝-氧化锆磨粒而言,氧化铝原料的用量通常是约 50-80 重量%,氧化锆用量是 50-20 重量%。制备熔凝氧化铝和熔凝氧化铝磨粒的过程,包括在冷却步骤前,从熔体中除去杂质的步骤。

[0008] 虽然熔凝 α -氧化铝磨粒和熔凝氧化铝-氧化锆磨粒仍然被广泛用于研磨应用中包括使用涂布和粘结磨具的应用,从大约 1980 年代中期开始,用于许多研磨应用的主要磨粒是溶胶凝胶法 α -氧化铝颗粒(参见美国专利 4314827(Leitheiser 等人),4518397(Leitheiser 等人),4623364(Cottringer 等人),4744802(Schwabel),4770671(Monroe 等人),4881951(Wood 等人),4960441(Pellow 等人),5139978(Wood),5201916(Berg 等人),5366523(Rowenhorst 等人),5429647(Larmie),5547479(Conwell 等人),5498269(Larmie),5551963(Larmie) 和 5725162(Garg 等人))。

[0009] 溶胶凝胶法 α -氧化铝磨粒可具有由非常细的 α -氧化铝晶粒形成的显微结构,其中存在或不存在添加的二次相。溶胶凝胶法磨粒对金属的研磨性能用由其制成的磨具的寿命来衡量,该寿命与由常规熔凝氧化铝磨粒制成的磨具相比,长得很多。

[0010] 通常,溶胶凝胶法磨粒的制备过程比常规熔凝磨粒的制备过程更复杂,更昂贵。总的来说,溶胶凝胶法磨粒的制备过程是:制备一种含有水,氧化铝单水合物(勃姆石),还可含有胶溶剂(比如硝酸等酸)的分散液或溶胶,将分散液胶化后干燥,然后破碎成颗粒,将颗粒过筛制成要求粒径的颗粒,煅烧颗粒除去挥发性物质,在低于氧化铝熔点的温度下烧结经煅烧的颗粒,并将颗粒过筛分级,形成符合要求的磨粒粒径分布。经常将一种金属氧化物改性剂复合进入烧结的磨粒中,改变或修饰烧结的磨粒的物理性质和/或显微结构。

[0011] 本领域已知多种磨具。通常,磨具包括粘合剂和被粘合剂固定在磨具中的许多磨粒。磨具实例包括:涂布磨具,粘结磨具,非织造磨具和研磨刷。

[0012] 粘结磨具实例包括:磨轮,切割轮和镗磨油石。用于制备粘结磨具的主要粘合体系类型是:树脂状物质,玻璃质物质和金属。树脂状粘结研磨助剂中使用了一种有机粘合体系(比如苯酚树脂粘合体系),将磨粒粘结在一起形成一个形体(参见美国专利 4741743(Narayanan 等人),4800685(Haynes 等人),5037453(Narayanan 等人)和 5110332(Narayanan 等人))。另一主要类型是玻璃质烧结磨轮,其中使用了一种玻璃粘合体系,将磨粒粘合成一形体(参见美国专利 4543107(Rue),4898587(Hay 等人),4997461(Markhoff-Matheny 等人)和 5863308(Oi 等人))。这些玻璃粘合剂通常在 900°C 到 1300°C 之间的温度下固化。如今的玻璃质烧结磨轮同时使用熔凝氧化铝和溶胶凝胶法磨粒。但是,通常不把熔凝氧化铝-氧化锆用于玻璃质烧结磨轮中,部分原因是由于氧化铝-氧化锆的热稳定性较差。在玻璃质粘合剂的固化高温下,氧化铝-氧化锆的物理性能会急剧降低,导致其研磨性能显著降低。金属粘结磨具通常使用烧结的或沉积的金属来粘合磨粒。

[0013] 研磨工业一直要求提供磨粒的磨具,它们容易制备,价格便宜,和/或性能优于常规的磨粒和磨具。

[0014] 发明简述

[0015] 一方面,本发明提供了无定形材料,其中含有占其总重量至少 35%(在一些实施方式中,优选至少 40%,45%,50%,55%,60%,65%或甚至是至少 70%)的 Al_2O_3 ,和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物(比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物),无定形材料中含有占其总重量不超过 10%(在一些实施方式中,优选小于 5%,4%,3%,2%,1%或甚至是 0)含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ,该无定形材料具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸,每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm(在

一些实施方式中至少是 10mm)。可以对该无定形材料进行热处理,使至少一部分该无定形材料转变成玻璃陶瓷。

[0016] 材料 x, y 和 z 的尺寸可以用视觉或显微镜确定,这取决于该尺寸的数值。比如,所报告的 z 尺寸是指,球体的直径,涂层的厚度或棱锥的最大长度。

[0017] 一方面,本发明提供了无定形材料,其中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中,优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 无定形材料中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 限制条件是, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 , 则该无定形材料还含有除 Al_2O_3 , CaO 和 ZrO_2 的一种金属氧化物, 当该无定形材料结晶时, 部分该金属氧化物会形成一种明显的结晶相。在一些实施方式中, 该无定形材料具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸, 每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm (在一些实施方式中至少是 10mm)。可以对该无定形材料进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷。

[0018] “明显的结晶相”是指一种能被 X 射线衍射检测到的结晶相, 这与和另一种明显的结晶相形成固溶体的概念不同。比如, 众所周知, 如 Y_2O_3 或 CeO_2 等氧化物可以与结晶 ZrO_2 形成固溶体作为相稳定剂。这种情况下的 Y_2O_3 或 CeO_2 就不是明显的结晶相。

[0019] 在一些实施方式中, 该无定形材料含有占其总重量 0 到 70%, 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0020] 在一些实施方式中, 该无定形材料可以存在于另一种材料中 (比如, 含有本发明无定形材料的颗粒, 含有该无定形材料的陶瓷等)。可以对该无定形材料 (包括玻璃) 进行热处理, 使至少一部分一无定形材料转变成玻璃陶瓷。

[0021] 另一方面, 本发明提供了一种玻璃, 含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该玻璃含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 该玻璃具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸, 每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm (在一些实施方式中, 至少是 10mm)。在一些实施方式中, 该玻璃可能处在另一种物质 (比如, 含有本发明玻璃的颗粒, 含有本发明玻璃的陶瓷等) 中。可以对该玻璃进行热处理, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷。

[0022] 另一方面, 本发明提供了一种玻璃, 含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该玻璃中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 限制条件是, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO , 则该玻璃进一步包含除 Al_2O_3 或 CaO 之外的金属氧化物, 当玻璃结晶时, 至少一部分该金属氧化物形成自承的结晶相。在一些实施方式中, 该玻璃具有彼

此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸, 每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm (在一些实施方式中至少是 10mm)。在一些实施方式中, 该玻璃可以存在于另一种材料中 (比如, 含有本发明玻璃的颗粒, 含有本发明玻璃的陶瓷等)。可以对该玻璃进行热处理, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷。

[0023] 在一些实施方式中, 该玻璃含有占其总重量 0 到 70%, 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0024] 另一方面, 本发明提供了一种制造含有玻璃的制品的方法, 该玻璃含有占玻璃总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该玻璃含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 该方法包括以下步骤:

[0025] 提供一种玻璃颗粒, 其中含有占玻璃总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该玻璃含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 该玻璃具有一定 T_g ;

[0026] 加热该玻璃颗粒至超过 T_g 的温度, 使该玻璃颗粒聚结成一形体;

[0027] 将该形体冷却成为制品。

[0028] 限制条件是, 如果除 Al_2O_3 的该金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 , 则该玻璃中进一步包含除 Al_2O_3 或 CaO 之外的一种金属氧化物, 当该玻璃结晶时, 至少一部分该金属氧化物形成自承的结晶相。可以对含有该玻璃制品进行热处理, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷。在一些实施方式中, 该玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 70%, 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0029] 另一方面, 本发明提供了一种制造玻璃颗粒的方法, 该方法包括以下步骤:

[0030] 将玻璃熔体喷雾, 该熔体中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 该玻璃熔体中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ;

[0031] 将喷雾的玻璃熔体冷却形成玻璃颗粒, 该玻璃颗粒中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物, 其中每个玻璃颗粒中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和

V_2O_5 , 该玻璃颗粒具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸, 每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm (在一些实施方式中至少是 10mm), 限制条件是, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 , 则该玻璃进一步包含除 Al_2O_3 或 CaO 之外的金属氧化物, 当玻璃结晶时, 至少一部分该金属氧化物形成明显的结晶相。可以对该玻璃进行热处理, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷。在一些实施方式中, 该玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0032] 另一方面, 本发明提供了一种玻璃陶瓷, 该玻璃陶瓷中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 该玻璃陶瓷中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5%, 4%, 3%, 2%, 1% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 , 该玻璃陶瓷具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸, 每个 x, y 和 z 尺寸上的长度至少是 5mm (在一些实施方式中至少是 10mm), 限制条件是, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO , 则该玻璃陶瓷进一步包含除 CaO 之外的金属氧化物晶体。在一些实施方式中, 该玻璃陶瓷可能存在于另一种物质中 (含有本发明玻璃陶瓷的颗粒, 含有本发明玻璃陶瓷的陶瓷等)。在一些实施方式中, 该玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0033] 另一方面, 本发明提供了一种制造玻璃陶瓷的方法, 该方法包括对本发明无定形材料 (包括玻璃) 进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷的步骤。

[0034] 另一方面, 本发明提供了制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

[0035] 对本发明无定形材料 (包括玻璃) 进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷;

[0036] 将玻璃陶瓷破碎成为含有玻璃陶瓷的磨粒。

[0037] 该磨粒能被装在磨具中, 或以疏松形态使用。本发明的磨具中含有粘合剂和许多磨粒, 其中至少一部分磨粒是本发明的磨粒。磨具实例包括涂布磨具, 粘结磨具 (比如砂轮), 非织造磨具和研磨刷。涂布磨具通常包括一个背衬, 具有相背的第一和第二主表面, 其中的粘合剂和大量磨粒在第一主表面的至少一部分表面上形成研磨层。

[0038] 在一些实施方式中, 磨具中, 优选至少 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% 或甚至是 100 重量% 的磨粒是本发明的磨粒。

[0039] 在使用前, 通常对磨粒进行分级, 形成要求的粒径分布。这种分布通常包括从粗到细一系列的粒径。在研磨领域, 有时将这个系列范围称为“粗”, “受控” 和“细” 部分。根据工业认可的分级标准分级后的磨粒, 其每个额定级别的粒径分布规定在一数值限度内。这种工业认可的分级标准 (即, 规定的额定级别) 包括美国国家标准协会 (American National Standards Institute, Inc.) (ANSI) 标准, 磨具欧洲制造者联合会 (Federation

of European Producers of Abrasive Products) (FEPA) 标准和日本工业标准 (Japanese Industrial Standard) (JIS) 标准。一方面,本发明提供了具有规定额定级别的磨粒,其中至少一部分磨粒是本发明的磨粒。在一些实施方式中,优选磨粒中,至少 5%,10%,15%,20%,25%,30%,35%,40%,45%,50%,55%,60%,65%,70%,75%,80%,85%,90%,95%或甚至是 100 重量%是本发明的磨粒。

[0040] 另一方面,本发明提供了一种制造本发明磨粒的方法,该方法包括热处理含有 无定形材料(包括玻璃)的颗粒,使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷,形成含有玻璃陶瓷的磨粒的步骤。通常,在热处理后,对含有玻璃陶瓷的磨粒进行分级,形成具有规定额定级别的磨粒,其中,至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。可选在对含有无定形材料的颗粒进行热处理之前,制得具有规定额定级别的颗粒,其中至少一部分颗粒是含有待热处理无定形材料的颗粒,而且,通过热处理形成具有规定额定级别的磨粒,其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。

[0041] 另一方面,本发明提供了一种制造本发明磨粒的方法,该方法包括热处理含有 无定形材料的磨粒,使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷,形成含有玻璃陶瓷的磨粒的步骤。通常,在热处理后,对含有玻璃陶瓷的磨粒进行分级,形成具有规定额定级别的磨粒,其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。可以在对含有无定形材料的颗粒进行热处理前,制成具有规定额定级别的颗粒,其中至少一部分颗粒含有待热处理的无定形材料的颗粒,而且,通过热处理能形成具有规定额定级别的磨粒,其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。

[0042] 另一方面,本发明提供了具有规定额定级别的许多磨粒,其中,至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒,该玻璃陶瓷中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中,优选至少 40%,45%,50%,55%,60%,65%或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物(比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物),该玻璃陶瓷中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中,优选小于 5%,4%,3%,2%,1%或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 。在一些实施方式中,该玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%,0 到 25%,或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物(比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物),和 / 或 0 到 50%,0 到 25%,或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。在一些实施方式中,该玻璃陶瓷具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸,其中每个 x, y 和 z 尺寸至少是 25 微米,30 微米,35 微米,40 微米,45 微米,50 微米,75 微米,100 微米,150 微米,200 微米,250 微米,500 微米,1000 微米,2000 微米,2500 微米,1mm,5mm,或甚至是至少 10mm。在一些实施方式中,如果除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO ,则该玻璃陶瓷中进一步包含除 CaO 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中,如果除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 ZrO_2 ,则该玻璃陶瓷中进一步包含除 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中,如果除 Al_2O_3 之外的金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 ,则该玻璃陶瓷进一步包含除 CaO 和 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。

[0043] 另一方面,本发明提供了一种制造磨粒的方法,该方法包括以下步骤:

[0044] 提供具有规定额定级别的许多颗粒,其中,至少一部分颗粒是含有无定形材料的颗粒,该无定形材料中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中,优选至少 40%,

45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 该无定形材料中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ; 和

[0045] 对含有无定形材料的颗粒进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷, 形成具有规定额定级别的含有玻璃陶瓷的磨粒。在一些实施方式中, 玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25%, 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0046] 另一方面, 本发明提供了一种制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

[0047] 对含有无定形材料的颗粒进行热处理, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷, 该无定形材料中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该无定形材料中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ;

[0048] 分级含有玻璃陶瓷的磨粒, 形成具有规定额定级别的磨粒, 其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。在一些实施方式中, 该玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0049] 另一方面, 本发明提供了一种制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

[0050] 对无定形材料进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷, 该无定形材料中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该无定形材料中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ;

[0051] 破碎玻璃陶瓷形成含有玻璃陶瓷的磨粒;

[0052] 分级含有玻璃陶瓷的磨粒, 形成具有规定额定级别的磨粒, 其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。在一些实施方式中, 该玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0053] 另一方面, 本发明提供了一种制造磨粒的方法, 该方法包括以下步骤:

[0054] 对含有无定形材料的陶瓷进行热处理, 使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷, 该无定形材料中含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 , 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 其中该无定

形材料中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ;

[0055] 破碎该玻璃陶瓷形成含有玻璃陶瓷的磨粒 ;

[0056] 分级含有玻璃陶瓷的磨粒, 形成具有规定额定级别的磨粒, 其中至少一部分磨粒是含有玻璃陶瓷的磨粒。在一些实施方式中, 该玻璃和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0057] 另一方面, 本发明提供了一种制造陶瓷的方法, 该方法包括以下步骤 :

[0058] 将以下两种物质结合, (a) 玻璃颗粒, 该玻璃含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 该玻璃中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ; (b) 比玻璃颗粒更难熔的颗粒 (比如, 金属氧化物颗粒, 硼化物颗粒, 碳化物颗粒, 氮化物颗粒, 金刚石颗粒, 金属颗粒, 玻璃颗粒和它们的组合), 该玻璃具有一定 T_g ;

[0059] 将玻璃颗粒加热到高于 T_g 的温度, 使玻璃颗粒聚结 ;

[0060] 将玻璃冷却形成陶瓷。在一些实施方式中, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO , 则该玻璃颗粒和陶瓷中进一步包含除 CaO 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 ZrO_2 , 则该玻璃颗粒和陶瓷中进一步包含除 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 , 则该玻璃颗粒和陶瓷中进一步包含除 CaO 或 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中, 该玻璃和陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 和 / 或 0 到 50%, 0 到 25% 或甚至是 0 到 10% 的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0061] 另一方面, 本发明提供了一种制造玻璃陶瓷的方法, 该方法包括以下步骤 :

[0062] 将以下两种物质结合, (a) 玻璃颗粒, 该玻璃含有占其总重量至少 35% (在一些实施方式中, 优选至少 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% 或甚至是至少 70%) 的 Al_2O_3 和除 Al_2O_3 之外的一种金属氧化物 (比如, Y_2O_3 , REO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , Cr_2O_3 , MgO , NiO , CuO 和它们的复合金属氧化物), 该玻璃中含有占其总重量不超过 10% (在一些实施方式中, 优选小于 5% 或甚至是 0) 含量的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ; (b) 比玻璃颗粒更难熔的颗粒 (比如, 金属氧化物颗粒, 硼化物颗粒, 碳化物颗粒, 氮化物颗粒, 金刚石颗粒, 金属颗粒, 玻璃颗粒和它们的组合), 该玻璃具有一定 T_g ;

[0063] 将玻璃颗粒加热到高于 T_g 的温度, 使玻璃颗粒聚结 ;

[0064] 将玻璃冷却形成含有玻璃的陶瓷 ;

[0065] 热处理该陶瓷, 使至少一部分玻璃转变成玻璃陶瓷。在一些实施方式中, 如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO , 则该玻璃中进一步包含除 Al_2O_3 或 CaO 之外的一种金属氧化物, 当该玻璃结晶时, 至少一部分该金属氧化物形成一种明显的结晶相, 该玻璃陶瓷进

一步包含除 CaO 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中,如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 ZrO_2 ,则该玻璃中进一步包含除 Al_2O_3 或 ZrO_2 之外的一种金属氧化物,当该玻璃结晶时,至少一部分该金属氧化物形成一种明显的结晶相,该玻璃陶瓷进一步包含除 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中,如果除 Al_2O_3 之外的该金属氧化物是 CaO 或 ZrO_2 ,则该玻璃中进一步包含除 Al_2O_3 ,CaO 或 ZrO_2 之外的一种金属氧化物,当该玻璃结晶时,至少一部分该金属氧化物形成一种明显的结晶相,该玻璃陶瓷中进一步包含除 CaO 或 ZrO_2 之外的金属氧化物的至少一种明显的结晶相。在一些实施方式中,该玻璃,陶瓷和玻璃陶瓷中含有占其总重量 0 到 50%,0 到 25%或甚至是 0 到 10%的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物(如, Y_2O_3 ,REO, ZrO_2 , TiO_2 ,CaO, Cr_2O_3 ,MgO, NiO ,CuO 和它们的复合金属氧化物),和 / 或 0 到 50%,0 到 25%或甚至是 0 到 10%的 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

[0066] 在本申请中:

[0067] “无定形材料”是指从熔体和 / 或蒸汽相制得的材料,其中不含能被 X 射线衍射检测到的长程的晶体结构和 / 或用 DTA(差热分析)检测时,没有对应于无定形材料结晶过程的放热峰;

[0068] “陶瓷”包括无定形材料,玻璃,结晶陶瓷,玻璃陶瓷和它们的组合;

[0069] “复合金属氧化物”是指含有两种或多种不同金属元素和氧元素的金属氧化物(比如, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

[0070] “复合 Al_2O_3 金属氧化物”是指以理论氧化物计算,含有 Al_2O_3 和一种或多种除 Al 之外的金属元素的复合金属氧化物(比如, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

[0071] “复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ”是指以理论氧化物计算,含有 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的复合金属氧化物(比如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

[0072] “复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ”是指以理论氧化物计算,含有 Al_2O_3 和稀土氧化物的复合金属氧化物(比如 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 和 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

[0073] “玻璃”是指具有玻璃化转变温度的无定形材料;

[0074] “玻璃陶瓷”是指含有通过热处理无定形材料形成的晶体的陶瓷;

[0075] “ T_g ”是指通过“差热分析”测定的玻璃化转变温度;

[0076] “ T_x ”是指通过“差热分析”测定的结晶温度;

[0077] “稀土氧化物”是指氧化铈(即, CeO_2),氧化镨(即, Dy_2O_3),氧化铒(即, Er_2O_3),氧化镱(即, Yb_2O_3),氧化钐(即, Sm_2O_3),氧化铈(即, CeO_2),氧化钆(即, Gd_2O_3),氧化钪(即, Ho_2O_3),氧化镧(即, La_2O_3),氧化铈(即, Lu_2O_3),氧化铈(即, Nd_2O_3),氧化镨(即, Pr_6O_{11}),氧化钐(即, Sm_2O_3),氧化铈(即, Th_4O_7),氧化铈(即, Tm_2O_3)和氧化铈(即, Yb_2O_3)和它们的混合;以及

[0078] “REO”是指稀土氧化物。

[0079] 而且,除非指明金属氧化物(比如, Al_2O_3 ,复合 Al_2O_3 金属氧化物等)是结晶,比如在玻璃陶瓷中,否则,金属氧化物可以是无定形的,结晶的或部分无定形部分结晶的。比如,如果一种玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 和 ZrO_2 ,则 Al_2O_3 和 ZrO_2 可以分别是无定形的,晶态的,或部分无定形部分晶态的,或甚至是与另一种金属氧化物的反应产物(例如除非指明 Al_2O_3 以结晶 Al_2O_3 或 Al_2O_3 的某一特定结晶相(比如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)存在,否则, Al_2O_3 可以是结晶和 / 或部分一种或多种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物的结晶形式存在)。

[0080] 而且,通过加热不表现出 T_g 的无定形材料制得的玻璃陶瓷中,可能确实不含有玻璃,而是可能含有结晶和不表现出 T_g 的无定形材料。

[0081] 本发明的无定形材料和玻璃陶瓷能被制成,形成或转变成颗粒(比如,玻璃珠粒(比如直径至少是1微米,5微米,10微米,25微米,50微米,100微米,150微米,250微米,500微米,750微米,1mm,5mm或甚至至少10mm)),制品(比如,片状),纤维,颗粒和涂层(比如薄涂层)。无定形材料和/或玻璃陶瓷颗粒和纤维能被用于绝热,填料或复合物(比如,陶瓷,金属或聚合基质复合物)中的增强材料。薄涂层能被用于耐磨损和热分配应用中的保护涂层。本发明的制品实例包括厨房器具(比如,盘碟),牙齿托架,和增强纤维,切割工具镶嵌物,研磨助剂,和燃气发动机的结构部件(比如阀门和轴承)。其他制品包括在一物体或基体基片的外表面上具有陶瓷保护涂层的制品。

附图说明

[0082] 图1是含有本发明磨粒的涂布磨具的片段截面示意图;

[0083] 图2是含有本发明磨粒的粘结磨具的透视图;

[0084] 图3是含有本发明磨粒的非织造磨具的放大示意图。

[0085] 图4是由实施方式1制备的材料的DTA曲线;

[0086] 图5是由实施方式22制备的材料的断层表面的扫描电镜(SEM)照片;

[0087] 图6是由实施方式24制备的材料的断层表面的扫描电镜(SEM)照片;

[0088] 图7是由实施方式30制备的材料的断层表面的扫描电镜(SEM)照片;

[0089] 图8是由实施方式30制备的材料的断层表面的扫描电镜(SEM)照片;

[0090] 图9是由实施方式31制备的材料的断层表面的扫描电镜(SEM)照片;

[0091] 图10是由实施方式32制备的材料的背散射电镜照片;

[0092] 图11是实施方式35材料的DTA曲线;

[0093] 图12-15分别是实施方式36-39材料的DTA曲线;

[0094] 图16是实施方式47的热压材料切片(2mm厚度)的光学显微镜照片。

[0095] 图17是实施方式47的热处理材料抛光截面的扫描电镜(SEM)照片。

[0096] 图18是实施方式47材料的DTA曲线。

[0097] 图19是实施方式65材料的抛光截面的SEM照片。

[0098] 详细说明

[0099] 无定形材料(包括玻璃),玻璃陶瓷,含有玻璃陶瓷的本发明磨粒,用于制造玻璃陶瓷和磨粒等的无定形材料(包括玻璃)的一些实施方式中,含有 Al_2O_3 和至少一种其他金属氧化物(比如,REO和;REO和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种),其中氧化铝和至少一种其他金属氧化物的含量占无定形材料或玻璃陶瓷等总重量至少80%(85%,90%,95%,97%,98%,99%或甚至是100%)。

[0100] 无定形材料(比如,玻璃),含有无定形材料的陶瓷,含有无定形材料的颗粒等的制造方法如下:加热(包括在火焰中)合适的金属氧化物原料形成熔体,最好是一种均匀的熔体,然后将其迅速冷却成无定形材料。无定形材料的实施方式可以用以下方法制备:在任何合适的加热炉(比如,感应炉,燃气炉或电炉)中,或在等离子体中熔化金属氧化物原料。将形成的熔体冷却(比如,将熔体排入一冷却介质(比如,高速空气流,液体,金属板(包括

急冷金属板),金属辊筒(包括急冷金属辊筒),金属球(包括急冷金属球)等)。

[0101] 无定形材料的实施方式可以采用焰熔法制得,如美国专利 US6254981(Castle) 所公开的。在这个方法中,金属氧化物原料被直接投入(比如,以颗粒形式,有时被称为“进料颗粒”)燃烧器中(比如,甲烷-空气燃烧器,乙炔-氧燃烧器,氢-氧燃烧器,及类似燃烧器),然后淬冷,比如,在水中,冷却油,空气或类似淬冷剂中。进料颗粒可以通过研磨,聚集(比如,喷雾干燥),熔化或烧结金属氧化物原料而制得。输入火焰中的进料颗粒的粒径通常决定了制得的含有无定形材料的颗粒的粒径。

[0102] 无定形材料的实施方式也可以通过其他技术制备,比如:带有自由落体冷却的激光旋转熔融,泰勒线技术,等离子管技术,锤砧技术,离心淬冷,空气枪急冷,单辊筒和双辊筒淬冷,辊筒板淬冷和悬滴熔化排热(参见《陶瓷的快速固化》(Rapid Solidification of Ceramics),Brockway 等人,Metals and Ceramics Information Center,A Department of Defense Information Analysis Center,Columbus,OH,1984 年 1 月)。无定形材料的实施方式还能通过其他技术制得,比如:合适前体的热致(包括火焰或激光或等离子辅助)分解,金属前体的物理蒸汽合成(PVS)和机械化学过程。

[0103] 有用的无定形材料组合物包括那些共熔组合物(比如,二元和三元共熔组合物)。除了此处公开的组合物之外,其他组合物,包括四元和其他更高元的共熔组合物,对了解本公开文件后的本领域技术人员而言是显而易见的。

[0104] 通常,无定形材料和由其制得的本发明玻璃陶瓷,具有彼此垂直的 x, y 和 z 三维尺寸,而且每个 x, y 和 z 尺寸上的长度都至少是 25 微米。在一些实施方式中, x, y 和 z 的尺寸至少是 30 微米, 35 微米, 40 微米, 45 微米, 50 微米, 75 微米, 100 微米, 150 微米, 200 微米, 250 微米, 500 微米, 1000 微米, 2000 微米, 2500 微米, 1mm, 5mm 或甚至是至少 10mm。

[0105] Al_2O_3 (以理论氧化物表示)的原料包括市售原料有铝土矿(包括天然形成的铝土矿和人工合成的铝土矿),煅烧铝土矿,水合氧化铝(比如,勃姆石和水铝矿),铝,拜耳法氧化铝,铝矿石, γ -氧化铝, α -氧化铝,铝盐,硝酸铝和它们的组合。 Al_2O_3 原料可以包含或只含有 Al_2O_3 。或者, Al_2O_3 原料可以包含 Al_2O_3 以及一种或多种其他金属氧化物(包括复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物(比如 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 等)和含有该复合物的物质)。

[0106] 稀土氧化物的原料包括市售原料有稀土氧化物粉末,稀土金属,含有稀土的矿石(比如,氟碳铈镧矿和独居石),稀土盐,稀土硝酸盐和稀土碳酸盐。稀土氧化物原料可以包含或只含有稀土氧化物。或者,稀土氧化物原料可以包含稀土氧化物和一种或多种其他金属氧化物(包括复合稀土氧化物·其他金属氧化物(比如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 等)和含有该复合物的物质)。

[0107] Y_2O_3 (以理论氧化物表示)的原料包括市售原料有氧化钇粉末,钇,含钇矿石和钇盐(比如,钇的碳酸盐,硝酸盐,氯化物,氢氧化物和它们的组合)。 Y_2O_3 原料可以包含或只含有 Y_2O_3 。或者, Y_2O_3 原料可以包含 Y_2O_3 和一种或多种其他金属氧化物(包括复合 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物(比如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)和含有该复合物的物质)。

[0108] ZrO_2 (以理论氧化物表示)的原料包括市售原料有氧化锆粉末,锆石,锆,含锆矿石和锆盐(比如,锆的碳酸盐,乙酸盐,硝酸盐,氯化物,氢氧化物和它们的组合)。另外, ZrO_2 原料可以包含 ZrO_2 和其他金属氧化物,比如氧化钪。 HfO_2 (以理论氧化物表示)的原料包括市售原料有氧化铪粉末,铪,含铪矿石和铪盐。另外, HfO_2 原料可以包含 HfO_2 和其他金属

氧化物, 比如 ZrO_2 。

[0109] 其他以理论氧化物表示的可用金属氧化物, 包括 BaO , CaO , Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , Li_2O , MgO , MnO , NiO , Na_2O , Sc_2O_3 , SrO , TiO_2 , ZnO 和它们的组合。其原料包括市售原料有氧化物, 复合氧化物, 矿石, 碳酸盐, 乙酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 氢氧化物等。通过添加这些金属氧化物, 能改进制得的磨粒的物理性质和 / 或提高加工性能。这些金属氧化物通常以占玻璃陶瓷总重量 0 到 50% 添加, 在一些实施方式中, 优选 0 到 25%, 添加量取决于要求的性质。

[0110] 在一些实施方式中, 优选至少一部分金属氧化物原料 (在一些实施方式中, 优选占 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% 或甚至是至少 50 重量%) 的获得是添加含有至少一种金属 M (比如, Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, Mg, Ni, Ag, Ti, Zr 和它们的组合) 的颗粒状金属物质到熔体中或者将其与其他原料金属化。该金属 M 具有负的氧化物生成焓。虽然不期望受限于理论, 但据信, 与金属氧化过程相关的放热反应中放出的热量有利于均匀熔体的形成, 从而形成无定形材料。比如, 据信, 原料中由氧化反应产生的额外热量能消除不够充分的热量传递或将该现象的发生可能性降至最低, 从而有利于熔体的形成和均匀化, 特别是在形成的无定形颗粒 x, y 和 z 的尺寸大于 150 微米时, 更是如此。据信, 这种额外的热量有利于促进各种化学反应和物理过程 (比如, 致密化和球化) 的完成。而且, 据信在一些实施方式中, 氧化反应生成的额外热量确实能促使熔体的形成, 如果没有这些热量, 由于这些物质的高熔点, 熔体是很难或无法形成的。而且, 氧化反应生成的额外热量确实能促使无定形材料的形成, 如果没有这些热量, 是无法形成这种无定形材料或无法形成要求粒径的无定形材料的。本发明的另一个优点是, 在无定形材料形成过程中, 许多化学和物理过程, 比如熔化, 致密化和球化, 都能在短时间内达到, 从而可以使用很高的淬冷速度。其他具体内容, 参见与本申请同日提交的美国专利申请序列号为 10/211639 的申请 (Attorney Docket 号为 56931US007)。

[0111] 对用于制造本发明陶瓷的金属氧化物原料和其他添加剂的具体选择, 通常要考虑制得陶瓷的要求组成和显微结构, 要求的结晶度, 要求物理性质 (比如, 硬度或韧性), 不需要的杂质含量要最低或不存在, 制得陶瓷的要求性质和 / 或用于制备陶瓷的具体过程 (包括熔融和 / 或固化过程前和 / 或过程中, 使用的设备和对原料的纯化)。

[0112] 在一些情况下, 优选加入限定量的以下金属氧化物: Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 , V_2O_5 和它们的组合。其原料包括市售原料有氧化物, 复合氧化物, 矿石, 碳酸盐, 乙酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 氢氧化物等。可以通过添加这些金属氧化物, 改进制得磨粒的物理性能和 / 或提高加工性能。这些金属氧化物的添加量通常占玻璃陶瓷总重量的大于 0 到 20%, 优选大于 0 到 5%, 更优选大于 0 到 2%, 取决于要求的性质。

[0113] 添加某些金属氧化物会改变本发明玻璃陶瓷的性质和 / 或结晶结构或显微结构, 以及制备玻璃陶瓷用的原料和中间物的处理过程。比如, MgO , CaO , Li_2O 和 Na_2O 等氧化物添加剂, 会改变无定形材料的 T_g (对玻璃) 和 T_x (结晶温度)。虽然不期望受限于理论, 据信, 这些添加剂会影响玻璃的形成。而且, 这些氧化物添加剂会降低整个体系的熔化温度 (比如, 使整个体系向更低的共熔物方向移动), 并使无定形材料容易形成。多组分体系 (四元组分等) 中的共熔复合物具有更好的形成无定形材料的能力。液态熔体的粘度和在其 “工作” 范围内玻璃的粘度也会受到 MgO , CaO , Li_2O 和 Na_2O 等某些金属氧化物添加剂的影响。本发明的范围还包括将至少一种卤素 (比如, 氟和氯) 或硫族化物 (比如, 硫化物, 硒化物和

碲化物)加入无定形材料和由此制得的玻璃陶瓷。

[0114] 无定形材料和含有该无定形材料的陶瓷的结晶过程也会受添加某种材料的影响。比如,某些金属,金属氧化物(比如,钛酸盐和锆酸盐)和氟化物可以作为成核剂,有利于晶体的异相成核。而且,添加一些氧化物能改变无定形材料再次加热时产生的亚稳相的性质。另一方面,对于含有结晶 ZrO_2 的陶瓷而言,优选加入能稳定四方 / 立方 ZrO_2 的金属氧化物(比如, Y_2O_3 , TiO_2 , CaO 和 MgO)。

[0115] 金属氧化物原料和其他添加剂可以是适合于制造本发明玻璃陶瓷过程和设备的任何形式。这些原料可以采用本领域用来制造氧化物无定形材料和无定形金属的已知技术和设备进行熔化和淬冷。要求的冷却速度为 50K/s 或更快的速度。本领域已知的冷却技术包括辊筒冷却。辊筒冷却可以如此进行:将金属氧化物原料在高于其熔点温度 20–200°C 的温度下熔化,将熔体在高压下喷射(比如,使用空气,氩气,氮气或类似气体)在高速旋转的辊筒上,进行冷却 / 淬冷。通常,辊筒是金属制的并进行了水冷。也可以使用金属盒式模具对熔体进行冷却 / 淬冷。

[0116] 其他用于熔体形成,熔体冷却 / 淬冷和 / 或无定形材料成形的技术,包括蒸气相淬冷,熔体排热,等离子体喷射和气相或离心喷雾。蒸气相淬冷是通过溅射由金属合金或金属氧化物原料形成的溅射靶进行的。该溅射靶固定在溅射设备的一预定位置上,要涂覆的基材置于与靶相对的位置上。通常采用压力为 10^{-3} torr 的氧气和氩气,在靶和基材之间放电, Ar 或氧离子撞击靶开始溅射反应,从而在基材上沉积一薄层组合物。关于等离子体喷射的具体内容,参见与本申请同日提交的申请号为 10/211640 (Attorney Docket 号为 57980US002) 的美国专利申请。

[0117] 蒸气相喷雾包括将进料颗粒熔化成熔体的步骤。将这种熔体的细流与粉碎性喷射空气接触,将其雾化(即该细流被分散成很细的液滴)。然后收集制得的含有无定形材料的颗粒(比如珠粒),颗粒基本上是分隔开,通常是椭圆形的。粒径在约 5 微米到约 3mm 之间。熔体排热的方法如美国专利 US5605870 (Strom-Olsen 等人) 中所公开。采用激光束加热的无容器玻璃形成技术也能被用来制造本发明的材料,如 2001 年 4 月 4 日公开的公开号为 W001/27046A1 的 PCT 专利申请中所述。

[0118] 据信,冷却速度会影响经淬冷无定形材料的性质。比如,玻璃化转变温度,密度和玻璃的其他随冷却温度改变的性质。

[0119] 通常,优选主体材料中含有至少 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95%, 98%, 99% 或甚至是 100 重量% 的无定形材料。

[0120] 快速冷却也可以在受控气氛下进行,比如在还原性,中性或氧化性气氛中,从而在冷却过程中保持和 / 或变成要求的氧化态等。气氛也会通过改变过冷液体的结晶动力学而影响无定形材料的形成。比如,据报告,在氩气气氛中存在的未结晶 Al_2O_3 熔体的过冷度要比空气中的更大。

[0121] 一种材料的显微结构或相组成(玻璃态 / 无定形 / 结晶态)可以由多种方法确定。用光学显微镜方法,电子显微镜方法,差热分析(DTA)和 X 射线衍射(XRD)能获得很多信息。

[0122] 使用光学显微镜方法时,无定形材料通常由于不含晶界等光散射中心而基本呈现透明,但结晶材料具有结晶结构,由于光散射效应而呈现半透明。

[0123] 使用 -100+120 目级分（即，收集 150 微米和 125 微米网眼两个筛子之间的级分），能计算出颗粒的无定形百分数。通过以下方式进行测量。在一玻璃载片上铺展开一单层颗粒。用光学显微镜观察颗粒。用光学显微镜视野中的十字线做导向，将沿一直线上的颗粒根据其光学透明度分成无定形或结品的。共观察 500 个颗粒，用无定形的颗粒数除以观察的颗粒总数，求得无定形颗粒的百分数。

[0124] 使用 DTA，如果相应 DTA 曲线中具有一个放热结晶峰 (T_x)，则材料归为无定形的。如果同一条曲线中，在低于 T_x 的温度处还有一个放热峰 (T_g) 时，表示其中含有玻璃相。如果材料的 DTA 曲线中没有这些放热峰，则表示该材料中包含结晶相。

[0125] 可以按以下方法进行差热分析 (DTA)。用 -140+170 目级分（即，收集在 105 微米和 90 微米网眼两个筛子之间的级分）进行 DTA 测量（使用从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得的商品名为“NETZSCH STA 409DTA/TGA”的仪器）。将一定数量的过筛样品（通常约 400 毫克 (mg)）置于 100 微升 Al_2O_3 样品容器中。每个样品都在静态空气中以 $10^\circ C$ / 分的速度，从室温（约 $25^\circ C$ ）升高到 $1100^\circ C$ 。

[0126] 使用 X 射线粉末衍射 XRD（使用从 Phillips, Mahwah, NJ 获得的商品名为“PHILLIPS XRG 3100”的仪器和铜 $K\alpha 1$ 的 1.54050 埃辐射），将结晶材料的 XRD 谱图中的峰与国际衍射数据中心 (International Center for Diffraction Data) 出版的 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 数据库中提供的结晶 XRD 谱图进行对比，确定材料中存在的相。而且，XRD 可以定性地确定相的类型。如果存在宽的弥散强度峰，则表示材料的无定形性质。如果同时存在宽峰和精细峰，则表示在无定形基质中存在结晶物质。

[0127] 最初形成的无定形材料或陶瓷（包括结晶前的玻璃）的尺寸可能比要求的更大。可以采用本领域已知的破碎和 / 或研磨技术，将无定形材料或陶瓷转变成小块，包括辊筒破碎，canary 研磨，颚式破碎，锤磨，球磨，气流研磨，冲击破碎和类似技术。在一些情况下，要求使用两个或多个破碎步骤。比如，在陶瓷形成（固化）后，其尺寸可能大于要求的尺寸。第一个破碎步骤将这些相对较大的块状体或“团块”破碎成较小的块。这种团块的破碎可以使用锤磨，冲击破碎机或颚式破碎机完成。然后，将这些较小的块破碎成要求的粒径分布。要获得要求的粒径分布（有时是指研磨助剂粒度或级别），必须完成多个破碎步骤。总的来说，要优化破碎条件，获得要求的颗粒形状和粒径分布。如果颗粒仍然太大，可以将制得的颗粒再次进行破碎或进行“再循环”，如果颗粒太小，则可以将其作为原料重新熔融，最终获得要求的粒径。

[0128] 陶瓷（包括结晶前的玻璃）的形状取决于陶瓷的组成和 / 或显微结构，其冷却几何方式和陶瓷的破碎方式（即使用的破碎技术）。总的来说，当优选“厚实的”形状时，需要使用更多的能量来达到这个形状。相反，如果优选“尖锐的”形状时，需要的能量较少。也可以改变破碎技术获得不同的指定形状。制得磨粒的平均长径比是 $1 : 1$ 到 $5 : 1$ ，在一些实施方式中是 $1.25 : 1$ 到 $3 : 1$ ，或甚至是 $1.5 : 1$ 到 $2.5 : 1$ 。

[0129] 直接形成指定形状的陶瓷（包括结晶前的玻璃）也在本发明的范围内。比如，将熔体倒入模具中成形，形成（包括模制）陶瓷（包括结晶前的玻璃）。

[0130] 通过聚结制造陶瓷（包括结晶前的玻璃），也在本发明范围内。聚结步骤的本质是从两个或多个较小的颗粒形成较大的形体。比如，含有颗粒（从破碎得到的）（包括珠粒和

微球),纤维等可以形成为较大的颗粒。比如,通过在高于 T_g 的温度下加热含有无定形材料的颗粒和/或纤维等,使其聚结成一形体并将其冷却,就能制得陶瓷(包括结晶前的玻璃)。聚结的温度和压力取决于无定形材料的组成和制得材料要求的密度。温度要低于玻璃结晶温度,对于玻璃而言,要高于玻璃化转变温度。在某些实施方式中,加热到介于约 850°C 到约 1100°C 之间的温度(在一些实施方式中,优选 900°C 到 1000°C)。通常,无定形材料的聚结在压力(比如大于 0 到 1GPa 或更高)下进行,压力有助于无定形材料的聚结。在一个实施方式中,将颗粒料置于子中,在高于玻璃化转变温度下进行热压,此时玻璃的粘性流动使其体聚结成相对较大的形体。典型的聚结技术实例包括热压,热等静压,热挤压和类似技术。通常,优选在对制得的聚结体做进一步热处理前,将其冷却。热处理后如果需要,可将聚结形体破碎成较小的颗粒或要求的粒径分布。

[0131] 进行额外的热处理,进一步提高材料的指定性能,也在本发明的范围内。比如,通过热等静压(比如,在从约 900°C 到约 1400°C 的温度下)除去剩余的孔隙,提高材料的密度。也可以对所得的聚结制品进行热处理,制得玻璃陶瓷,结晶陶瓷或另外含有结晶陶瓷的陶瓷。

[0132] 无定形材料和/或玻璃陶瓷(比如颗粒)的聚结也可以通过其他多种方法完成,包括无压或加压烧结(比如,烧结,等离子体辅助烧结,热压,热等静压,热锻,热挤压等)。

[0133] 热处理可按多种方式进行,包括本领域已知的用于热处理玻璃制成玻璃陶瓷的方法。比如,热处理可以间歇进行,使用电阻式,感应式或燃气炉。或者,热处理可以使用旋转窑连续进行。使用旋转窑时,物料被直接投入较高温的窑中。在高温保持的时间可以从几秒(在一些实施方式中,甚至小于 5 秒)到几分钟到几小时。温度可以从 900°C 到 1600°C,通常在 1200°C 到 1500°C 之间。有些热处理间歇进行(比如,对成核步骤而言),其他热处理连续进行(比如,对晶体生长以及对获得要求的密度而言)的方式,也在本发明的范围内。对于成核步骤而言,温度通常介于约 900°C 到约 1100°C 之间,在一些实施方式中,优选介于约 925°C 到约 1050°C 之间。对增加密度步骤而言,温度通常介于约 1100°C 到约 1600°C 之间,在一些实施方式中,优选介于约 1200°C 到约 1500°C 之间。这个热处理温度,可以通过在升温过程中将物料直接投入加热炉中产生。或者,物料在低得多的温度(比如,室温)下被投入加热炉中,然后以预定升温速率被加热到指定温度。在除空气之外的气氛中进行热处理,也在本发明范围内。在一些情况下,更优选在还原性气氛下进行热处理。也可能优选在一定气体压力下进行热处理,比如热等静压机或在气体压力炉中。将制得的制品或经热处理的制品转变(比如,破碎)成颗粒(比如,磨粒),也在本发明范围内。

[0134] 对无定形材料进行热处理,使至少一部分无定形材料结晶,形成玻璃陶瓷。对某些玻璃进行热处理制成玻璃陶瓷是本领域众所周知的。对许多玻璃而言,使玻璃陶瓷成核和晶体生长的加热条件是已知的。或者,本领域技术人员可以使用本领域已知技术对玻璃的时间-温度-转变(TTT)进行研究,确定合适的条件。本领域技术人员在阅读了本发明后,应该能够作出本发明玻璃的 TTT 曲线,确定制造本发明玻璃陶瓷的合适成核和/或晶体生长条件。

[0135] 通常,玻璃陶瓷比形成它的无定形材料的强度更高。因此,材料的强度可以通过转变成结晶陶瓷相的无定形材料的比例来进行调节。或者,可以通过创造的成核位置数目来改变结晶相中的晶体数目和大小,进而改变材料的强度。有关形成玻璃陶瓷的其他具体说

明,参见玻璃陶瓷,P. W. McMillan, Academic Press, Inc., 第二版, 1979。

[0136] 比如,在对某些无定形材料进行热处理,制备本发明的玻璃陶瓷时,在超过约 900℃时,观察到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 以及,如果存在 ZrO_2 的话,立方 / 四方 ZrO_2 , 某些情况下是单斜 ZrO_2 的形成。虽然不期望受限于理论,据信,有关氧化锆的相是从无定形材料中成核的第一个相。据信, Al_2O_3 , ReAlO_3 (其中 Re 是至少一种稀土阳离子), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等相通常在超过约 925℃时形成。通常,成核步骤中的晶粒粒径是纳米数量级的。比如,观察到小到 10-15 纳米的晶粒。至少在一些实施方式中,在约 1300℃热处理约 1 小时能产生完全结晶。总的来说,每个成核和晶体生长步骤的热处理时间从几秒(在一些实施方式中,甚至小于 5 秒)到几分钟到 1 小时或更长。

[0137] 形成的晶体的粒径通常至少一部分受控于成核和 / 或结晶时间和 / 或温度。虽然通常优选小晶体(比如,不超过微米数量级,或甚至不超过纳米数量级),本发明玻璃陶瓷也可以含有较大的晶体(比如,至少 1-10 微米,至少 10-25 微米,至少 50-100 微米,或甚至超过 100 微米)。虽然不期望受限于理论,据信,通常晶体越小(相同密度),陶瓷的机械性能(比如,硬度和强度)越高。

[0138] 本发明磨粒的实施方式中,可以含有的结晶相例子包括: Al_2O_3 (比如, α - Al_2O_3), Y_2O_3 , REO , HfO_2 , ZrO_2 (比如,立方 ZrO_2 和四方 ZrO_2), BaO , CaO , Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , Li_2O , MgO , MnO , NiO , Na_2O , P_2O_5 , Sc_2O_3 , SiO_2 , SrO , TeO_2 , TiO_2 , V_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , “金属复合氧化物”(包括“复合 Al_2O_3 · 金属氧化物”(比如,复合 Al_2O_3 · REO (比如, ReAlO_3 (比如, GdAlO_3 , LaAlO_3), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ (比如, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) 和 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (比如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)), 复合 Al_2O_3 · Y_2O_3 (比如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 和复合 ZrO_2 · REO (比如, $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (比如, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$))), 和它们的组合。

[0139] 本发明的范围内还包括用其他阳离子取代复合 Al_2O_3 金属氧化物(比如复合 Al_2O_3 · Y_2O_3 (比如,具有石榴石晶体结构的铝酸钇))中部分钇和 / 或铝阳离子。比如,复合 Al_2O_3 · Y_2O_3 中部分 Al 阳离子可以被至少一种以下元素的阳离子取代:Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si, Co 和它们的组合。比如,复合 Al_2O_3 · Y_2O_3 中部分 Y 阳离子可以被至少一种以下元素的阳离子取代:Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Th, Tm, Yb, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr 和它们的组合。相似的,本发明的范围内还包括取代氧化铝中的部分铝阳离子。比如,Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si 和 Co 能取代氧化铝中的铝。上述阳离子的取代会影响熔凝材料的性质(比如,硬度,韧性,强度,导热性能等)。

[0140] 本发明的范围内还包括用其他阳离子取代复合 Al_2O_3 · 金属氧化物(比如,复合 Al_2O_3 · REO) 中的部分稀土和 / 或铝阳离子。比如,复合 Al_2O_3 · REO 中的部分 Al 阳离子能被至少一种以下元素的阳离子取代:Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si, Co 和它们的组合。比如,复合 Al_2O_3 · REO 中部分 Y 阳离子能被至少一种以下元素的阳离子取代:Y, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr 和它们的组合。相似的,本发明的范围内还包括取代氧化铝中的部分铝阳离子。比如,Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si 和 Co 可以取代氧化铝中的铝。上述阳离子的取代会影响熔凝材料的性质(比如,硬度,韧性,强度,导热性能等)。

[0141] 可以采用 ASTM 标准 E 112-96 “平均晶粒粒径标准测定方法”(Standard Test Methods for Determining Average Grain Size),用截线法确定平均晶粒粒径。将样品镶装在镶装树脂(比如从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得的商品名为“TRANSOPTICPOWDER”的树脂),通常是一个直径约 2.5cm,高度约 1.9cm 的圆柱形树脂中。镶装截面用抛光机(从

Buehler, Lake Bluff, IL 获得, 商品名为“ECOMET 3”) 按常规抛光技术制备。样品用金刚石磨轮抛光约 3 分钟, 然后分别用 45, 30, 15, 9, 3 和 1 微米磨粒的浆料抛光 5 分钟。经抛光后的镶装样品用一薄层金-钼溅射, 用扫描电镜 (JEOL SEM Model JSM 840A) 观察。用样品中找到的一个典型背散射电子 (BSE) 显微结构的显微照片, 按以下方法计算平均晶粒。对与穿过显微照片的任意直线的每个单位长度 (N_L) 相交的晶体进行计数。用以下等式计算平均晶粒尺寸。

[0142]

$$\text{平均晶粒尺寸} = \frac{1.5}{N_L M}$$

[0143] 其中 N_L 是与每单位长度相交的晶粒个数, M 是显微照片的放大倍数。

[0144] 本发明一些实施方式中的玻璃陶瓷含有至少一种平均晶粒粒径不超过 150 纳米的 α -氧化铝。

[0145] 本发明的一些实施方式是含有 α -氧化铝的玻璃陶瓷, 其中至少 90% (在一些实施方式中优选 95% 或甚至 100%) α -氧化铝的粒径不超过 200 纳米。

[0146] 本发明的一些实施方式是含有 α - Al_2O_3 , 结晶 ZrO_2 和第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质的平均晶粒粒径不超过 150 纳米。优选在一些实施方式中, 该玻璃陶瓷进一步含有不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。优选在一些实施方式中, 该玻璃陶瓷进一步含有一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。

[0147] 本发明的一些实施方式是含有第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, 不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质中, 至少 90% (在一些实施方式中, 优选 95% 或甚至是 100%) 晶粒的粒径不超过 200 纳米。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷中进一步包含一种不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷中进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。

[0148] 本发明的一些实施方式是含有 α - Al_2O_3 , 结晶 ZrO_2 和第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质的平均晶粒粒径不超过 150 纳米。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷中进一步包含一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷中进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

[0149] 本发明的一些实施方式是含有第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$, 一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质中, 至少 90% (在一些实施方式中, 优选 95% 或甚至是 100%) 晶粒的粒径不超过 200 纳米。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

[0150] 本发明的一些实施方式是含有一种第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, 一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质的平均晶粒粒径不超过 150 纳米。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷进一步包含一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。

[0151] 本发明的一些实施方式是含有一种第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, 一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 而且其中的至少一种物质中, 至少 90% (在一些实施方式中, 优选 95% 或甚至是 100%) 晶粒的粒径不超过 200 纳米。在一些实施方式中, 优选该玻璃陶瓷进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。

[0152] 本发明的一些实施方式是含有第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ，一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷，而且其中的至少一种物质的平均晶粒粒径不超过 150 纳米。在一些实施方式中，优选该玻璃陶瓷进一步包含一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。在一些实施方式中，优选该玻璃陶瓷进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

[0153] 本发明的一些实施方式是含有第一复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ，一种不同的第二复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷，而且其中的至少一种物质中，至少 90%（在一些实施方式中，优选 95% 或甚至是 100%）晶粒的粒径不超过 200 纳米。在一些实施方式中，优选该玻璃陶瓷进一步包含一种复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

[0154] 在一些实施方式中，本发明的玻璃陶瓷中包含至少 75%，80%，85%，90%，95%，97%，98%，99% 或甚至是 100 体积% 的晶粒，其中该晶粒的平均粒径小于 1 微米。在一些实施方式中，本发明的玻璃陶瓷中包含不超过至少 75%，80%，85%，90%，95%，97%，98%，99% 或甚至是 100 体积% 的晶粒，其中该晶粒的平均粒径不超过 0.5 微米。在一些实施方式中，本发明的玻璃陶瓷中包含少于 75%，80%，85%，90%，95%，97%，98%，99% 或甚至是 100 体积% 的晶粒，其中该晶粒的平均粒径不超过 0.3 微米。在一些实施方式中，本发明的玻璃陶瓷中包含少于至少 75%，80%，85%，90%，95%，97%，98%，99% 或甚至是 100 体积% 的晶粒，其中该晶粒的平均粒径不超过 0.15 微米。

[0155] 对无定形材料进行热处理形成晶体，获得本发明玻璃陶瓷实施方式，那些晶体可以是各方等大的，柱状的或平板状的。

[0156] 虽然本发明的无定形材料，玻璃陶瓷等可以是疏松形式的材料，本发明的范围内还包括含有本发明无定形材料，玻璃陶瓷等的复合材料。这种复合材料可以是分散在本发明无定形材料，玻璃陶瓷等中的一种相或纤维（连续或不连续的）或颗粒（包括晶须）（比如，金属氧化物颗粒，硼化物颗粒，碳化物颗粒，氮化物颗粒，金刚石颗粒，金属颗粒，玻璃颗粒和它们的组合），或一种多层复合结构材料（比如，具有玻璃陶瓷直至一种用来制造本发明玻璃陶瓷的梯度和 / 或本不同组成玻璃陶瓷的许多层）。

[0157] 通常，本发明陶瓷的（真）密度，有时称为比重，是理论密度的至少 70%。本发明陶瓷的（真）密度最好是理论密度的至少 75%，80%，85%，90%，92%，95%，96%，97%，98%，99%，99.5% 或甚至是 100%。本发明的磨粒密度至少是理论密度的 85%，90%，92%，95%，96%，97%，98%，99%，99.5% 或甚至是 100%。

[0158] 可以按以下方法测定本发明材料的平均硬度。将材料样品镶装在镶装树脂（从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得，商品名为“TRANSOPTIC POWDER”）中，该树脂通常是圆柱形的，直径约 2.5cm，高度约 1.9cm。镶装的截面用抛光机（从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得，商品名为“ECOMET 3”）以常规抛光技术处理。将样品用金刚石磨轮抛光约 3 分钟，然后分别用 45, 30, 15, 9, 3 和 1 微米磨粒的浆料抛光 5 分钟。使用常规显微硬度测试仪（从 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 获得，商品名为“MITUTOYO MVK-VL”）和具有 100 克压力负载的 Vickers 压头测定显微硬度。显微硬度的测定按照 ASTM 测试方法 E384 材料显微硬度测试方法 (1991) 中所述规则进行。

[0159] 在一些实施方式中，本发明玻璃陶瓷的平均硬度至少是 13GPa（在一些实施方式中，优选至少是 14, 15, 16, 17 或甚至是至少 18GPa）。本发明磨粒的平均硬度是至少 15GPa，在一些实施方式中，是至少 16GPa，至少 17GPa 或甚至至少是 18GPa。

[0160] 有关无定形材料和玻璃陶瓷的进一步说明,包括其制造,使用和特性,参见于 2001 年 8 月 2 日提交的美国专利系列号为 09/922526,09/922527 和 09/922530 的专利申请,和与本申请同日提交的美国专利系列号为 10/211598,10/211630,10/211639,10/211034,10/211044,10/211628,10/211640 和 10/211684(Attorney Docket 号 是 56931US005,56931US006,56931US007,56931US009,56931US010,57980US002 和 57981US002) 的专利申请。

[0161] 本发明磨粒通常包含结晶陶瓷(在一些实施方式中,优选至少 75%,80%,85%,90%,91%,92%,93%,94%,95%,96%,97%,98%,99%,99.5%或甚至是 100 体积%)。

[0162] 本发明磨粒能使用本领域公知技术进行过筛分级,包括使用工业认可的分级标准,比如 ANSI(American National Standard Institute),FEPA(Federation Europeennedes Fabricants de Produits Abrasifs) 和 JIS(Japanese Industrial Standard)。本发明磨粒可以在较宽的粒径范围内使用,通常从约 0.1 到约 5000 微米,更典型从约 1 到约 2000 微米;优选从约 5 到约 1500 微米,更优选从约 100 到约 1500 微米。

[0163] ANSI 分级规范包括:ANSI 4, ANSI 6, ANSI 8, ANSI 16, ANSI 24, ANSI 36, ANSI 40, ANSI 50, ANSI 60, ANSI 80, ANSI 100, ANSI 120, ANSI 150, ANSI 180, ANSI 220, ANSI 240, ANSI 280, ANSI 320, ANSI 360, ANSI 400 和 ANSI 600。优选的 ANSI 级别中包含 ANSI 8-220 的本发明磨粒。FEPA 分级规范包括 P8, P12, P16, P24, P36, P40, P50, P60, P80, P100, P120, P150, P180, P220, P320, P400, P500, P600, P800, P1000 和 P1200。优选的 FEPA 级别中包含 P12-P220 的本发明磨粒。JIS 分级规范包括 JIS8, JIS12, JIS16, JIS24, JIS36, JIS46, JIS54, JIS60, JIS80, JIS100, JIS150, JIS180, JIS220, JIS240, JIS280, JIS320, JIS360, JIS600, JIS800, JIS1000, JIS1500, JIS2500, JIS4000, JIS6000, JIS8000 和 JIS10000。优选的 JIS 级别中包含 JIS8-220 的本发明磨粒。

[0164] 破碎和过筛后,磨粒中通常会存在各种不同的粒径分布或级别。这时,这些级别可能不符合制造商或供应商的要求。可以将不符合要求的颗粒重新熔化,形成无定形材料。这个循环可以在破碎步骤后发生,这时颗粒呈尚未被过筛成一定分布的大块或细小片状(有时称为“细片”)。

[0165] 另一方面,本发明提供了一种制造磨粒的方法,该方法包括对含有无定形材料(比如,玻璃)的颗粒进行热处理,使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷,从而形成含有玻璃陶瓷的磨粒的步骤。本发明还提供了一种制造含有玻璃陶瓷的磨粒的方法,该方法包括对无定形材料进行热处理,使至少一部分无定形材料转变成玻璃陶瓷,并破碎所得的经热处理的材料,形成磨粒的步骤。破碎时,玻璃能产生比结晶的玻璃陶瓷或结晶材料更尖锐的颗粒。

[0166] 另一方面,本发明提供了磨粒团聚物,这些团聚物中含有被粘合剂粘在一起的本发明磨粒。另一方面,本发明提供了一种包含粘合剂和许多磨粒的磨具(比如,涂布磨具,粘结磨具(包括玻璃质,合成树脂或金属粘结的磨轮,切割轮,工具镶装尖和镗磨石),非织造磨具和研磨刷),其中,至少一部分磨粒是本发明的磨粒(包括磨粒团聚物)。制造和应用这种磨具的方法是本领域技术人员众所周知的。而且,本发明的磨粒可以被用于磨粒的应用中,比如研磨化合物(比如抛光化合物的浆料),研磨介质,喷丸介质,振动球磨介质和类似应用。

[0167] 涂布磨具通常包括一个背衬,许多磨粒和至少一种将磨粒固定在背衬上的粘合剂。背衬可以是任何适用材料,包括布,聚合物薄膜,纤维制品,非织造织物,纸,它们的组合和它们经处理的材料。粘合剂可以是任何适用粘合剂,包括一种无机或有机粘合剂(包括热固化树脂和辐射固化树脂)。磨粒可以被置于涂布磨具的一层或两层上。

[0168] 附图 1 表示了一种本发明涂布磨具的例子。参见该图,本发明的涂布磨具 1 具有一个背衬(基片)2 和研磨层 3。研磨层 3 包括通过初始结合涂层 5 和胶结涂层 6 固定在背衬 2 主表面上的本发明许多磨粒 4。在一些情况下,使用了一种上胶结涂层(未示出)。

[0169] 粘结磨具通常是被一种有机,金属或玻璃质粘合剂粘在一起的磨粒的形体。这种形体可以是轮子形式的,比如磨轮或切割轮。磨轮的直径通常是约 1cm 到大于 1 米;切割轮的直径是约 1cm 到大于 80cm(更典型为 3cm 到约 50cm)。切割轮厚度通常是约 0.5mm 到约 5cm,更典型为约 0.5mm 到约 2cm。该形体也可以是镗磨石,片段,轴形模具,圆盘(比如双盘研磨机)或其他常规粘结磨具形式的。粘结磨具通常包含占粘结磨具总体积约 3-50% 的粘合材料,约 30-90% 的磨粒(或混合磨粒),不超过 50% 的添加剂(包括研磨助剂),和不超过 70% 的孔隙。

[0170] 附图 2 中是一种优选的磨轮,本发明的磨轮 10 中包括本发明磨粒 11,被模制成轮状固定在轴 12 上。

[0171] 非织造磨具通常是一种敞开多孔蓬松的聚合物纤维结构,本发明磨粒分布在这个结构中,并通过一种有机粘合剂粘在其中。纤维的例子包括聚酯纤维,聚酰胺纤维和聚芳酰胺纤维。附图 3 是本发明一种典型非织造磨具放大 100 倍的示意图。本发明的这种非织造磨具中包含一个作为基材的纤维衬垫 50,本发明磨粒 52 通过粘合剂 54 被粘在衬垫上。

[0172] 可用的研磨刷包括那些具有许多硬毛和背衬的结合体(参见美国专利 US5427595(Pihl 等人),5443906(Pihl 等人),5679067(Johnson 等人)和 59039521(Ionta 等人))。优选这些研磨刷是由聚合物和磨粒混合物通过注塑法制备的。

[0173] 用于制造磨具的合适有机粘合剂,包括热固性有机聚合物。合适的热固性有机聚合物的例子包括酚醛树脂,脲甲醛树脂,蜜胺甲醛树脂,尿烷树脂,丙烯酸酯树脂,聚酯树脂,具有 α , β -不饱和羰基侧链的氨基塑料树脂,环氧树脂,丙烯酸化尿烷,丙烯酸酯化环氧和它们的组合。粘合剂和/或磨具中也可以含有一些添加剂,比如纤维,润滑剂,润湿剂,触变材料,表面活性剂,颜料,染料,抗静电剂(比如,碳黑,氧化钒,石墨等),偶合剂(比如,硅烷,钛酸盐,锆铝酸盐等),增塑剂,悬浮剂和类似物。根据要求的性质确定这些可用的添加剂的含量。偶合剂能提高对于磨粒和/或填料的附着性能。粘合剂可以是能热固化的,辐射固化的或两者的组合。关于粘合剂的其他情况参见美国专利 US4588419(Caul 等人),4751138(Tumey 等人)和 5436063(Follett 等人)。

[0174] 具有无定形结构并且通常较硬的玻璃质粘结研磨助剂,玻璃质粘合材料,是本领域众所周知的。在一些情况下,玻璃质粘合材料包括结晶相。本发明的玻璃质粘结磨具可以是轮子(包括切割轮),镗磨石,工具镶装尖或其他常规粘结研磨助剂形式的。本发明优选的玻璃质粘结磨具是一种磨轮。

[0175] 可用于制造玻璃质粘合材料的金属氧化物例子包括:氧化硅,硅酸盐,氧化铝,苏打,氧化钙,氧化钾,氧化钛,氧化铁,氧化锌,氧化锂,氧化镁,氧化硼,硅酸铝,硼硅酸盐玻璃,硅酸锂铝,它们的组合和类似物。通常,用于制备玻璃质粘合材料的组合物中含有 10%

到 100% 的玻璃料,虽然更优选含有 20% 到 80% 的玻璃料,或 30% 到 70% 的玻璃料。玻璃质粘合材料的剩余部分是非玻璃料。或者,玻璃质粘合也可以从含有非玻璃料的组合物形成。玻璃质粘合材料通常在约 700℃ 到约 1500℃ 的温度范围,通常是约 800℃ 到约 1300℃,有时在约 900℃ 到约 1200℃,或 甚至是约 950℃ 到约 1100℃ 固化。粘合部位的实际固化温度取决于具体的粘合剂化学组成。

[0176] 优选的玻璃质粘合材料可以包含氧化硅,氧化铝(优选至少 10 重量%的氧化铝)和氧化硼(优选至少 10 重量%的氧化硼)。在多数情况下,玻璃质粘合材料进一步包含碱金属氧化物(比如,Na₂O 和 K₂O)(在一些情况下,至少 10 重量%的碱金属氧化物)。

[0177] 粘合材料中还可以包含填料或研磨助剂,通常是颗粒状的。通常,这些颗粒状材料是无机物质。本发明可用填料的例子包括:金属碳酸盐(比如,碳酸钙(比如,白垩,方解石,泥灰岩,石灰华,大理石和石灰石),碳酸钙镁,碳酸钠,碳酸镁),氧化硅(比如,石英,玻璃珠粒,玻璃泡和玻璃纤维),硅酸盐(比如,滑石,粘土,(蒙脱石)长石,云母,硅酸钙,硅酸钙,铝硅酸钠,硅酸钠),金属硫酸盐(比如,硫酸钙,硫酸钡,硫酸钠,硫酸铝钠,硫酸铝),石膏,蛭石,木粉,铝的三水合物,碳黑,金属氧化物(比如,氧化钙(石灰),氧化铝,二氧化钛)和金属亚硫酸盐(比如,亚硫酸钙)。

[0178] 总的来说,添加研磨助剂能增加磨具的使用寿命。研磨助剂是一种能对研磨的化学和物理过程产生显著影响,从而提高其性能的物质。虽然不期望受限于理论,据信,研磨助剂能(a)降低磨具和被打磨工件之间的摩擦,(b)防止磨粒被“覆盖”(即,防止金属颗粒焊附在磨粒顶部),或者,至少降低磨粒被覆盖的趋势,(c)降低磨粒和工件之间接触界面的温度,或(d)降低磨削阻力。

[0179] 研磨助剂包括多种不同物质,可以是基于无机或有机物质的。化学研磨助剂的例子包括蜡,有机卤化物,卤盐,金属和它们的合金。有机卤化物通常会在研磨时分解,析出氢卤酸或气态卤化物。这些物质的例子包括氯化蜡,比如四氯萘,五氯萘和聚氯乙烯。卤盐的例子包括氯化钠,钾冰晶石,钠冰晶石,氨冰晶石,四氟硼酸钾,四氟硼酸钠,氟化硅,氯化钾和氯化镁。金属例子包括锡,铅,铋,钴,铈,镉和铁钛。其他各种研磨助剂包括硫,有机硫化合物,石墨和金属硫化物。本发明的范围内还包括使用不同研磨助剂的组合,而且在一些情况下,这样能产生协同效应。优选研磨助剂是冰晶石;最优选的研磨助剂是四氟硼酸钾。

[0180] 研磨助剂特别适合用于涂布磨具和粘结磨具中。在涂布磨具中,研磨助剂通常被用在磨粒表面上的上胶结涂层中,而上胶结涂层施加在磨粒表面上。有时研磨助剂加上胶结涂层中,通常,加在涂布磨具中研磨助剂的含量是约 50-300g/m²(优选约 80-160g/m²)。在玻璃质粘结磨具中,研磨助剂通常被嵌在磨具的孔隙中。

[0181] 磨具中可以含有 100% 的本发明磨粒,或这种磨粒与其他磨粒和/或稀释颗粒的混合料。但是,磨具中至少约 2 重量%,优选至少约 5 重量%,更优选约 30% -100 重量%的磨粒应该是本发明的磨粒。在一些情况下,本发明的磨粒可以与另一种磨粒和/或稀释颗粒以 5 和 95 重量%,约 25% 和 75 重量%,约 40% 和 60% 或约 50% 和 50 重量%(即等重量比)混合。合适的常规磨粒的例子包括熔凝氧化铝(包括白色熔凝氧化铝,热处理氧化铝和棕色氧化铝),碳化硅,碳化硼,碳化钛,金刚石,立方氮化硼,石榴石,熔凝氧化铝-氧化锆和溶胶凝胶法磨粒等。溶胶凝胶法磨粒可以是加了晶种或不加晶种的。溶胶凝胶法磨粒可以是任意形状的或具有棒状或三角形状的。溶胶凝胶法磨粒例子包括如美

国专利 US4314827 (Leitheiser 等人), 4518397 (Leitheiser 等人), 4623364 (Cottringer 等人), 4744802 (Schwabel), 4770671 (Monroe 等人), 4881951 (Wood 等人), 5011508 (Wald 等人), 5090968 (Pellow), 5139978 (Wood), 5201916 (Berg 等人), 5227104 (Bauer), 5366523 (Rowenhorst 等人), 5429647 (Larmie), 5498269 (Larmie) 和 5551963 (Larmie) 中所述。其他有关用氧化铝颗粒做原料的烧结氧化铝磨粒的进一步说明, 参见美国专利 US5259147 (Falz), 5593467 (Monroe) 和 5665127 (Moltgen)。其他有关熔凝磨粒的具体说明, 参见美国专利 US1161620 (Coulter), 1192709 (Tone), 1247337 (Saunders 等人), 1268533 (Allen) 和 2424645 (Baumann 等人), 3891408 (Rowse 等人), 3781172 (Pett 等人), 3893826 (Quinan 等人), 4126429 (Watson), 4457767 (Poon 等人), 5023212 (Dubots 等人), 5143522 (Gibson 等人) 和 5336280 (Dubots 等人) 和于 2000 年 2 月 2 日提交的美国专利申请序列号为 09/495978, 09/496422, 09/496638 和 09/496713 的申请, 和于 2000 年 7 月 19 日提交的 09/618876, 09/618879, 09/619106, 09/619191, 09/619192, 09/619215, 09/619289, 09/619563, 09/619729, 09/619744 和 09/620262 申请, 和于 2001 年 1 月 30 日提交的 09/772730 申请。在一些情况下, 磨粒的混合料, 与含有 100% 的任一种磨粒相比, 具有提高的研磨性能。

[0182] 对于磨粒的混合料而言, 其中的各种磨粒可以是相同粒径的。或者, 各种磨粒可以是不同粒径的。比如, 较大粒径的磨粒可以是本发明的磨粒, 较小粒径的颗粒可以是另一种磨粒。或者相反, 较小粒径的磨粒是本发明的磨粒, 较大粒径的颗粒是另一种磨粒。

[0183] 合适的稀释颗粒的例子包括大理石, 石膏, 燧石, 氧化硅, 氧化铁, 硅酸铝, 玻璃 (包括玻璃泡和玻璃珠粒), 氧化铝泡, 氧化铝珠粒和稀释聚集物。本发明的磨粒也可以与磨粒聚集物结合。磨粒聚集物中通常包括许多磨粒, 一种粘合剂和可用添加剂。粘合剂可以有机的和 / 或无机的。磨粒聚集物可以是任意形状的, 或具有一预定形状。形状可以是块状, 圆柱形, 棱锥形, 币形, 方形等。磨粒聚集物通常具有约 100 到约 5000 微米的粒径, 典型粒径是约 250 到约 2500 微米。其他有关磨粒聚集物颗粒的进一步说明, 参见美国专利 US4311489 (Kressner), 4652275 (Bloecher 等人), 4799939 (Bloecher 等人), 5549962 (Holmes 等人) 和 5975988 (Christianson), 以及于 2000 年 10 月 16 日提交的美国专利申请系列号为 09/688444 和 09/688484 的申请。

[0184] 磨粒可以均匀分布在磨具中, 或集中在磨具的一些选定区域或部分中。比如, 在涂布研磨助剂中, 具有两层磨粒。第一层中包含本发明磨粒之外的磨粒, 第二层 (最外层) 中包含本发明的磨粒。在粘结研磨助剂中, 磨轮可以有两个不同部分。最外层部分可以包含本发明的磨粒, 而内层部分不包含。或者, 本发明的磨粒可以均匀分布在整个粘结磨具中。

[0185] 进一步涉及涂布磨具的说明, 参见美国专利 US4734104 (Broberg), 4737163 (Larkey), 5203884 (Buchanan 等人), 5152917 (Pieper 等人), 5378251 (Culler 等人), 5417726 (Stout 等人), 5436063 (Follett 等人), 5496386 (Broberg 等人), 5609706 (Benedict 等人), 5520711 (Helmin), 5954844 (Law 等人), 5961674 (Gagliardi 等人) 和 5975988 (Christianson)。进一步涉及粘结磨具的说明, 参见美国专利 US4543107 (Rue), 4741743 (Narayanan 等人), 4800685 (Haynes 等人), 4898597 (Hay 等人), 4997461 (Markhoff-Matheny 等人), 5037453 (Narayanan 等人), 5110332 (Narayanan 等人) 和 5863308 (Oi 等人)。进一步涉及玻璃质粘结研磨具的具体说明, 参见美国专利

US4543107 (Rue), 4898597 (Hay 等人), 4997461 (Markhoff-Matheny 等人), 5094672 (Giles Jr. 等人), 5118326 (Sheldon 等人), 5131926 (Sheldon 等人), 5203886 (Sheldon 等人), 5282875 (Wood 等人), 5738696 (Wu 等人) 和 5863308 (Qi)。进一步涉及非织造磨具的说明, 参见美国专利 US2958593 (Hoover 等人)。

[0186] 本发明提供了一种对表面研磨的方法, 该方法包括以下步骤: 将至少一个本发明磨粒与工件表面接触; 移动至少一个磨粒或移动研磨接触面, 从而用磨粒研磨至少一部分该表面。用本发明的磨粒进行研磨的方法包括从打磨 (即, 在较大压力下除去大量物质) 到抛光 (比如用涂布磨带抛光医用植入体), 其中, 后者通常使用更细级别 (比如, 小于 ANSI 220 和更细) 的磨粒。磨粒还可用于精密研磨用途中, 比如用玻璃质粘结磨轮抛光凸轮轴。用于具体研磨应用的磨粒的粒径对本领域技术人员是显而易见的。

[0187] 用本发明磨粒进行研磨可以是干法的也可以是湿法的。对于湿法研磨, 可以施加薄雾状液体或用液体洒淋。常用液体的例子包括: 水, 水溶性油, 有机润滑剂和乳剂状液。液体能减少研磨时的热量和 / 或起到润滑剂的作用。液体中可以包含少量添加剂, 比如杀菌剂, 防沫剂等。

[0188] 本发明的磨粒可以被用于研磨金属铝, 碳钢, 软钢, 工具钢, 不锈钢, 硬化钢, 钛, 玻璃, 陶瓷, 木材, 类似木材的材料, 漆, 漆过的表面, 有机涂层表面等。研磨时施加的力通常是约 1 到约 100 千克。

[0189] 本发明无定形材料和 / 或玻璃陶瓷的其他实施方式包括: 应用于固体电池, 固体氧化物燃料电池和其他电化学装置中的固体电解质; 放射性废物和剩余锕系元素的吸收剂; 氧化催化剂; 氧气监测传感器; 荧光中心的基质; 耐用的 IR 透射窗口材料; 和装甲用途。比如, 已知烧绿石型的稀土锆氧化物 ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 可用于上述放射性废物剩余锕系元素, 氧化催化剂, 氧气监控传感器和荧光中心的应用中。而且, 已知含 Ce 的混合氧化物可以用做氧化催化剂。虽然不期望受限于理论, 据信, 含 Ce 混合氧化物的氧化还原性质和较高的储氧能力有助于其作为氧化催化剂。对于耐用 IR 透射窗口材料的应用而言, 要求适用于潮湿, 承受固体或液体颗粒撞击, 高温和快速升温条件。

[0190] 通过以下实施方式, 进一步说明本发明的优点, 但是其中引用的具体物质和用量, 以及其他条件和细节, 不应被理解为对本发明的不当限制。所有份数和百分数除了特别指明以外, 都表示重量比的。除非另有说明, 否则所有实施方式中都不含有多量的 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 和 V_2O_5 。

[0191] 实施例

[0192] 实施例 1-20

[0193] 在一只 250 毫升聚乙烯瓶 (直径为 7.3cm) 中装入 50 克粉末混合物 (见表 1, 其原料列于表 2), 75 克异丙醇和 200 克氧化铝研磨介质 (圆柱形, 高度和直径均为 0.635cm; 氧化铝纯度为 99.9%; 从 Coors, Golden, CO 获得)。以每分钟 60 转 (rpm) 的速度研磨聚乙烯瓶内物质 16 小时。搅拌后, 除去研磨介质, 将浆料倒入温热 (约 75°C) 的玻璃盘 (“PYREX”) 上干燥。用排刷将经干燥的混合物经 70 目 (网眼尺寸为 212 微米) 筛子过筛。

[0194] 经研磨和过筛后, 将研磨过的进料颗粒混合物缓慢 (0.5 克 / 分) 送入氢 / 氧炬焰中使颗粒熔化。用于熔化颗粒, 从而产生熔化的液滴的火炬是 Bethlehem 台式燃烧器, 型号是 PM2D Model B, 从 Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PA 获得。火炬中氢气和氧

气流量如下。内环的氢气流量为 8 升 / 分 (SLPM), 氧气的流量为 3.5 升 / 分。外环氢气的流量为 23 升 / 分, 氧气流量为 12 升 / 分。经干燥和过筛后的颗粒缓慢 (0.5g / 分) 送入火炬的火焰中, 炬焰将颗粒熔化后送入 19 升 (5 加仑) 圆柱形容器 (直径 30 厘米, 高 34 厘米) 中, 其内有循环的涡流水迅速将熔融的液滴淬冷。火焰与水约成 45° , 火焰的长度, 即燃烧器到水面的距离, 约 18 厘米 (cm)。收集经熔化并迅速淬冷的颗粒, 在 110°C 烘干。这些颗粒呈球形, 而粒度则从几个微米到 250 微米不等。

[0195] 用 -100+120 目级分 (即 150 微米和 125 微米网眼的两个筛子之间收集的级分) 计算由此火焰法制得的颗粒的无定形产率百分数。按以下方式进行测量。在玻璃载片上铺展一层颗粒。用光学显微镜对其进行观察。用光学显微镜视野中的十字线为导向, 根据一直线上的颗粒的光学透明度来判断它们是无定形的还是晶态的。对 500 个颗粒进行了计数, 用无定形颗粒数除以颗粒总数, 求得无定形产率百分数。

[0196] 经过肉眼观察, 由实施例 12 到实施例 20 中制备的材料是无定形的, 但是并没有依照上述过程进行定量分析。由于缺乏象晶界那样的光散射中心, 因此无定形材料一般是透明的; 而结晶颗粒的结晶结构由于光散射效应是半透明的。

[0197] 相组成 (玻璃态 / 无定形 / 晶态) 由下述的差热分析 (DTA) 进行测定。如果该材料相应的 DTA 曲线包含有结晶放热峰 (T_x) 时, 则该材料是无定形的。如果在同一曲线上比 T_x 温度低的位置还包含有吸热峰 (T_g) 时, 则表明该材料包含有玻璃相。如果 DTA 曲线中没有出现这些峰, 则可认为该材料含有晶体相。

[0198] 按照以下方法进行差热分析 (DTA)。用 -140+170 目级分 (即, 在 105 微米和 90 微米网眼的两个筛子之间收集的级分) 进行差热分析 (所用设备的商品名是 “NETZSCH STA409 DTA/TGA”, 从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得)。将约 400 毫克的过筛样品装入 100 微升 Al_2O_3 样品容器中。每个样品在静态空气中, 以 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ 的升温速度从室温 (约 25°C) 加热到 1100°C 。

[0199] 图 4 中的曲线 123 是实施例 1 材料的 DTA 谱图。图 4 中曲线向下弯曲, 表明在 872°C 附近是吸热的。可以认为这个峰是由玻璃材料的玻璃化转变 (T_g) 产生的。在大约 958°C 在 123 曲线上有个尖锐的峰, 表明是放热峰。可以认为这个峰是由材料的结晶 (T_x) 产生的。除实施例 15-20 外, 其它样品的 T_g 和 T_x 的值都列在表 1 中。

[0200]

表 1

实施例	批料量, g	各组分重量 百分数	氧化铝最终 重量百分数%	来自金属 Al 的 最终氧化铝百分	无定形产率 百分数	玻璃化转变/ 结晶温度
实施例 1 ALZ	Al ₂ O ₃ : 19.3	Al ₂ O ₃ : 38.5		0	98	882℃ 932℃
	La ₂ O ₃ : 21.3	La ₂ O ₃ : 42.5				
	ZrO ₂ : 9.5	ZrO ₂ : 19.0				
实施例 2 AYZ	Al ₂ O ₃ : 16.7	Al ₂ O ₃ : 33.3			89	900℃ 935℃
	Al: 8.8	Al: 17.6				
	Y ₂ O ₃ : 16	Y ₂ O ₃ : 31.9				
	ZrO ₂ : 8.6	ZrO ₂ : 17.2				
实施例 3 AgdZ	Al ₂ O ₃ : 20.5	Al ₂ O ₃ : 41.0		0	94	872℃
	Gd ₂ O ₃ : 20.5	Gd ₂ O ₃ : 41.0				
	ZrO ₂ : 9	ZrO ₂ : 18				
			41.0			

[0201]

表 1 (续)

实施例	批料量, g	各组分重量 百分数	氧化铝最终 重量百分数%	来自金属 Al 的 最终氧化铝百分	无定形产率 百分数	玻璃化转变/ 结晶温度
实施例 4 AY	Al ₂ O ₃ : 19.5	Al ₂ O ₃ : 39.1				
	Al: 10.3	Al: 20.7				894°C
	Y ₂ O ₃ : 20.1	Y ₂ O ₃ : 40.3	66	50	93	943°C
实施例 5 AYMg	Al ₂ O ₃ : 18.8	Al ₂ O ₃ : 37.7				
	Al: 10.0	Al: 19.9				
	MgO: 0.0	MgO: 0.0				848°C
	Mg: 1.8	Mg: 3.6				996°C
实施例 6 AYMg	Y ₂ O ₃ : 19.4	Y ₂ O ₃ : 38.8	62.7	50	93	
	Al ₂ O ₃ : 18.1	Al ₂ O ₃ : 36.2				
	Al: 9.6	Al: 19.2				
	MgO: 0.0	MgO: 0.0				832°C
	Mg: 3.7	Mg: 7.3				884°C
	Y ₂ O ₃ : 18.6	Y ₂ O ₃ : 37.3	59.4	50	81	

[0202]

表 1 (续)

实施例 7 AZ	Al ₂ O ₃ : 17.0 Al: 9.0 ZrO ₂ : 24.1	Al ₂ O ₃ : 33.9 Al: 18.0 ZrO ₂ : 48.1	58.5	50	63	无 959℃
实施例 8 AZ-Ti	Al ₂ O ₃ : 15.5 Al: 8.2 ZrO ₂ : 22.0 TiO ₂ : 4.3	Al ₂ O ₃ : 31.0 Al: 16.4 ZrO ₂ : 44.0 TiO ₂ : 8.6	54	50	79	无 936℃
实施例 9 AZ-La	Al ₂ O ₃ : 12.3 Al: 6.5 ZrO ₂ : 17.4 La ₂ O ₃ : 13.8	Al ₂ O ₃ : 24.5 Al: 13.0 ZrO ₂ : 34.8 La ₂ O ₃ : 27.7	44	50	94	889℃ 918℃
实施例 10 AZ-La	Al ₂ O ₃ : 9.1 Al: 4.8 ZrO ₂ : 13.0 La ₂ O ₃ : 23.1	Al ₂ O ₃ : 18.2 Al: 9.6 ZrO ₂ : 25.9 La ₂ O ₃ : 46.2	34	50	96	868℃ 907℃

[0203]

表 1 (续)

实施例 11 AZ-La	Al ₂ O ₃ : 7.5	Al ₂ O ₃ : 15.0				
	Al: 4.0	Al: 8.0				
	ZrO ₂ : 17.0	ZrO ₂ : 34.0				870°C
	La ₂ O ₃ : 21.4	La ₂ O ₃ : 42.8	28	50	93	898°C
实施例 12 ACZ	Al ₂ O ₃ : 20.3	Al ₂ O ₃ : 40.6				
	ZrO ₂ : 9.0	ZrO ₂ : 18.0				838°C
	La ₂ O ₃ : 20.7	La ₂ O ₃ : 41.4	40.6	0	NA	908°C
实施例 13 ALZ/CaF ₂	Al ₂ O ₃ : 15.6	Al ₂ O ₃ : 31.2				
	La ₂ O ₃ : 17	La ₂ O ₃ : 34				
	ZrO ₂ : 7.4	ZrO ₂ : 14.8				无
	CaF ₂ : 10	CaF ₂ : 20	37.04	0	NA	676°C
实施例 14 ALZ/P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ : 17.87	Al ₂ O ₃ : 35.73				
	La ₂ O ₃ : 21.08	La ₂ O ₃ : 42.17				
	ZrO ₂ : 8.55	ZrO ₂ : 17.1				857°C
	P ₂ O ₅ : 2.5	P ₂ O ₅ : 5	35.73	0	NA	932°C

[0204]

表 1 (续)

实施例 15 ALZ/Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ : 17.87 La ₂ O ₃ : 21.08 ZrO ₂ : 8.55 Nb ₂ O ₅ : 2.5	Al ₂ O ₃ : 35.73 La ₂ O ₃ : 42.17 ZrO ₂ : 17.1 Nb ₂ O ₅ : 5	35.73	0	NA	NA
实施例 16 ALZ/Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ : 17.87 La ₂ O ₃ : 21.08 ZrO ₂ : 8.55 Ta ₂ O ₅ : 2.5	Al ₂ O ₃ : 35.73 La ₂ O ₃ : 42.17 ZrO ₂ : 17.1 Ta ₂ O ₅ : 5	35.73	0	NA	NA
实施例 17 ALZ/SrO	Al ₂ O ₃ : 17.87 La ₂ O ₃ : 21.08 ZrO ₂ : 8.55 SrO: 2.5	Al ₂ O ₃ : 35.73 La ₂ O ₃ : 42.17 ZrO ₂ : 17.1 SrO: 5	35.73	0	NA	NA
实施例 18 ALZ/Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 17.87 La ₂ O ₃ : 21.08 ZrO ₂ : 8.55 Mn ₂ O ₃ : 2.5	Al ₂ O ₃ : 35.73 La ₂ O ₃ : 42.17 ZrO ₂ : 17.1 Mn ₂ O ₃ : 5	35.73	0	NA	NA

[0205]

表 1 (续)

实施例 19 ALZ/Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 18.25 La ₂ O ₃ : 21.52 ZrO ₂ : 8.73 Fe ₂ O ₃ : 1.5	Al ₂ O ₃ : 36.5 La ₂ O ₃ : 43.04 ZrO ₂ : 17.46 Fe ₂ O ₃ : 3	36.5	0	NA	NA
实施例 20 ALZ/Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 18.25 La ₂ O ₃ : 21.52 ZrO ₂ : 8.73 Cr ₂ O ₃ : 1.5	Al ₂ O ₃ : 36.5 La ₂ O ₃ : 43.04 ZrO ₂ : 17.46 Cr ₂ O ₃ : 3	36.5	0	NA	NA

NA 表示未测量。

[0206] 表 2
[0207]

原料	来源
氧化铝颗粒 (Al_2O_3)	来源于 Alcoa Industrial Chemicals, 铝土矿, 分析纯, 商品名 “A16SG”
铝颗粒 (Al)	来源于 Alfa Aesar, Ward Hill, MA
氧化铈颗粒	来源于 Rhone-Poulence, France
氧化钪颗粒	来源于 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
氧化镧颗粒 (La_2O_3)	来源于 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA, 混料 前在 700℃ 煅烧 6 小时
镁颗粒 (Mg)	来源于 Alfa Aesar, Ward Hill, MA
氧化镁颗粒 (MgO)	来源于 BDH Chemicals Ltd, Poole, England
氧化钛颗粒 (TiO_2)	来源于 Kemira, Savannah, GA, 商品名 “Unitane 0-110”
氧化钇颗粒 (Y_2O_3)	来源于 H. C. Stark Newton, MA
氧化锆颗粒 (Zr_2O_3)	来源于 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA, 商品 名 “DK-2”
氟化钙颗粒 (CaF_2)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化磷颗粒 (P_2O_5)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化铌颗粒 (Nb_2O_5)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化钽颗粒 (Ta_2O_5)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化锶颗粒 (SrO)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化锰颗粒 (Mn_2O_3)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化铁颗粒 (Fe_2O_3)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI
氧化铬颗粒 (Cr_2O_3)	来源于 Aldrich, Milwaukee, WI

[0208] 实施例 21

[0209] 取约 25 克实施例 1 的颗粒置于石墨模子里, 用单向压机 (从 Thermal Technology Inc., Brea, CA 获得, 商品名 “HP-50”) 进行热压。在 13.8 兆帕 (Mpa) (2000 磅 / 平方英寸, 或 2ksi) 氩气气氛下进行热压。热压炉以 25℃ / 分的速度升温至 970℃。制得直径为 3.4cm, 厚度为 0.6cm 的透明圆盘状材料。按实施例 1-20 所述进行差热分析。差热分析曲线向下弯曲, 表明在 885℃ 附近是吸热的。可以认为, 这是由玻璃材料的玻璃化转变 (T_g) 产生的。曲线上的尖峰表明, 该材料在 928℃ 附近是放热的。可以认为, 这是由材料结晶 (T_x) 产生的。

[0210] 实施例 22

[0211] 在 250ml 聚乙烯瓶 (直径 7.3cm) 中装入 50g 下述混合物: 19.3g 氧化铝颗粒 (从 Alcoa Industrial Chemicals, 铝土矿, 分析纯, 商品名 “A16SG”), 9.5g 氧化锆颗粒 (从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名 “DK-2”), 21.2g 氧化镧颗粒 (从 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA 获得), 75g 异丙醇, 和 200g 氧化铝研磨介质 (圆柱形, 高度和直径均为 0.635cm; 氧化铝纯度为 99.9%; 从 Coors, Gloden, CO 获得)。以每分钟 60 转 (rpm) 的速度研磨聚乙烯瓶内物质 16 小时。此初始材料中的氧化铝与氧化锆的比值是 2 : 1, 氧化铝和氧化锆的含量占约 58%。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒入温热 (约 75℃) 的玻璃盘 (“PYREX”) 上干燥。用排刷将干燥的混合物经 70 目 (网眼尺寸为 212 微米) 筛子过筛。

[0212] 研磨和过筛后, 将研磨过的进料颗粒混合物缓慢 (0.5 克 / 分) 送入氢 / 氧炬焰中使颗粒熔化。用于熔化颗粒产生熔化液滴的火焰是 Bethlehem 台式燃烧器, 型号是 PM2D Model B, 从 Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PA 获得。火炬中氢气和氧气流量如下。内环的氢气流量为 8 升 / 分 (SLPM), 氧气的流量为 3.5 升 / 分。外环氢气的流量为 23 升 / 分, 氧气流量为 12 升 / 分。干燥和过筛后的颗粒缓慢 (0.5g / 分) 送入炬焰中, 炬焰将颗粒熔化后送到一倾斜的不锈钢表面 (约 51 厘米 (20 英寸) 宽, 倾斜角度为 45°) 上, 冷水流过该表面 (约 8 升 / 分), 很快将熔融的液滴淬冷。收集经熔融并淬冷的颗粒, 在 110℃

烘干。这些颗粒呈球形,粒径从几个微米到 250 微米不等。

[0213] 随后,这些火焰法制备的直径小于 125 微米的颗粒通过一等离子枪,沉积在下述不锈钢基片上。

[0214] 按照以下方式制备四块 304 不锈钢基片 (76.2mm×25.4mm×3.175mm) 和 2 块 1080 碳钢基片 (76.2mm×25.4mm×1.15mm)。它们要涂覆的表面经过喷砂,超声清洗并用异丙醇擦拭干净。四块不锈钢和一块 1080 碳钢基片被置于等离子枪 (从 Praxair Surface Technologies, Concord, NH 获得,商品名“Praxair SG-100 Plasma Gun”) 喷嘴前约 10cm 处。另一块 1080 碳钢被置于等离子枪喷嘴前 18cm 处。等离子枪喷嘴前 18cm 处的第二块 1080 碳钢样品上的涂层没有进一步表征。

[0215] 等离子体装置的功率为 40kW。等离子气体是氩气 (每平方英寸 50 磅, 0.3Mpa), 以氦气 (150psi, 1Mpa) 为辅助气。以氩气为载气,用型号为 Praxair Model 1270 的计算机控制粉末进料器 (从 Praxair Surface Technologies, Concord, NH 获得), 使颗粒通过等离子枪。在沉积过程中,施加约 40 伏的电压和约 900 安培的电流,等离子枪要左右上下摇动,使基片均匀涂覆。达到要求厚度后,关闭等离子枪,制得样品。将 1080 碳钢基片进行弯折,使涂层从基片上分离,成为能自承的涂层材料。用光学显微镜测量,涂层材料 z 尺寸上的长度 (厚度) 为约 1350 微米。

[0216] 用下述差热分析 (DTA) 测定相组成 (玻璃态 / 无定形 / 晶态)。如果该材料相应的差热分析曲线包含有结晶放热峰 (T_x), 则是无定形的。如果在同一曲线上比 T_x 温度低的位置还包含有吸热峰 (T_g), 则表明该材料包含有玻璃相。如果差热分析曲线没有这些峰出现,则可认为该材料包含结晶相。

[0217] 按照以下方法进行差热分析。用 -140+170 目级分 (即, 105 微米和 90 微米网眼的两个筛子之间收集的级分) 进行差热分析 (所用设备商品名是“NETZSCH STA409DTA/TGA”, 从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得)。将约 400 毫克过筛样品放入 100 微升 Al_2O_3 样品容器中。每个样品在静态空气下,以 10°C / 分的升温速度从室温 (约 25°C) 加热到 1100°C。

[0218] 曲线向下变化表明,涂覆材料 (304 不锈钢基片上的) 在 880°C 温度附近是吸热的。可以认为,这是由玻璃材料的玻璃化转变 (T_g) 产生的。曲线上的尖峰表明,该材料在 931°C 附近是放热的。可以认为这是由材料结晶 (T_x) 产生的。这样,经差热分析确定,涂覆材料 (304 不锈钢基片上的) 和自承的涂覆材料都是玻璃态的。

[0219] 部分玻璃态自承材料在 1300°C 下热处理 48 小时。用 X-射线粉末衍射 XRD (X-射线衍射仪 (从 Phillips, Mahwah, NJ 获得,商品名“PHILLIPS XRG 3100”), 1.54050 埃铜 $K\alpha 1$ 辐射) 测定存在的相。将结晶材料 XRD 谱图中的峰与 JCPDS (粉末衍射标准联合会) 数据库提供的,由衍射数据国际中心出版的结晶相 XRD 谱图相比较,确定物相。制得的结晶材料包括 $LaAlO_3$, ZrO_2 (立方相,四方相), $LaAl_{11}O_{18}$ 和过渡 Al_2O_3 相。

[0220] 另一部分的玻璃态自承材料在 1100°C 的电炉 (从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得,商品名“Rapid Temp Furnace”) 中结晶 1 小时。经结晶的涂层用锤破碎成 -30+35 目粒径的颗粒 (即,在 600 微米和 500 微米网眼两个筛子之间收集的级分)。将颗粒放在声波清洗机 (从 Cole-Parmer, Vernon Hills, IL 获得,商品名“8891”) 中清洗 15 分钟,洗去碎屑,在 100°C 烘干,用碳胶带将若干颗粒固定在一个金属圆柱体 (直径 3cm, 高度 2cm) 上。

在此镶嵌的样品上溅射涂覆一薄层金-钼,用 JEOL 扫描电镜 (SEM) (型号为 JSM 840A) 观察。从 SEM 观察到 (附图 5) 断面粗糙,没有超过 200 纳米的晶体。

[0221] 实施例 23

[0222] 按照实施例 22 所述,用 50g 下述混合物制备进料颗粒:21.5g 氧化铝颗粒 (从 Alcoa Industrial Chemicals, 铝土矿, 分析纯, 商品名“Al6SG”), 9g 氧化锆颗粒 (从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名“DK-2”), 和 19.5g 氧化铈颗粒 (从 Rhone-Poulence, France 获得)。此初始材料中氧化铝与氧化锆的比值是 2.4 : 1, 氧化铝与氧化锆的合量占约 61%。按实施例 22 所述,将进料颗粒用火焰法制成珠粒颗粒 (其粒径从几微米到 250 微米不等)。随后,将火焰法制备的直径在 180 微米到 250 微米之间的颗粒通过等离子枪沉积在如实施例 22 所述的不锈钢和碳钢基片上。

[0223] 把 1080 碳钢基片进行弯折,使涂层从基片上分离,成为自承的涂层材料。经光学显微镜测量,制得该材料在 z 尺寸上的长度 (厚度) 为约 700 微米。也用光学显微镜观察其显微结构。这种材料通常由基本球形和倾斜的晶粒组成,这些晶粒是不透明的,分散在透明的无定形基质中。由于缺少象晶界那样的光散射中心,无定形材料一般是透明的,而结晶颗粒的结晶结构由于光散射作用是不透明的。用实施例 22 所述 X 射线粉末衍射方法测定的结晶相,含有 $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (立方相) 和过渡 Al_2O_3 。

[0224] 用火焰法制备的直径小于 125 微米的颗粒进行另一次沉积试验。经光学显微镜测定,所得的涂层在 z 尺寸上的长度 (厚度) 为约 1100 微米。其显微结构仍用光学显微镜观察。该材料与由直径在 180 微米到 250 微米之间的颗粒制备的材料有类似的特征 (比如,包含存在于主要是无定形基质中的基本是球形和倾斜的晶粒)。用实施例 22 所述 XRD 方法测定的结晶相,包含 $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (立方相) 和过渡 Al_2O_3 。

[0225] 本实施例中沉积材料的平均硬度按下述方法测定。将材料样品镶嵌在镶嵌树脂 (从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得, 商品名“TRANSOPTIC POWDER”) 中。制得圆柱体树脂直径约 2.5cm, 高度约 1.9cm。用抛光机 (从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得, 商品名“ECOMET 3”) 按常规抛光技术处理镶嵌的截面。即用金刚石磨轮抛光样品约 3 分钟,然后分别用 45, 30, 15, 9, 3 和 1 微米磨料的浆料抛光 5 分钟。用常规显微硬度测试仪 (从 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 获得, 商品名“MITUTOYOMVK-VL”) 和装有 100g 负载的 Vickers 压头测量其显微硬度。其测量依照 ASTM 测试方法 E384 材料显微硬度测试方法 (1991) 所述规则进行。本实施例材料的平均显微硬度 (20 次测量的平均值) 是 15Gpa。

[0226] 实施例 24

[0227] 按实施例 22 所述,用以下 50g 混合物制备进料颗粒:27.9g 氧化铝颗粒 (从 Alcoa Industrial Chemicals, 铝土矿, 分析纯, 商品名“Al6SG”), 7.8g 氧化锆颗粒 (从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名“DK-2”), 和 14.3g 氧化钇颗粒 (从 H. C. Stark Newton, MA 获得)。此初始材料中氧化铝与氧化锆的比值是 3.5 : 1, 氧化铝与氧化锆的合量占约 72%。然后将进料颗粒过 30 目 (网眼尺寸为 600 微米) 的筛子,并在电炉 (从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得, 商品名“Rapid Temp Furnace”) 中 1400°C 热处理 2 小时。热处理后的颗粒再次过筛,分离出直径在 125 微米和 180 微米之间的颗粒,然后将其通过等离子枪沉积在如实施例 22 所述的不锈钢基片上。

[0228] 把 1080 碳钢基片进行弯折,使涂层从基片上分离,形成自承的涂层材料。用光学

显微镜测量,该材料在 z 尺寸上的长度(厚度)约为 700 微米。用光学显微镜观察其显微结构。该材料含有存在于主要是透明的无定形基质中的基本是结晶的不透明颗粒(保持其原始形状)。用实施例 22 所述 XRD 方法测定的结晶相含有 $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$ 。

[0229] 如实施例 22 所述,另一部分自承的涂层材料在 1300℃ 结晶 1 小时,在其断面上溅射涂覆一薄层金-钯,用 JEOL 扫描电镜(JEOL SEM)(型号为 JSM 840A)观察。断面是粗糙的,没有观察到超过 200 纳米的晶体(图 6)。

[0230] 用热处理过的直径小于 125 微米的颗粒进行另一次沉积试验。制得涂层厚度(z 尺寸上的长度)为约 1500 微米。用光学显微镜观察其显微结构。该材料具有与由直径在 180 微米到 250 微米之间的颗粒制备的材料类似的特征(在主要是透明的无定形基质中含有基本不透明的晶粒(保持其原始形状))。如实施例 22 所述用 XRD 方法测定的结晶相含有 $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$ 。

[0231] 实施例 25

[0232] 用实施例 22-24 制备的进料颗粒,采用等离子喷溅射方法,制备分别含有上述 3 个实施例颗粒层的厚涂层。第一层如实施例 23 所述,第二层如实施例 22 所述,第三层如实施例 24 所述涂覆。

[0233] 基片在涂覆前不经砂磨,能很容易地用手将涂层剥下,得到一块自承的涂层材料,约为 75mm×25mm×7.5mm。用金刚锯将材料的各层切透,形成一个截面。将切片镶装在镶装树脂(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“TRANSOPTICPOWDER”)上,这样可以看到各个层。制得的镶装圆柱体树脂直径约 2.5cm,高约 1.9cm。用抛光机(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“ECOMET 3”)按常规抛光技术处理镶装的截面。用金刚石磨轮抛光样品约 3 分钟,然后分别用 45,30,15,9,3 和 1 微米磨粒的浆料抛光 5 分钟。

[0234] 用光学显微镜测定,第一层的 z 尺寸长度(厚度)约 2.5mm。用光学显微镜观察其显微结构。该材料具有与实施例 23(即包含存在于主要是透明的无定形基质中的基本呈球形和不透明的晶粒)的材料类似的特征。经光学显微镜测定,第二层的 z 尺寸长度(厚度)约 2mm。仍然用光学显微镜观察其显微结构。该材料具有与实施例 22(即呈现表明其是无定形的透明形态)的材料类似的特征。经光学显微镜测定,第三层的 z 尺寸长度(厚度)约 3mm。仍用光学显微镜观察其显微结构。该材料具有与实施例 24 的材料(即包含存在于主要是透明的无定形基质中的基本是不透明的晶粒(保持其原始形状))类似的特征。

[0235] 实施例 26

[0236] 用“Chipmunk”颚式破碎机(VD 型,由 BICO Inc.,Burbank,CA 制造)将实施例 21 中制备的致密材料破碎成磨粒,分级后保留 -30+35 目的级分(即,在 600 微米网眼和 500 微米网眼的两个筛子之间收集的级分)和 -35+40 目的级分(即,在 500 微米网眼和 425 微米网眼的两个筛子之间收集的级分)。将这两部分以等比例混合。

[0237] 用 Zeiss 图象分析系统(Zeiss Image Analysis System)(Zeiss Stemi SV11 显微镜和装在计算机上的软件)和摄影机(3CCD 照相机,型号 330,(从 Dage MTI Inc.,Michigan City,IN 获得))测量颗粒的平均长径比。测得长径比为 1.86。

[0238] 用气体法密度计 AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA 测量颗粒的密度。测得密度为 4.65 克/立方厘米(g/cc)。

[0239] 在电炉（从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得, 商品名“Rapid Temp Furnace”）中 1300℃ 对破碎后的颗粒热处理 45 分钟。制得的结晶颗粒保持其原来的破碎形状。测得颗粒密度为 5.24 克 / 立方厘米 (g/cc)。如实施例 22 所述, 用 XRD 方法测定的结晶玻璃陶瓷的相, 它包含 LaAlO_3 , 立方 / 四方 ZrO_2 , $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 单斜 ZrO_2 和少量无定形相。

[0240] 实施例 27-28

[0241] 在 250ml 聚乙烯瓶（直径为 7.3cm）中装入 19.3g 氧化铝颗粒（从 Alcoa Industrial Chemicals 获得, 铝土矿, 分析纯, 商品名“Al6SG”）, 9.5g 氧化锆颗粒（从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名“DK-2”）, 和 21.2g 氧化镧颗粒（从 MolyCorp Inc., Mountain Pass, CA 获得）, 75g 异丙醇, 和 200g 氧化铝研磨介质（圆柱形, 高度和直径均为 0.635cm; 氧化铝纯度为 99.9%; 从 Coors, Gloden, CO 获得）。以每分钟 60 转 (rpm) 的速度研磨聚乙烯瓶内物料 16 小时。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒入温热（约 75℃）的玻璃盘（“PYREX”）上, 干燥 3 分钟。用排刷将干燥后的混合物经 14 目（网眼尺寸为 1400 微米）筛子过筛, 并在空气中 1400℃ 预烧结 2 小时。

[0242] 在石墨棒（约 60cm 长, 直径 15mm）的末端钻一个孔（直径约 13mm, 深约 8cm）。将约 20g 预烧结过的颗粒填入其挖空的一端。将石墨棒挖空的一端插到电阻式加热炉（从 Astro Industries, Santa Barbara, CA 获得）的热区。这台炉子被改造成一个具有约 18mm 内径石墨管的管式炉。热区温度保持在 2000℃, 炉子翘起大约 30°, 熔体也不会从棒里溢出。棒的末端在热区保持 10 分钟以确保熔化均匀。之后, 迅速将棒取出, 倾斜, 将熔体倾倒在淬冷表面上。

[0243] 实施例 27 中, 淬冷表面是两块对面放置的不锈钢板。板的三维尺寸是 17.8cm×5cm×2.5cm, 将两块板沿长边平行放置, 间隔约 1mm。将熔体倾倒入间隔中, 迅速固化成一块 z 尺寸（厚度）约为 1mm 的板。熔体经淬冷后主要是透明的无定形, 如实施例 1-20 所述测得的 DTA 曲线显示其玻璃化转变温度 (T_g) 为 885℃, 其结晶温度 (T_x) 为 930℃。

[0244] 实施例 28 中, 淬冷表面是两个反向旋转的钢制辊筒。这两个辊筒直径为 5cm, 以马达驱动, 转速为 80 转 / 分。辊筒间隔约 0.8mm。熔体倒入间隔中, 被辊筒迅速固化成一块板, 该板有很大的 x 和 y 尺寸, 其 z 尺寸（厚度）为 0.8mm。熔体主经淬冷后主要是透明的无定形, 如实施例 1-20 所述测得的 DTA 曲线显示其玻璃化转变温度 (T_g) 为 885℃, 其结晶温度 (T_x) 为 930℃。

[0245] 实施例 29

[0246] 用“Chipmunk”颚式破碎机 (VD 型, 由 BICO Inc., Burbank, CA 制造) 将实施例 21 制备的无定形 / 玻璃态材料破碎成磨粒, 分级后保留 -30+35 目的级分（即, 在 600 微米网眼和 500 微米网眼的两个筛子之间收集的级分）和 -35+40 目的级分（即, 在 500 微米网眼和 425 微米网眼的两个筛子之间收集的级分）。将这两部分以等比例混合。

[0247] 用实施例 26 所述的方法测量其长径比。测得长径比为 1.83。

[0248] 用实施例 26 所述的方法测量颗粒密度。测得密度为 4.61g/cc。

[0249] 实施例 30-31

[0250] 如实施例 21 所述制备一个热压圆盘, 并用金刚锯（从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得, 商品名“ISOMET 1000”）分成两块（约为 2cm×0.5cm×0.5cm）。每块均在电炉（从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得, 商品名“Rapid Temp Furnace”）中 800℃ 退火 2 小时。在

退火过程中没有结晶发生。

[0251] 在实施例 30 中,用锤子将其中一块破碎成 -30+35 目(即,在 600 微米网眼和 500 微米网眼的两个筛子之间收集的级分)的颗粒。在电炉(从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得,商品名“Rapid Temp Furnace”)中将破碎的颗粒 1300℃热处理 1 小时,使其结晶。颗粒在声波清洗机(从 Cole-Parmer, Vernon Hills, IL 获得,商品名“8891”)中清洗 15 分钟,洗去碎屑,在 100℃烘干,用碳胶带将若干颗粒固定在一个金属圆柱体(直径 3cm,高度 2cm)上。在固定的样品上溅射涂覆一薄层金-钼,用 JEOL 扫描电镜(JEOL SEM)(型号为 JSM 840A)观察。

[0252] 实施例 30 材料中,即使是在发生结晶后,仍然能观察到典型的玻璃破裂特征。图 7 所示的断面在很多玻璃破裂中是常见的,是 Wallner 线很好的例子。图 8 所示的断面是另一种常见的玻璃断面,显示为锯齿形。Wallner 线和锯齿形的定义参见教科书《无机玻璃基础》(Fundamentals of Inorganic glasses, Arun K Varshneya 著,第 425-427 页,1994。

[0253] 按下述方法测定实施例 30 材料的平均硬度。将若干颗粒镶装在镶装树脂(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“TRANSOPTIC POWDER”)中。制得圆柱体树脂直径约 2.5cm,高度约 1.9cm。用抛光机(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“ECOMET 3”)按常规抛光技术处理抛光镶装的截面。用金刚石磨轮抛光样品约 3 分钟,然后分别用 45,30,15,9,3 和 1 微米磨粒浆料抛光 5 分钟。用常规显微硬度测试仪(从 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 获得,商品名“MITUTOYOMVK-VL”)和具有 500g 负载的 Vickers 压头测量其显微硬度。依照 ASTM 测试方法 E384 材料显微硬度测试方法(1991)中所述规则测定显微硬度。显微硬度是 20 次测量的平均值。实施例 30 材料的平均显微硬度是 16.4Gpa。

[0254] 实施例 31 中,在电炉(从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得,商品名“Rapid TempFurnace”)中对另一半切片 1300℃热处理 1 小时。用锤子将热处理过的切片破碎成 -30+35 目的颗粒(即,在 600 微米和 500 微米网眼的两个筛子之间收集的级分)。镶装颗粒,并用上述方法观察。

[0255] 与实施例 30 材料的玻璃断面相比,实施例 31 材料表现出在多晶材料中常见的断面。图 9 所示的断面具有与典型穿晶断面类似的晶粒。

[0256] 实施例 32

[0257] 在电炉中对实施例 4 颗粒 1300℃热处理 30 分钟。如实施例 30-31 所述,将结晶的颗粒镶装并抛光,然后涂覆一薄层金-钼,并用 JEOL SEM(型号 JSM 840A)观察。图 10 是结晶颗粒微结构的典型背散射电子(BSE)显微镜照片。结晶的样品是粒径分布很窄的纳米晶粒,其显微照片上观察不到大于 200nm 的晶粒。

[0258] 依照 ASTM 标准 E 112-96 “平均晶粒粒径标准测试方法”所述,用截线法测定平均粒径。将样品镶装在镶装树脂(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“TRANSOPTIC POWDER”)中。制得圆柱体树脂直径约 2.5cm,高约 1.9cm。用抛光机(从 Buehler, Lake Bluff, IL 获得,商品名“ECOMET 3”)按常规抛光技术抛光镶装的截面。用金刚石磨轮抛光样品约 3 分钟,然后分别用 45,30,15,9,3 和 1 微米磨粒的浆料抛光 5 分钟。在经抛光的截面上涂覆一薄层的金-钼,并用 JEOL SEM(型号 JSM 840A)观察。如下所述,用样品显微结构中的典型背散射电子(BSE)的显微照片计算晶体平均粒径。统计与穿过显微照片任意直

线单位长度 (N_L) 相交的晶体数目。用以下等式从该数值计算晶粒平均粒径。

[0259]

$$\text{晶粒平均粒径} = \frac{1.5}{N_L M}$$

[0260] 其中, N_L 是与单位长度相交的晶粒数目, M 是显微照片的放大倍数。用截线法测得晶粒平均粒径是 140nm。

[0261] 实施例 33

[0262] 在电炉 (从 CM Furnaces, Bloomfield, NJ 获得, 商品名 “Rapid Temp Furnace”) 中对实施例 21 制备的致密材料 1300°C 热处理 45 分钟。用 “Chipmunk” 颚式破碎机 (VD 型, 由 BICO Inc., Burbank, CA 制造) 将制得的结晶材料破碎成磨粒, 分级后保留 -30+35 目的级分 (即, 在 600 微米网眼和 500 微米网眼两个筛子之间收集的级分) 和 -35+40 目的部分 (即, 在 500 微米网眼和 425 微米网眼两个筛网之间收集的级分)。将这两部分以等比例混合。

[0263] 用实施例 26 的方法测量长径比。测得长径比为 1.84。

[0264] 用实施例 26 的方法测量颗粒密度。测得密度为 5.19g/cc。

[0265] 实施例 34

[0266] 按实施例 1 所述制备约 150g 颗粒, 置于一 5cm×5cm×5cm 钢罐中, 然后将罐抽空密封与大气隔绝。随后用热等静压设备 (从 American Isostatic Pressing, OH 获得, 商品名 “IPS Eagle-6”) 对钢罐进行热等静压。热等静压在 207Mpa (30ksi) 的氩气气氛下进行。热等静压炉以 25°C / 分的速度升温到 970°C, 并保温 30 分钟。热等静压完成后, 将钢罐切开, 取出内容物。可以观察到, 颗粒都聚结成透明的玻璃态材料。按实施例 1-20 所述, 进行 DTA 测试, 其玻璃化转变温度 (T_g) 为 879°C, 结晶温度 (T_x) 为 931°C。

[0267] 实施例 35

[0268] 在聚乙烯瓶中装入 27.5g 氧化铝颗粒 (从 Condea Vista, Tucson, AZ 获得, 商品名 “APA-0.5”), 22.5g 氧化钙颗粒 (从 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 获得), 和 90g 异丙醇。在瓶内装入约 200 克氧化锆研磨介质 (从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 获得, 商品名为 “YTZ”), 混合物以 120 转 / 分 (rpm) 的速度研磨 24 小时。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒在玻璃盘 (“PYREX”) 上, 用加热枪干燥。用研钵和研杵研磨干燥的混合物, 并用 70 目 (212 微米筛孔) 筛子过筛。

[0269] 研磨和过筛后, 将部分颗粒送入氢 / 氧炬焰中。炬焰将颗粒熔化, 形成熔融的玻璃珠粒, 所用仪器是 Bethlehem 台式燃烧器, 型号是 PM2D model B, 从 Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PA 获得, 氢气和氧气流量: 内环氢气流量是 8 升 / 分 (SLPM), 氧气流量是 3SLPM。外环氢气流量是 23SLPM, 氧气流量是 9.8SLPM。干燥和过筛过的颗粒被直接送入炬焰中, 熔融并传送倒倾斜的不锈钢表面 (宽约 51 厘米 (cm) (20 英寸), 倾斜角度为 45 度), 其表面上有冷水流过 (约 8 升 / 分), 淬冷形成无定形珠粒。

[0270] 实施例 36-39

[0271] 如实施例 35 所述制备实施例 36-39 的玻璃珠粒, 区别在于原料及其用量不同, 列在下表 3 中, 将原料在 90 毫升 (ml) 异丙醇和 200 克氧化锆介质 (从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 获得, 商品名 “YTZ”) 中, 以 120rpm 的速度研磨 24 小时。原

料来源列在下表 4 中。

[0272] 表 3

[0273]

实施例	组分重量百分数	批料量, g
36	CaO :36 Al ₂ O ₃ :44 ZrO ₂ :20	CaO :18 Al ₂ O ₃ :22 ZrO ₂ :10
37	La ₂ O ₃ :48 Al ₂ O ₃ :52	La ₂ O ₃ :24 Al ₂ O ₃ :26
38	La ₂ O ₃ :40.9 Al ₂ O ₃ :40.98 ZrO ₂ :18.12	La ₂ O ₃ :20.45 Al ₂ O ₃ :20.49 ZrO ₂ :9.06
39	SrO :22.95 Al ₂ O ₃ :62.05 ZrO ₂ :15	SrO :11.47 Al ₂ O ₃ :31.25 ZrO ₂ :7.5

[0274] 表 4

[0275]

原料	来源
氧化铝颗粒 (Al_2O_3)	来源于 Condea Vista, Tucson, AZ, 商品名 “APA- 0.5”
氧化钙颗粒 (CaO)	来源于 Alfa Aesar, Ward Hill, MA
氧化镧颗粒 (La_2O_3)	来源于 Molycorp Inc.
氧化锶颗粒 (SrO)	来源于 Alfa Aesar
氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ)	来源于 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA, 商品名 “HSY-3”

[0276] 按以下方法测定实施例 35-39 材料的各种性质 / 特征。使用 X 射线衍射仪 (从 PHILLIPS, Mahwah, NJ 获得, 商品名 “PHILLIPS XRG 3100”) 和铜 $\text{K}\alpha 1$ 的 1.54050 埃辐射) 定性测定实施例材料中存在的相。如果存在宽的弥散强度峰, 则表明材料的无定形性质。同时存在宽峰和尖峰, 表示无定形基质中存在结晶体。各种实施例中检测到的相列在下表 5 中。

[0277] 表 5

[0278]

实施例	经 x 射线衍射 检测到的相	颜色	T _g , °C	T _x , °C	热压温度, °C
35	无定形 *	透明	850	987	985
36	无定形 *	透明	851	977	975
37	无定形 *	透明	855	920	970
38	无定形 *	透明	839	932	965
39	无定形 *	透明	875	934	975

[0279] * 玻璃, 因为该实施例具有 T_g

[0280] 将材料过筛, 保留 90-125 微米粒径范围的颗粒, 进行差热分析 (DTA) (从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得, 商品名“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”)。分别取 400 毫克过筛样品装入 100 微升 Al₂O₃ 样品容器中。每个样品在静态空气中, 以 10°C / 分的速度从室温 (约 25°C) 升温到 1200°C。

[0281] 参见图 11, 曲线 345 是实施例 35 材料的 DTA 谱图。图 11 中, 曲线 345 向下弯曲, 表示材料在 799°C 温度附近发生吸热现象。这是由材料的玻璃化转变 (T_g) 造成的。在约 875°C, 曲线 345 上有一个尖峰, 表示发生放热现象。这是由材料的结晶 (T_x) 造成的。其他实施例的 T_g 和 T_x 的数值列在上表 5 中。

[0282] 图 12-15 分别是实施例 36-39 的 DTA 谱图。

[0283] 实施例 35-39 中, 各取约 25g 颗粒置于石墨模子中, 用单向压机 (从 Thermal Technology Inc., Brea, CA 获得, 商品名“HP-50”) 进行热压。在 13.8Mpa (2000 磅 / 平方英寸, (2ksi)) 氩气气氛下进行热压。上表 5 列出了实施例 35-39 中, 指出发生明显玻璃流动时的热压温度, 该流动由上述热压设备的位移控制单元显示。

[0284] 实施例 40-46

[0285] 在聚乙烯瓶中装入列在下表 6 中的原料 (原料来源列在下表 7 中), 和 90g 异丙醇。在瓶内装入约 200 克氧化锆研磨介质 (从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 获得, 商品名为“YTZ”), 混合物以 120 转 / 分 (rpm) 的速度研磨 24 小时。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒在玻璃盘 (“PYREX”) 上, 用加热枪干燥。用研钵和研杵研磨干燥的混合物, 并用 70 目 (212 微米筛孔) 筛子过筛。研磨和过筛后, 将一部分颗粒送入氢 / 氧炬焰中, 形成如实施例 1-20 所述无定形珠粒。

[0286] 表 6

[0287]

[0288] 表 7

实施例	各组分重量百分数	批料量, g
40	Y ₂ O ₃ :28.08 Al ₂ O ₃ :58.48 ZrO ₂ :13.43	Y ₂ O ₃ :14.04 Al ₂ O ₃ :29.24 ZrO ₂ :6.72
41	Y ₂ O ₃ :19 Al ₂ O ₃ :51 ZrO ₂ :17.9 La ₂ O ₃ :12.1	Y ₂ O ₃ :9.5 Al ₂ O ₃ :25.5 ZrO ₂ :8.95 La ₂ O ₃ :6.05
42	Y ₂ O ₃ :19.3 Al ₂ O ₃ :50.5 ZrO ₂ :17.8 Nd ₂ O ₃ :12.4	Y ₂ O ₃ :9.65 Al ₂ O ₃ :25.25 ZrO ₂ :8.9 Nd ₂ O ₃ :6.2
43	Y ₂ O ₃ :27.4 Al ₂ O ₃ :50.3 ZrO ₂ :17.8 Li ₂ CO ₃ :4.5	Y ₂ O ₃ :13.7 Al ₂ O ₃ :25.15 ZrO ₂ :8.9 Li ₂ CO ₃ :2.25
44	Y ₂ O ₃ :27.4 Al ₂ O ₃ :50.3 ZrO ₂ :17.8 CaO:4.5	Y ₂ O ₃ :13.7 Al ₂ O ₃ :25.15 ZrO ₂ :8.9 CaO:2.25
45	Y ₂ O ₃ :27.4 Al ₂ O ₃ :50.3 ZrO ₂ :17.8 NaHCO ₃ :2.25	Y ₂ O ₃ :13.7 Al ₂ O ₃ :25.15 ZrO ₂ :8.9 NaHCO ₃ :2.25
46	Y ₂ O ₃ :27.4 Al ₂ O ₃ :50.3 ZrO ₂ :17.8 SiO ₂ :2.25	Y ₂ O ₃ :13.7 Al ₂ O ₃ :25.15 ZrO ₂ :8.9 SiO ₂ :2.25

[0289]

原料	来源
氧化铝颗粒 (Al_2O_3)	来源于 Condea Vista, Tucson, AZ, 商品名 “APA-0.5”
氧化钙颗粒 (CaO)	来源于 Alfa Aesar, Ward Hill, MA
氧化镧颗粒 (La_2O_3)	来源于 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
碳酸锂颗粒 (Li_2CO_3)	来源于 Aldrich Chemical Co.
氧化钕颗粒 (Nd_2O_3)	来源于 Molycorp Inc.
氧化硅颗粒 (SiO_2)	来源于 Alfa Aesar
碳酸氢钠颗粒 (NaHCO_3)	来源于 Aldrich Chemical Co.
氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ)	来源于 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA, 商品名 “HSY-3”

[0290] 按以下方法测定实施例 40-46 材料的各种性质 / 特征。使用 X 射线衍射仪 (从 Phillips, Mahwah, NJ 获得, 商品名 “PHILLIPS XRG 3100”) 和铜 $\text{K}\alpha 1$ 的 1.54050 埃辐射) 定性测定实施例材料中存在的相。如果存在宽的弥散强度峰, 则表明材料的无定形性质。同时存在宽峰和尖峰, 表示无定形基质中存在结晶体。各种实施例中检测到的相列在下表 8 中。

[0291] 表 8

[0292]

实施例	经 x 射线衍射 检测到的相	颜色	T_g , °C	T_x , °C	热压温度, °C
40	无定形* 和 结晶	透明 / 乳状	874	932	980
41	无定形*	透明	843	938	970
42	无定形*	蓝色 / 粉红色	848	934	970
43	无定形*	透明	821	927	970
44	无定形*	透明	845	922	970
45	无定形*	透明	831	916	970
46	无定形*	透明	826	926	970

[0293] 将材料过筛, 保留 90-125 微米粒径范围的颗粒, 进行差热分析 (DTA) (从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得, 商品名 “NETZSCH STA 409 DTA/TGA”)。分别取 400 毫克过筛样品装入 100 微升 Al_2O_3 样品容器中。每个样品在静态空气中, 以 10 °C / 分的速度从室温 (约 25°C) 升温到 1200°C。

[0294] 上表 8 列出了如实施例 36-39 中, 发生明显玻璃流动时的热压温度, 该流动由上述热压设备的位移控制单元显示。

[0295] 实施例 47

[0296] 在内衬聚氨酯的球磨机中装入 819.6 克氧化铝颗粒 (“APA-0.5”), 818 克氧化镧颗粒 (从 Molycorp, Inc. 获得), 362.4 克氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (标称组成为 94.6 重量%的 ZrO_2 (+ HfO_2), 5.4 重量%的 Y_2O_3 ; 从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名 “HSY-3”), 1050 克蒸馏水和约 2000 克氧化锆研磨介质 (从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 获得, 商品名 “YTZ”)。以每分钟 120 转 (rpm) 的速度将混合物研磨 4 小时, 使各组分充分混合。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倾倒在玻璃 (“PYREX”) 盘上, 用加热枪干燥。将干燥后的混合物用研钵和研杵磨碎后, 经 70 目筛子过筛 (网眼尺寸为 212 微米)。在研磨和过筛后, 将部分颗粒送入如实施例 1-20 所述氢 / 氧炬焰中。

[0297] 将约 50 克颗粒置于石墨模子中, 用单向压机 (从 Thermal Technology Inc., Brea, CA 获得, 商品名为 “HP-50”) 进行热压。热压在 13.8Mpa (2000 磅 / 平方英寸, (2ksi)) 960°C 氩气气氛下进行。制得直径约 48mm, 厚约 5mm 的半透明圆盘。另外再热压一些圆盘。图 16 是热压后材料切片 (2mm 厚) 的光学显微照片, 证明其透明度。

[0298] 用阿基米德 (Archimedes) 法测定制得的热压玻璃材料的密度,测得密度范围大约在 4.1-4.4g/cm³。用超声测试系统 (从 Nortek, Richland, WA 获得,商品名“NDT-140”) 测量制得的热压玻璃材料的杨氏模量 (E),测得值范围约在 130-150Gpa。

[0299] 按以下方法测定制得的热压材料的平均显微硬度。将数片热压材料 (尺寸约 2-5mm) 镶装在镶装树脂 (从 Buehler Ltd., Lake Bluff, IL 获得,商品名“EPOMET”) 中。制得树脂圆柱体直径约 2.5cm (1 英寸), 高约 1.9cm (0.75 英寸)。用常规研磨机 / 抛光机 (从 Buehler Ltd. 获得,商品名“EPOMET”) 抛光镶装截面,用 1 微米的金刚石浆料 (从 Buehler Ltd. 获得,商品名“METADI”) 做最后精抛。

[0300] 用常规显微硬度测试仪 (从 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 获得,商品名“MITUTOYO MVK-VL”) 和具有 500g 负载的 Vickers 压头测量其显微硬度。显微硬度的测量依照 ASTM 测试方法 E384 材料显微硬度测试方法 (1991) 中所述规则进行。显微硬度是 20 次测量的平均值。该热压材料的平均显微硬度是 8.3Gpa。

[0301] 测量从 Vickers 压痕中心延伸出的裂纹长度,计算热压材料的平均压痕韧性。所用显微硬度测试仪 (从 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 获得,商品名“MITUTOYOMVK-VL”) 具有 500 克负载。依照下式计算压痕韧性 (K_{IC}) :

$$[0302] \quad K_{IC} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c)^{3/2}$$

[0303] 其中, E = 该材料的杨式模量 ;

[0304] H = Vickers 硬度 ;

[0305] P = 压头上的力 (牛顿) ;

[0306] C = 自裂纹中心到其末端的长度。

[0307] 按上述显微硬度测试方法制备用于测量韧性的样品。报告的压痕韧性值是 5 次测量的平均值。用数字卡尺在扫描电镜 (“JEOL SEM” (型号 JSM6400)) 显微照片上测量裂纹长度 (c)。热压材料的平均压痕韧性为 1.4Mpa • m^{1/2}。

[0308] 用一热分析仪 (从 Perkin Elmer, Shelton, CT 获得,商品名“PERKIN ELMERTHERMAL ANALYSER”) 测量热压材料的热膨胀系数。平均热膨胀系数为 7.6 × 10⁻⁶/°C。

[0309] 依照 ASTM 标准“D 5470-95,测试方法 A” (1995) 测定热压材料的热传导率。平均热传导率为 1.15W/m*K。

[0310] 按下述方法,将热压 La₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ 玻璃的半透明圆盘在电炉 (从 KeithFurnace of Pico Rivera, CA 获得,商品名“Model KSK-666-3100”) 中进行热处理。首先将圆盘从室温 (约 25°C) 以约 10°C / 分的速度升高到约 900°C,并在 900°C 保温约 1 小时。再以约 10°C / 分的速度从约 900°C 升高到约 1300°C,在 1300°C 保温约 1 小时,然后,关闭电炉,冷却到室温。其它圆盘用相同的热处理程序处理。

[0311] 图 17 是实施例 47 材料热处理后经抛光截面的扫描电镜 (SEM) 显微镜照片,照片中表现了材料很精细的结晶特征。抛光截面是用常规镶装和抛光技术制备的。用抛光机 (从 Buehler of Lake Bluff, IL 获得,商品名“ECOMET 3TYPE POLISHER-GRINDER”) 进行抛光。用金刚石磨轮抛光样品约 3 分钟,再分别用 45,30,15,9 和 3 微米的金刚石浆料抛光 3 分钟。抛光截面上涂覆一薄层金-钼,用 JEOL SEM (型号 JSM 840A) 观察。

[0312] 对经热处理的一部分实施例 47 材料进行如实施例 22 所述 X 射线粉末衍射分析,对抛光样品用背散射模式 SEM 进行检测,根据这两个检测结果,可以认为显微照片上的黑

暗部分是 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 晶体,灰色部分是 LaAlO_3 ,白色部分是立方 / 四方的 ZrO_2 结晶。

[0313] 用阿基米德方法测定热处理材料的密度,测得值约为 $5.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。用超声测试系统(从 Nortek, Richland, WA 获得,商品名“NDT-140”)测定热处理材料的杨式模量 (E),测得值约为 260Gpa。用上述方法测定实施例 47 玻璃颗粒的平均显微硬度,测得值是 18.3Gpa。用上述方法测定实施例 47 热压材料的平均断裂韧性 (K_{IC}) 是 $3.3\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

[0314] 实施例 48-62

[0315] 如实施例 47 所述制备实施例 48-62 的玻璃珠粒,区别在于原料及其用量不同,列在下表 9 中,将原料在 90 毫升 (ml) 异丙醇和 200 克氧化锆介质(从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 获得,商品名“YTZ”)中,以 120rpm 的速度研磨 24 小时。原料来源列在下表 10 中。

[0316] 表 9

[0317]

实施例	各组分重量百分数	批料量, g
48	La ₂ O ₃ :36.74 Al ₂ O ₃ :46.98 ZrO ₂ :16.28	La ₂ O ₃ :18.37 Al ₂ O ₃ :23.49 ZrO ₂ :8.14
49	La ₂ O ₃ :35.35 Al ₂ O ₃ :48.98 ZrO ₂ :15.66	La ₂ O ₃ :17.68 Al ₂ O ₃ :24.49 ZrO ₂ :7.83
50	Al ₂ O ₃ :41.0 ZrO ₂ :17.0 Eu ₂ O ₃ :41.0	Al ₂ O ₃ :20.5 ZrO ₂ :8.5 Eu ₂ O ₃ :20.5
51	Al ₂ O ₃ :41.0 ZrO ₂ :18.0 Gd ₂ O ₃ :41.0	Al ₂ O ₃ :20.5 ZrO ₂ :9.0 Gd ₂ O ₃ :20.5
52	Al ₂ O ₃ :41.0 ZrO ₂ :18.0 Dy ₂ O ₃ :41.0	Al ₂ O ₃ :20.5 ZrO ₂ :9.0 Dy ₂ O ₃ :20.5
53	La ₂ O ₃ :35.0 Al ₂ O ₃ :40.98 ZrO ₂ :18.12 Nd ₂ O ₃ :5.0	La ₂ O ₃ :17.5 Al ₂ O ₃ :20.49 ZrO ₂ :9.06 Nd ₂ O ₃ :2.50
54	La ₂ O ₃ :35.0 Al ₂ O ₃ :40.98 ZrO ₂ :18.12 CeO ₂ :5.0	La ₂ O ₃ :17.5 Al ₂ O ₃ :20.49 ZrO ₂ :9.06 CeO ₂ :2.50

[0318]

55	La ₂ O ₃ :41.7 Al ₂ O ₃ :35.4 ZrO ₂ :16.9 MgO:6.0	La ₂ O ₃ :20.85 Al ₂ O ₃ :17.7 ZrO ₂ :8.45 MgO:3.0
56	La ₂ O ₃ :43.02 Al ₂ O ₃ :36.5 ZrO ₂ :17.46 Li ₂ CO ₃ :3.0	La ₂ O ₃ :21.51 Al ₂ O ₃ :18.25 ZrO ₂ :8.73 Li ₂ CO ₃ :1.50
57	La ₂ O ₃ :41.7 Al ₂ O ₃ :35.4 ZrO ₂ :16.9 Li ₂ CO ₃ :6.0	La ₂ O ₃ :20.85 Al ₂ O ₃ :17.70 ZrO ₂ :8.45 Li ₂ CO ₃ :3.00
58	La ₂ O ₃ :38.8 Al ₂ O ₃ :40.7 ZrO ₂ :17.5 Li ₂ CO ₃ :3	La ₂ O ₃ :19.4 Al ₂ O ₃ :20.35 ZrO ₂ :8.75 Li ₂ CO ₃ :1.50
59	La ₂ O ₃ :43.02 Al ₂ O ₃ :36.5 ZrO ₂ :17.46 TiO ₂ :3	La ₂ O ₃ :21.51 Al ₂ O ₃ :18.25 ZrO ₂ :8.73 TiO ₂ :1.50
60	La ₂ O ₃ :43.02 Al ₂ O ₃ :36.5 ZrO ₂ :17.46 NaHCO ₃ :3.0	La ₂ O ₃ :21.51 Al ₂ O ₃ :18.25 ZrO ₂ :8.73 NaHCO ₃ :1.50
61	La ₂ O ₃ :42.36 Al ₂ O ₃ :35.94 ZrO ₂ :17.19 NaHCO ₃ :4.5	La ₂ O ₃ :21.18 Al ₂ O ₃ :17.97 ZrO ₂ :8.60 NaHCO ₃ :2.25
62	La ₂ O ₃ :43.02 Al ₂ O ₃ :36.5 ZrO ₂ :17.46 MgO:1.5 NaHCO ₃ :1.5 TiO ₂ :1.5	La ₂ O ₃ :21.51 Al ₂ O ₃ :18.25 ZrO ₂ :8.73 MgO:0.75 NaHCO ₃ :0.75 TiO ₂ :0.75

[0319] 表 10

[0320]

原料	来源
氧化铝颗粒 (Al ₂ O ₃)	来源于 Condea Vista, Tucson, AZ, 商品名“APA- 0.5”
氧化铈颗粒 (CeO ₂)	来源于 Rhone-Poulenc, France
氧化铕颗粒 (Eu ₂ O ₃)	来源于 Aldrich Chemical Co.
氧化钆颗粒 (Gd ₂ O ₃)	来源于 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
氧化铪颗粒 (HfO ₂)	来源于 Teledyne Wah Chang Albany Co., Albany, OR
氧化镧颗粒 (La ₂ O ₃)	来源于 Molycorp Inc.
碳酸锂颗粒 (Li ₂ CO ₃)	来源于 Aldrich Chemical Co.
氧化镁颗粒 (MgO)	来源于 Aldrich Chemical Co.
氧化钕颗粒 (Nd ₂ O ₃)	来源于 Molycorp Inc.
碳酸氢钠颗粒 (NaHCO ₃)	来源于 Aldrich Chemical Co.
二氧化钛颗粒 (TiO ₂)	来源于 Kemira Inc., Savannah, GA
氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ)	来源于 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA, 商品名“HSY-3”

[0321] 按以下方法测定实施例 47-62 材料的各种性质 / 特征。使用 X 射线衍射仪 (从 PHILLIPS, Mahwah, NJ 获得, 商品名“PHILLIPS XRG 3100”) 和铜 K α 1 的 1.54050 埃辐射) 定性测定实施例材料中存在的相。如果存在宽的弥散强度峰, 则表明材料的玻璃态性质。同时存在宽峰和尖峰, 表示玻璃态基质中存在结晶体。各种实施例中检测到的相列在下表 11 中。

[0322] 表 11

[0323]

实施例	经 x 射线衍射 检测到的相	颜色	T _g , °C	T _x , °C	热压温度 °C
47	无定形 *	透明	834	932	960
48	无定形 *	透明	848	920	960
49	无定形 *	透明	856	918	960
50	无定形 *	亮黄色 / 芥末色	874	921	975
51	无定形 *	透明	886	933	985
52	无定形 *	发绿	881	935	985
53	无定形 *	蓝色 / 粉红色	836	930	965
54	无定形 *	黄色	831	934	965
55	无定形 *	透明	795	901	950
56	无定形 *	透明	816	942	950
57	无定形 *	透明	809	934	950
58	无定形 *	透明 / 发绿	840	922	950
59	无定形 *	透明	836	934	950
60	无定形 *	透明	832	943	950
61	无定形 *	透明	830	943	950
62	无定形 *	透明 / 有点绿	818	931	950

[0324] * 玻璃, 因为该实施例具有 T_g

[0325] 将材料过筛, 保留 90-125 微米粒径范围的颗粒, 进行差热分析 (DTA) (从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 获得, 商品名“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”)。分别取 400 毫克过筛样品装入 100 微升 Al_2O_3 样品容器中。每个样品在静态空气中, 以 $10^\circ C / 分$ 的速度从室温 (约 $25^\circ C$) 升温到 $1200^\circ C$ 。

[0326] 参见附图 18, 曲线 801 是实施例 47 材料的 DTA 谱图。附图 18 中, 曲线 801 向下弯曲, 表示材料在 $840^\circ C$ 温度附近发生吸热现象。这是由材料的玻璃化转变 (T_g) 造成的。在约 $934^\circ C$, 曲线 801 上有一个尖峰, 表示发生放热现象。这是由材料的结晶 (T_x) 造成的。其他实施例的 T_g 和 T_x 的数值列在上表 11 中。

[0327] 上表 11 列出了各种实施例中, 发生明显玻璃流动时的热压温度, 该流动由上述热压设备的位移控制单元显示。

[0328] 实施例 63

[0329] 在聚乙烯瓶中装入 20.49 克氧化铝颗粒 (“APA-0.5”), 20.45 克氧化镧颗粒 (从 Molycorp, Inc. 获得), 9.06 克氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (标称组成为 94.6 重量 % $ZrO_2(+HfO_2)$), 5.4 重量 % Y_2O_3 (从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名“HSY-3”) 和 80 克蒸馏水。在瓶内装入约 450 克氧化铝研磨介质 (10mm 直径; 氧化铝纯度 99.9%; 从 Union Process, Akron, OH 获得), 混合物以 120 转 / 分 (rpm) 的速度研磨 4 小时, 使组分充分混合。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒在玻璃盘 (“PYREX”) 上, 用加热枪干燥。用研钵和研杵研磨干燥的混合物, 并用 70 目 (212 微米筛孔) 筛子过筛。

[0330] 将少量干燥的颗粒在电弧炉 (型号 No. 5T/A 39420; 从 Centorr Vacuum Industries, Nashua, NH 获得) 中熔化。将约 1 克干燥颗粒置于炉室内急冷的铜板上。炉室被抽真空, 然后充入压力为 13.8KPa (2 磅 / 平方英寸 (psi)) 的氩气。电弧在电极和铜板之间产生。电弧放电产生的温度高到足以迅速熔化干燥颗粒。熔化完成后, 物质被保持在熔融状态约 10 秒, 使其均匀化。关闭电弧, 使制得的熔体自行迅速冷却。由于样品量很少, 水冷的铜板具有很大的热容, 所以冷却速度很快。切断电弧炉功率 1 分钟之内, 从中取出熔凝材料。虽然不期望受限于理论, 估计熔体在水冷铜板表面的冷却速度超过 $100^\circ C / 秒$ 。熔凝材料是透明的玻璃珠粒 (测得最大直径是 2.8 毫米 (mm))。

[0331] 将制得的无定形珠粒与 200 克 2mm 氧化锆研磨介质 (从 Tosoh Ceramics Bound Brook, NJ 获得, 商品名“YTZ”) 一起置于聚乙烯瓶 (如实施例 1) 中。在瓶内加入 300 克蒸馏水, 混合物以 120rpm 的速度研磨 24 小时, 将无定形珠粒研磨成粉末。磨好的物质用加热枪干燥。将 15 克干燥的颗粒置于石墨模子中, 如实施例 21 所述在 $960^\circ C$ 热压。制成圆盘是半透明的。

[0332] 实施例 64

[0333] 如实施例 63 所述, 制备实施例 64 的熔凝无定形珠粒。如实施例 50 所述热压约 15 克无定形珠粒, 区别在于石墨模子的底部冲头具有 2mm 深的沟槽。制成的材料复制了这种沟槽, 说明施加压力时加热的玻璃具有很好的流动性。

[0334] 对比例 A

[0335] 如实施例 63 所述制备对比例 A 的熔凝材料, 区别在于聚乙烯瓶中装有 27 克氧化铝颗粒 (“APA-0.5”), 23 克氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (标称组成为 94.6 重量 % $ZrO_2(+HfO_2)$)

和 5.4 重量% Y_2O_3 ; 从 Zirconia Sales, Inc. of Marietta, GA 获得, 商品名“HSY-3”) 和 80 克蒸馏水。本对比例组合物相当于 Al_2O_3 - ZrO_2 二元体系的共熔组合物。制得 100-150 微米直径的球体是部分无定形的, 大部分是结晶的, 这由 X 射线衍射分析证明。

[0336] 实施例 65

[0337] 如实施例 47 所述制备的无定形珠粒样品 (31.25 克) 和 18.75 克如对比例 A 所述制备的无定形珠粒, 置于聚乙烯瓶中。向瓶中加入 80 克蒸馏水和 300 克氧化锆研磨介质 (从 Tosoh Ceramics, Bound Brook, NJ 获得, 商品名“YTZ”) 后, 以 120rpm 的转速研磨混合物 24 小时。磨好的物质用加热枪干燥。将 20 克干燥的颗粒如实施例 32 所述热压。图 19 是实施例 65 材料抛光 (如实施例 47 所述制备) 截面的 SEM 显微镜照片。照片中, 在对比例 A 材料 (深色部分) 和实施例 65 材料 (浅色部分) 之间的界面上没有裂纹, 表明形成了很好的粘合。

[0338] 实施例 47 和 47A 以及对比例 B-D 的研磨性能

[0339] 用“Chipmunk”颚式破碎机 (VD 型, 由 BICO Inc., Burbank, CA 制造) 将实施例 47 的热压材料破碎成粒, 分级后保留 -25+30 目的级分 (即在 25 微米网眼和 30 微米网眼两个筛子之间收集的级分) 和 -30+35 目的级分 (即在 30 微米网眼和 35 微米网眼的两个筛子之间收集的级分) (美国标准测试筛)。将这两部分以等比例混合。将混合好的材料按实施例 47 所述进行热处理。将 30g 制得的玻璃陶瓷磨粒制入涂布研磨圆盘中。依照常规工艺制备涂布研磨圆盘。用常规碳酸钙填充的酚醛树脂初始结合涂层 (48% 酚醛树脂, 52% 碳酸钙, 用水和乙二醇醚稀释成 81% 固体含量) 和常规冰晶石填充的酚醛树脂胶结涂层 (32% 酚醛树脂, 2% 氧化铁, 66% 冰晶石, 用水和乙二醇醚稀释到 78% 固体含量) 将玻璃陶瓷磨粒粘合到 17.8cm 直径, 0.8mm 厚度的硬化纤维背衬上 (具有一个 2.2cm 直径的中间圆孔)。湿的初始结合涂层树脂重量约为 $185g/m^2$ 。施加了初始结合涂层后, 立刻采用静电施加技术涂覆玻璃陶瓷磨粒。初始结合涂层树脂在 $88^\circ C$ 下固化 120 分钟。然后在涂层和磨粒上涂覆冰晶石填充的胶结涂层酚醛树脂。潮湿的胶结涂层重量约 $850g/m^2$ 。此胶结涂层树脂在 $99^\circ C$ 下 固化 12 小时。所得的涂布研磨圆盘先进行弯曲后再进行测试。

[0340] 如实施例 47 所述, 制备实施例 47A 的涂布研磨圆盘, 区别在于, 实施例 47A 的磨粒是通过将热压和热处理的实施例 47 的材料破碎获得的, 而不是破碎后再热处理。

[0341] 如实施例 47 所述, 制备对比例 B 的涂布研磨圆盘, 区别在于, 用热处理的熔凝氧化铝磨粒 (从 Triebacher, Villach, Austria 获得, 商品名“ALODUR BFRPL”) 代替实施例 47 的玻璃陶瓷磨粒。

[0342] 如实施例 47 所述, 制备对比例 C 的涂布研磨圆盘, 区别在于用氧化铝-氧化锆磨粒 (含有 53% Al_2O_3 和 47% ZrO_2 的共熔组成; 从 Norton Company, Worcester, MA 获得, 商品名“NORZON”) 代替实施例 47 的玻璃陶瓷磨粒。

[0343] 按上述方法, 制备对比例 D 的涂布研磨圆盘, 区别在于用溶胶凝胶法磨粒 (从 3M Company, St. Paul, MN 获得, 商品名“321 CUBITRON”) 代替实施例 47 的玻璃陶瓷磨粒。

[0344] 用以下方法评价实施例 47 和对比例 B-D 的涂布研磨圆盘的研磨性能。将每个涂布研磨圆盘装在一倾斜的铝背衬垫上, 用它来研磨预称重的 $1.25cm \times 18cm \times 10cm$ 的 1018 软钢工件的表面。圆盘以 5000rpm 的速度旋转, 圆盘覆盖与背衬垫的倾斜边缘部分以负载 8.6 千克与工件接触。用圆盘分别逐次研磨一个工件, 每次 1 分钟。总磨削量是指测试期

间,从工件上研磨下的材料总量。每个样品在 12 分钟的研磨后的总磨削量和第 12 分钟的磨削量(即最后一次的磨削量)列在下表 12 中。实施例 47 的结果是两个圆盘的平均值,对实施例 47A 和对比例 B, C 和 D,各测试了一个圆盘。

[0345] 表 12

[0346]

实施例	总磨削量, g	最后一次磨削量, g
47	1163	92
47A	1197	92
对比例 B	514	28
对比例 C	689	53
对比例 D	1067	89

[0347] 不偏离本发明范围和精神,对本发明的各种修改和改变,对本领域技术人员而言,都是显而易见的,本发明不应被不当限制在上述说明性实施例中。

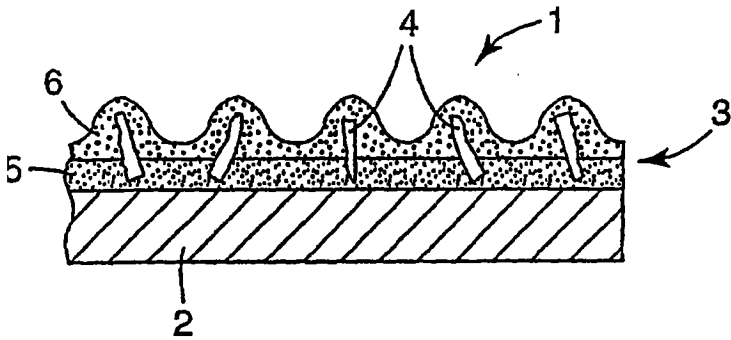


图 1

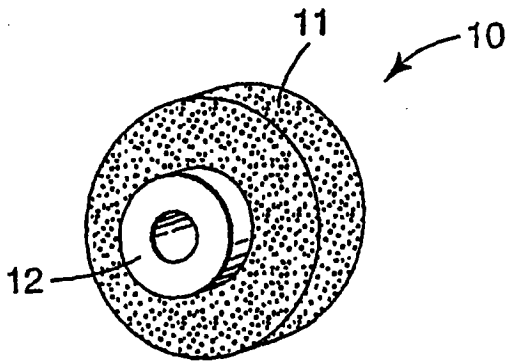


图 2

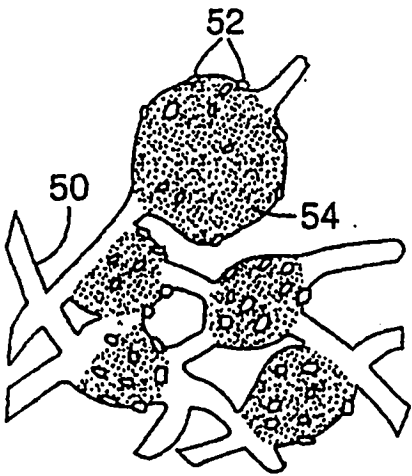


图 3

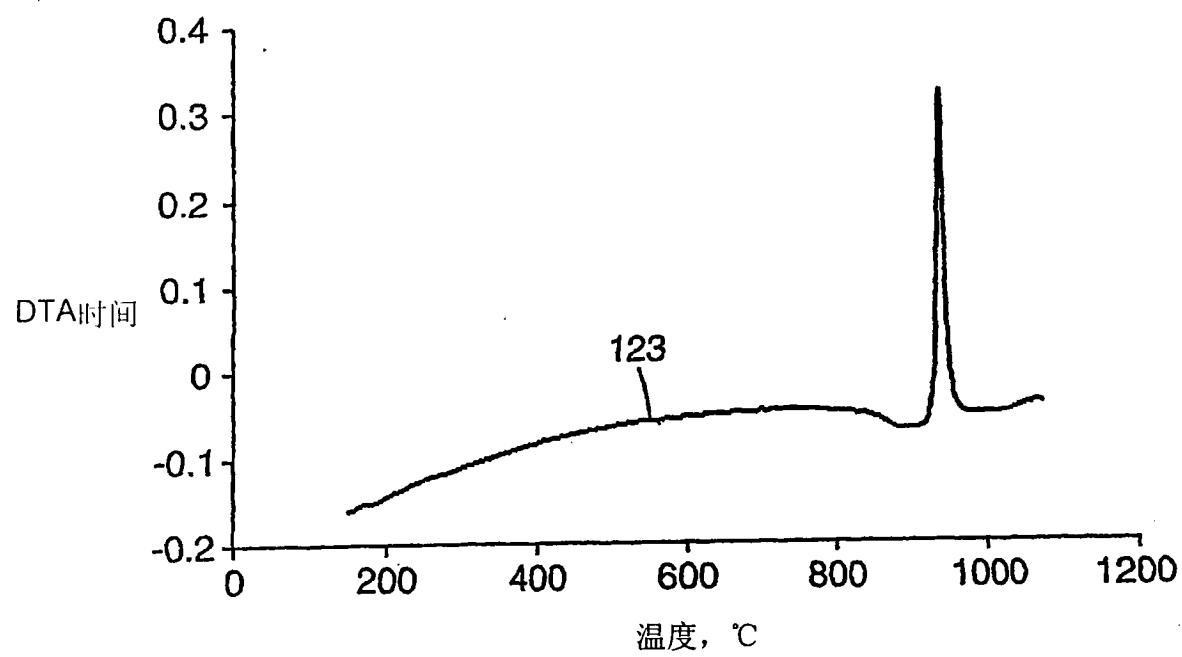


图 4

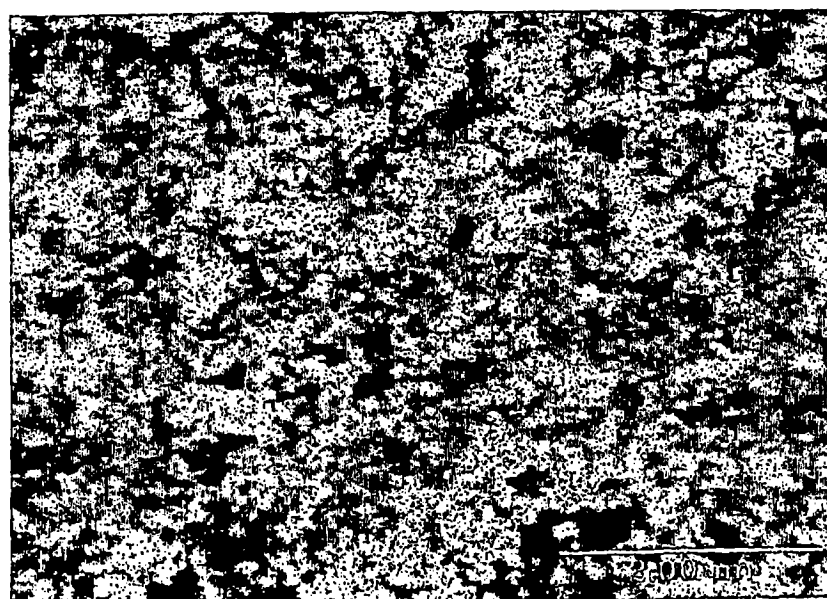


图 5

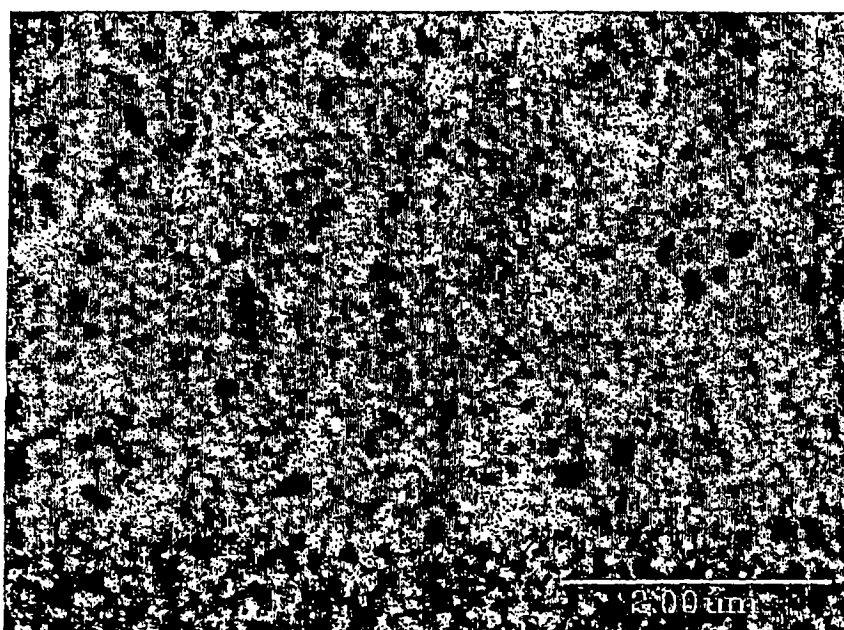


图 6



图 7

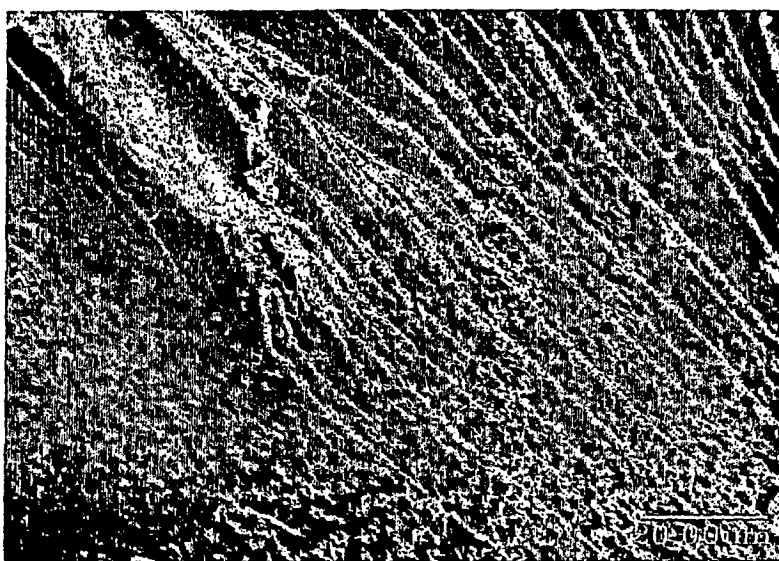


图 8

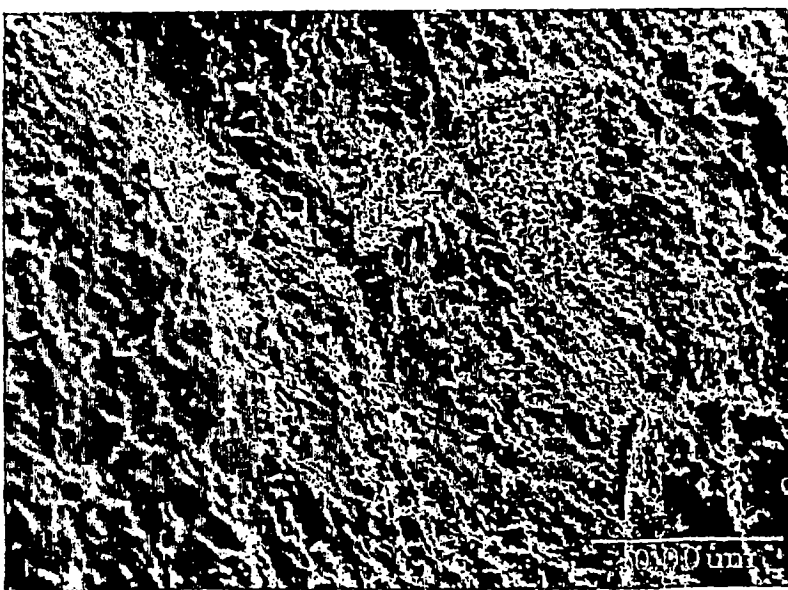


图 9

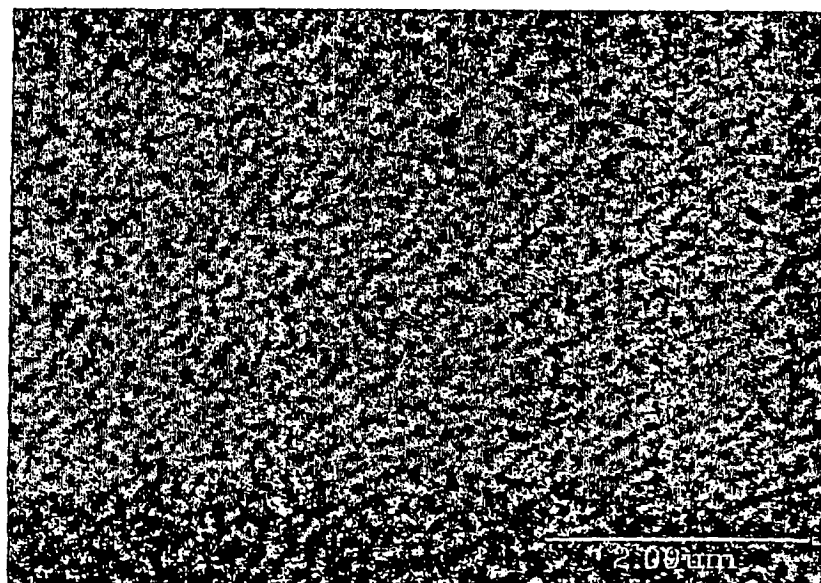


图 10

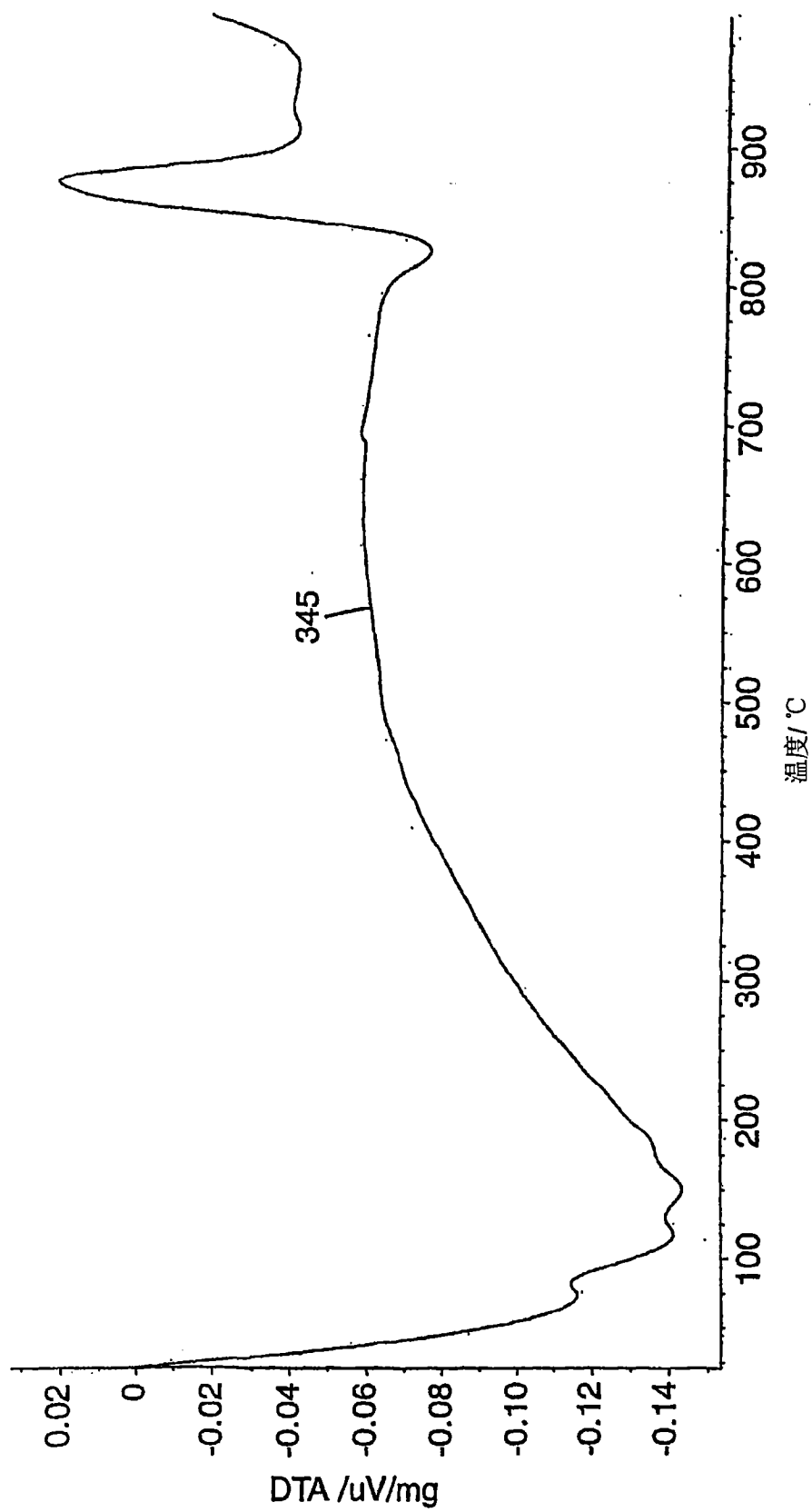


图 11

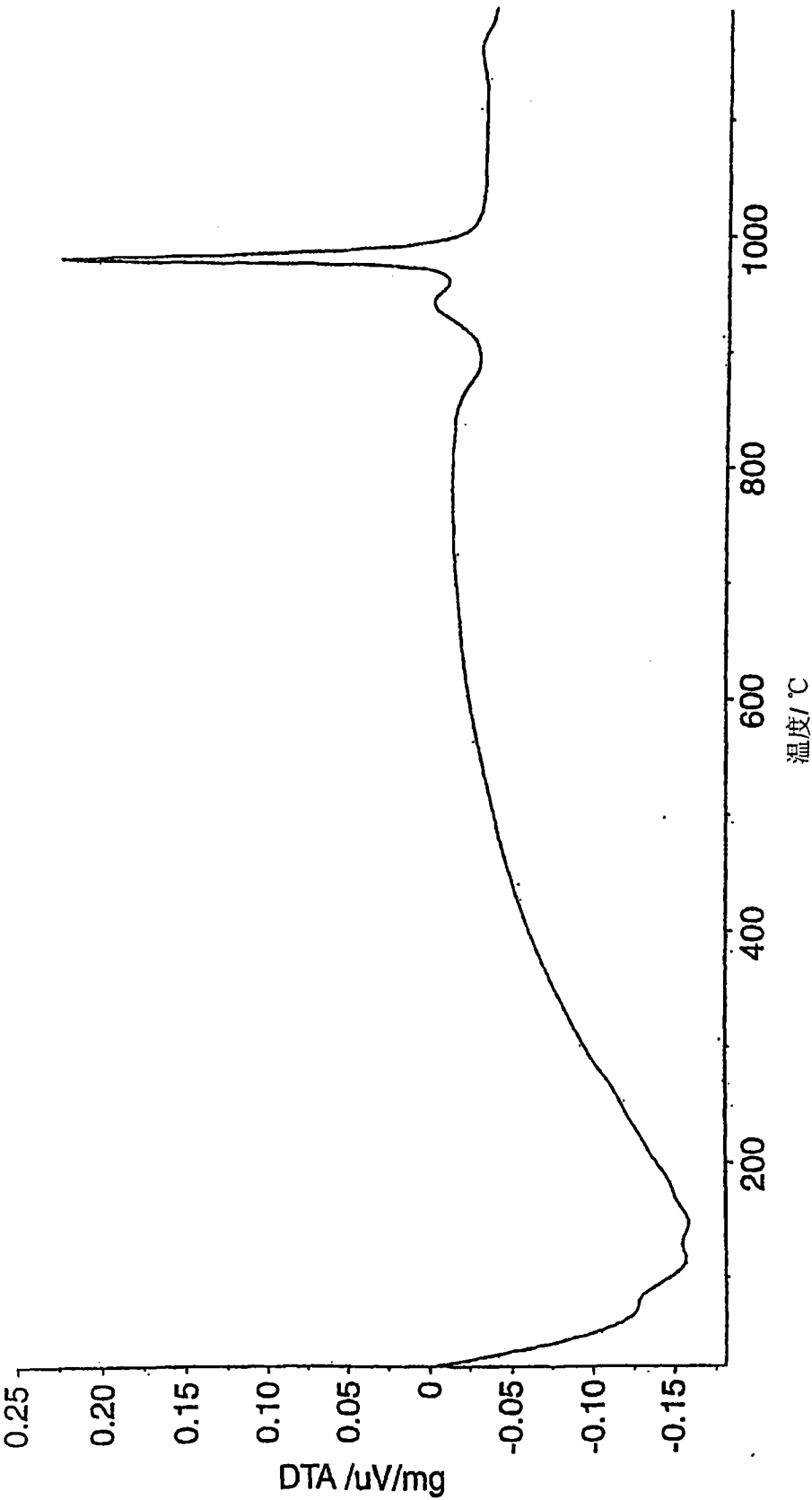


图 12

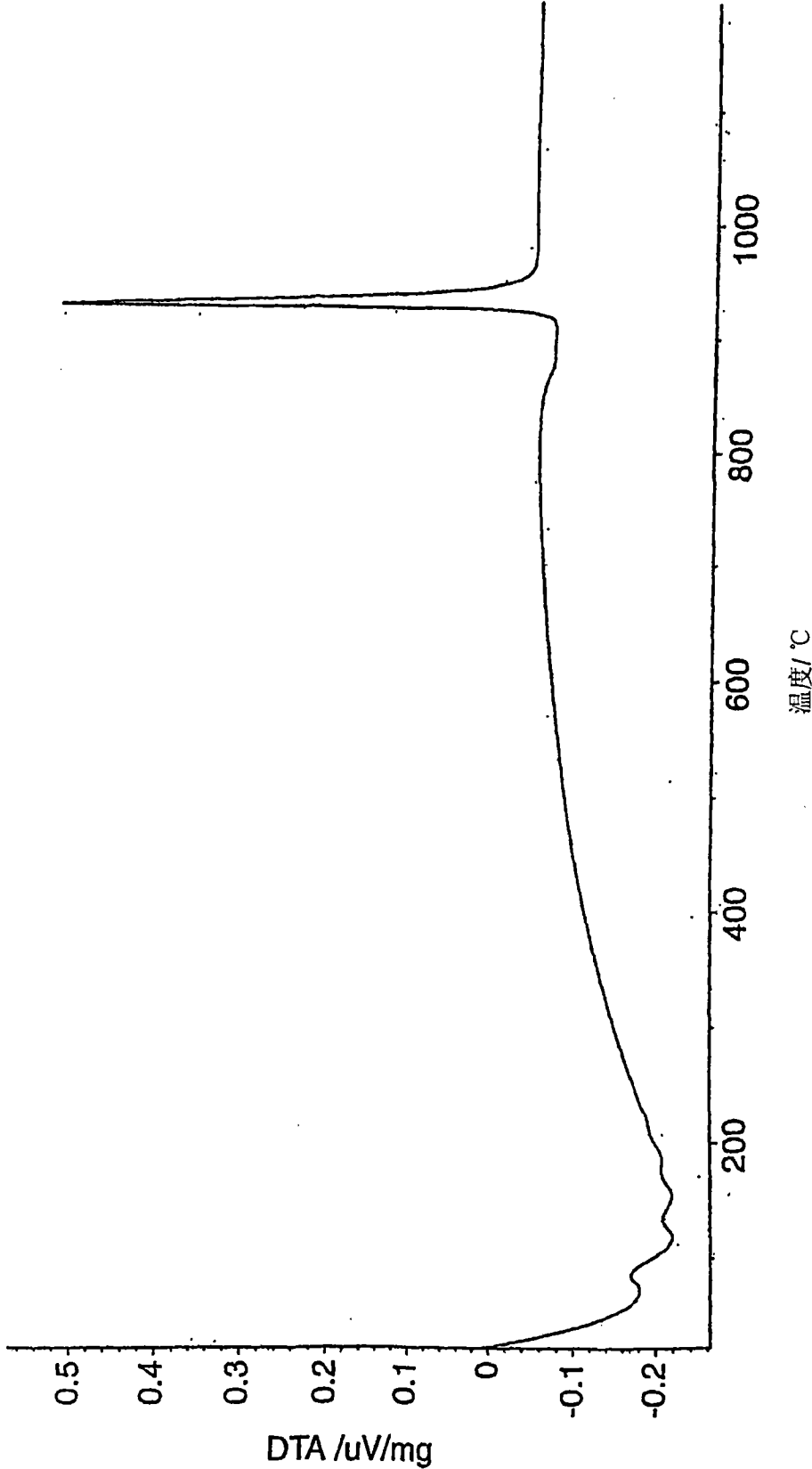


图 13

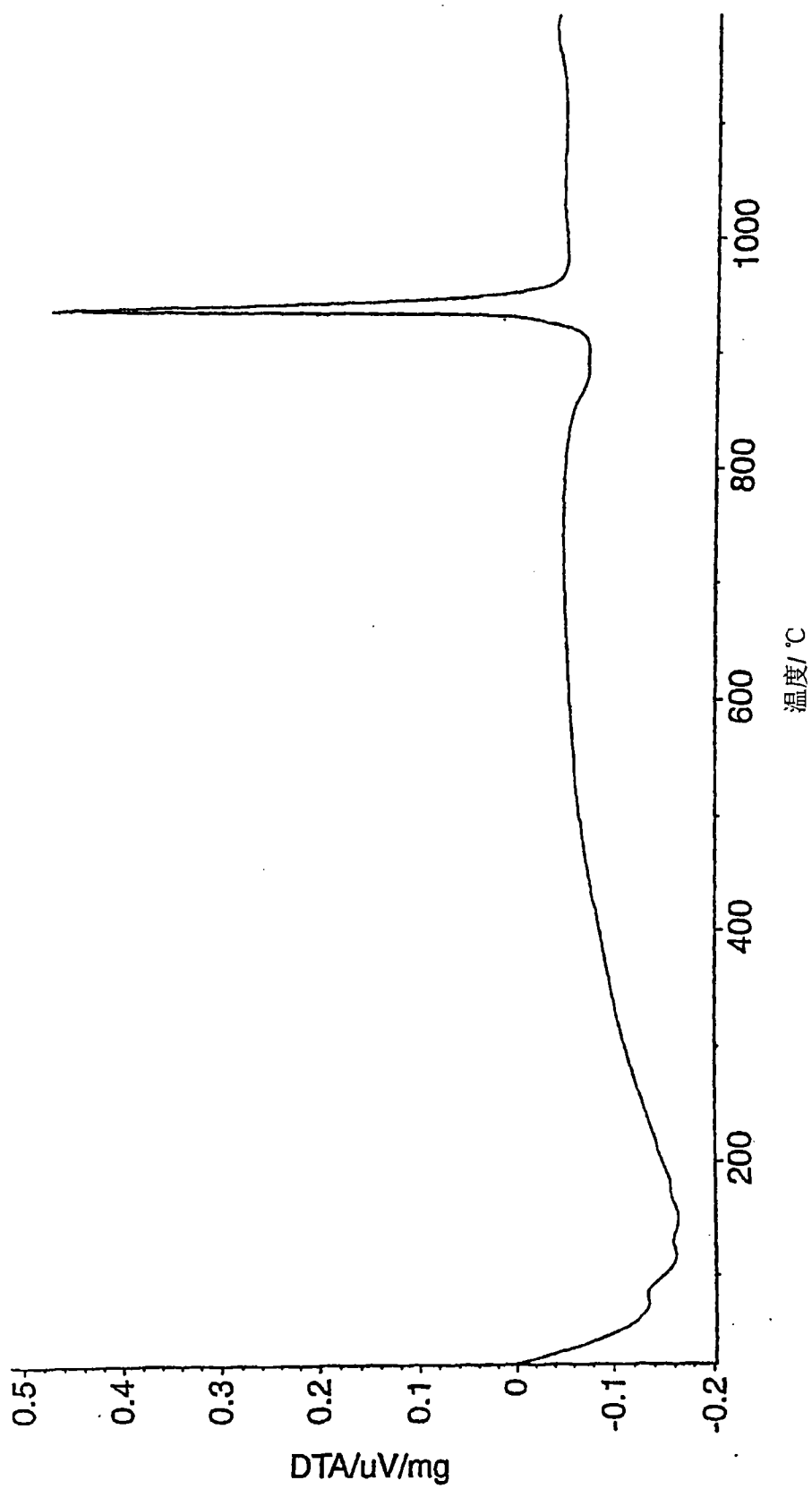


图 14

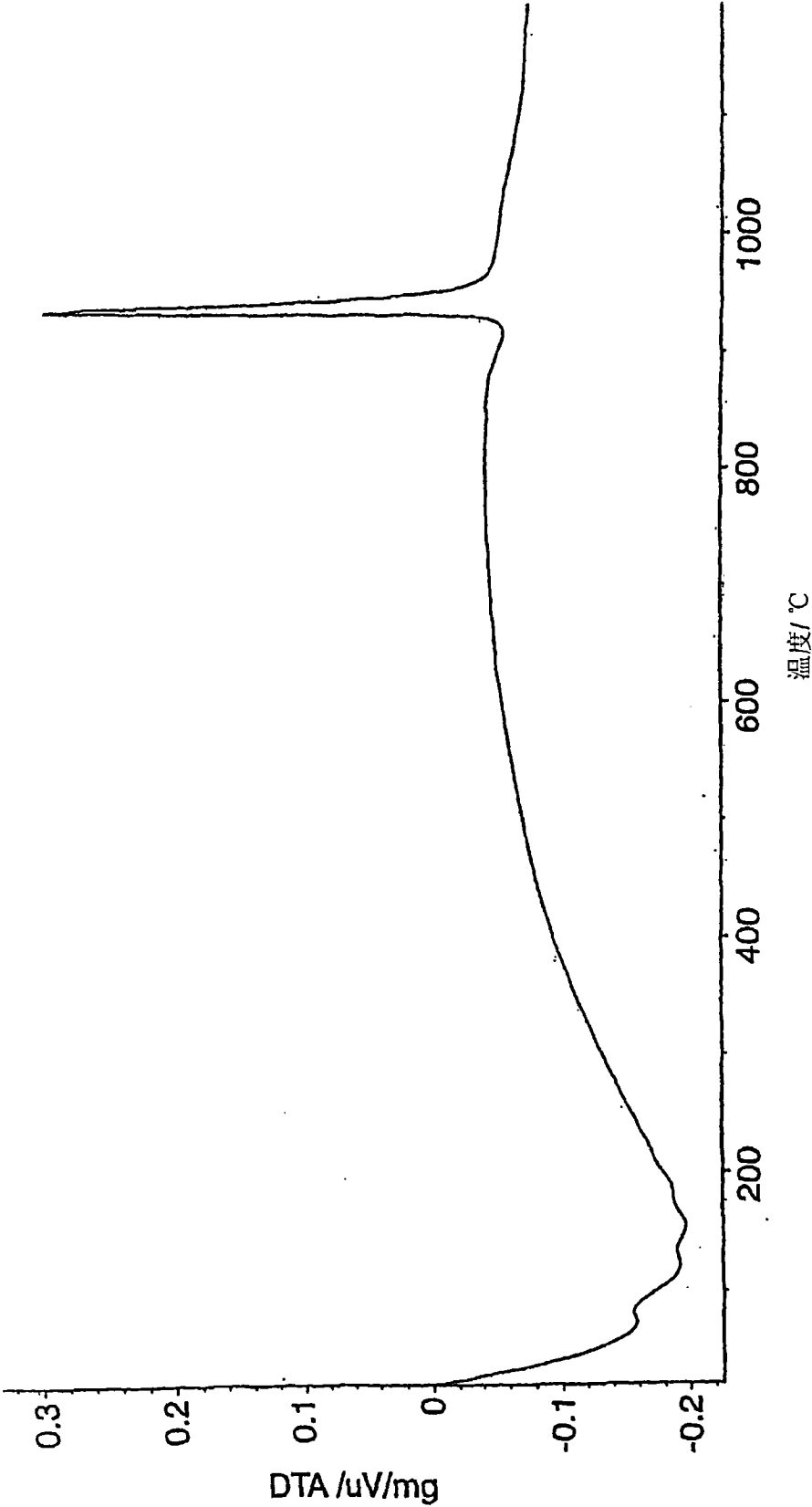


图 15

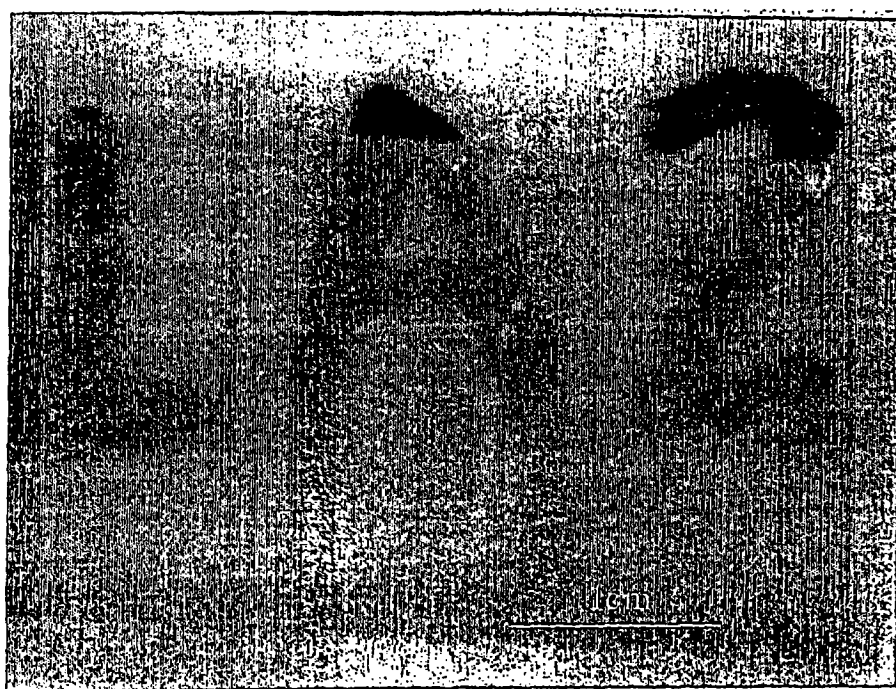


图 16

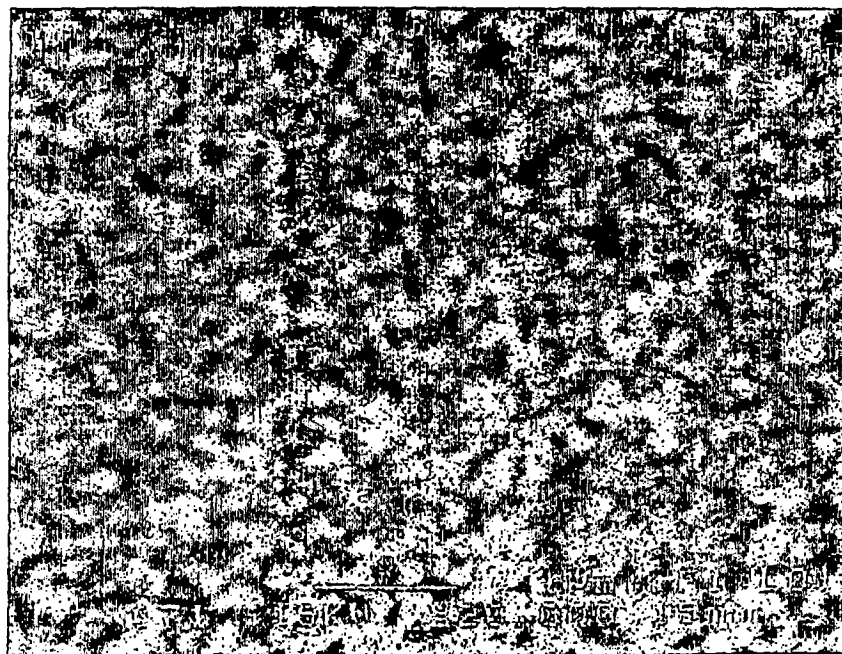


图 17

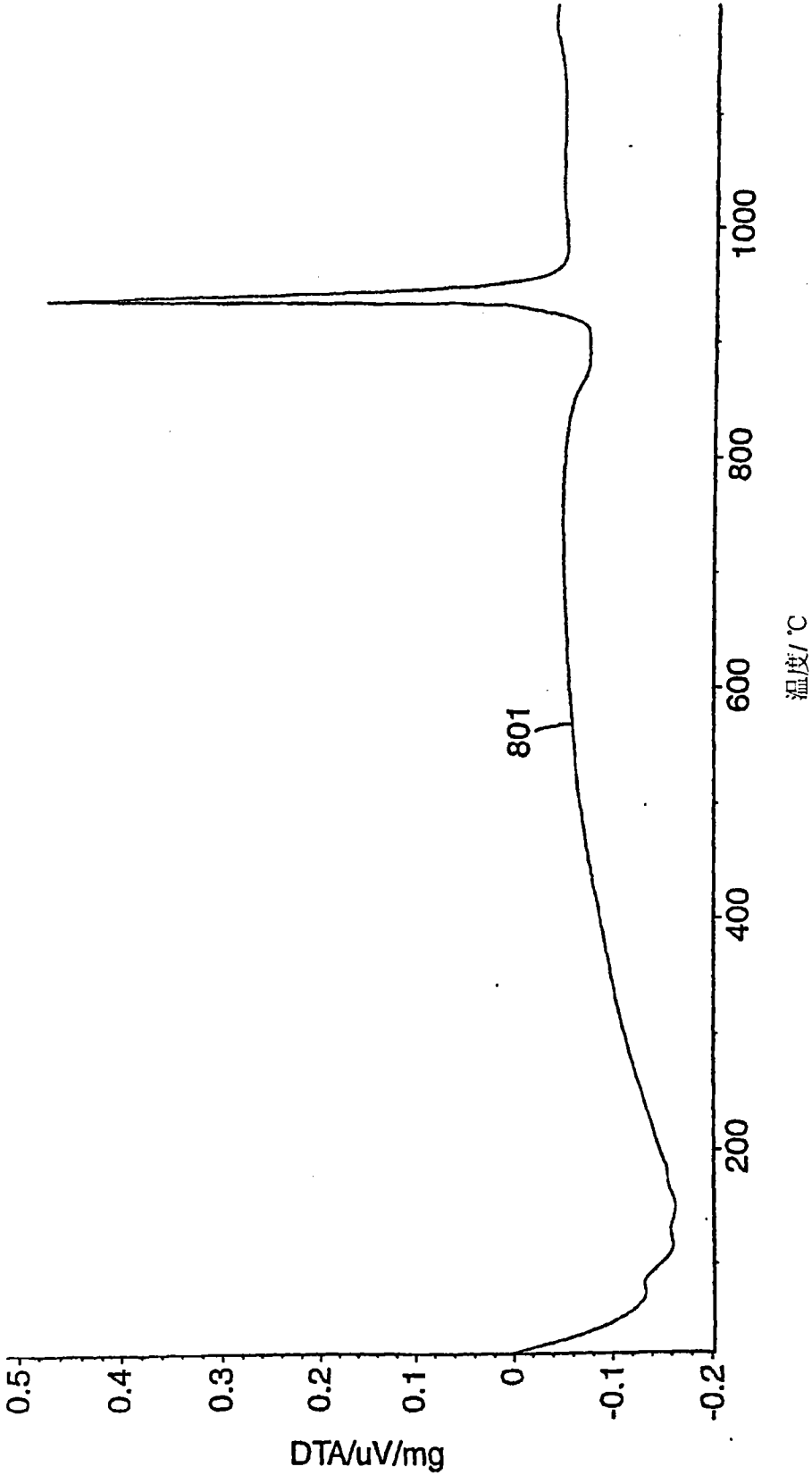


图 18

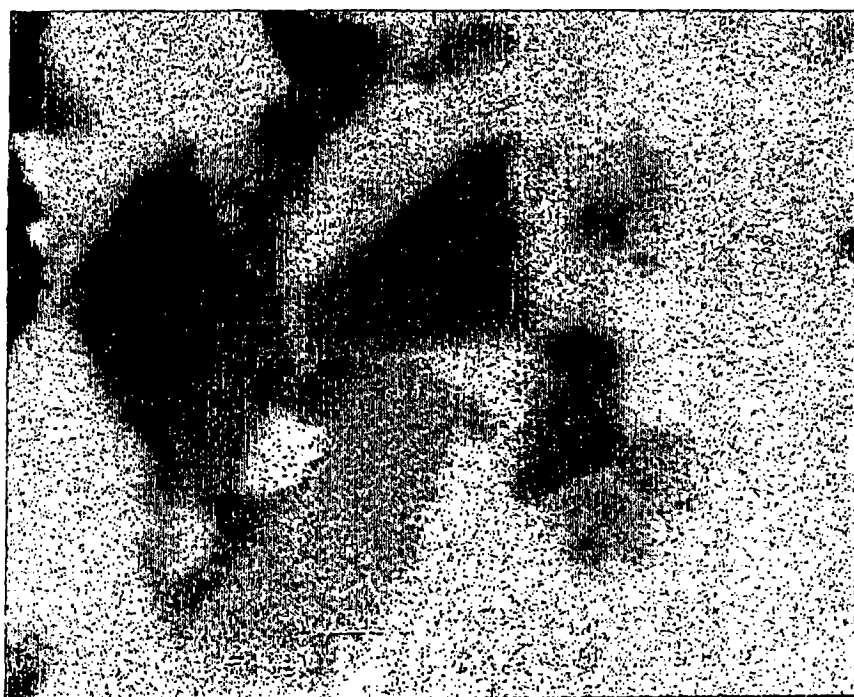


图 19