



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101171208 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200680014926.X

(22) 申请日 2006.04.27

(30) 优先权数据

102005020781.2 2005.05.04 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.11.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/061864 2006.04.27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/117318 EN 2006.11.09

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 M·奥斯瓦尔德 K·德勒

W·科伦伯格 D·尼古拉

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C04B 35/119 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5183610 A, 1993.02.02, 摘要, 说明书第3-5 栏.

US 4772576 A, 1988.09.20, 第2714 页第1 栏最后1 段至第2 栏第1 段.

US 5183610 A, 1993.02.02, 摘要, 说明书第3-5 栏.

Bach J P 等. Fabrication and Characterization of Zirconia-toughened Alumina obtained by inorganic and organic precursors. Journal of Materials And Science UK24 8.1989, 说明书第3 栏.

审查员 徐东

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

含二氧化锆和氧化铝的泥釉及由此得到的成形体

(57) 摘要

含有至少一种氧化铝粉末和至少一种未稳定化的二氧化锆粉末的泥釉, 其中 a) 二氧化锆粉末 : i) 平均颗粒直径小于 300 纳米, ii) 在 X-射线衍射图样中仅显现单斜晶相和四方晶相, 室温下四方晶相的比例为 20-70%, 并且 iii) 以泥釉总量计, 二氧化锆粉末存在比例为 2-20 重量%; b) 氧化铝粉末 : i) 平均颗粒直径大于 300 纳米, 并且 iii) 以泥釉总量计, 氧化铝粉末存在比例为 80-98 重量%; c) 以泥釉总量计, 固体含量, 即氧化铝和二氧化锆总和为 50-85 重量%。

1. 一种含有至少一种氧化铝粉末和至少一种未稳定化的二氧化锆粉末的泥釉,其特征在于

a) 未稳定化的二氧化锆粉末

i) 不含或包含含量不足以产生稳定效果的 Y、Ca、Mg 或 Ti,

ii) 平均颗粒直径小于 300 纳米,

iii) 在 X- 射线衍射图样中仅显现单斜晶相和四方晶相,室温下四方晶相比例是 20-70%,并且

iv) 以氧化铝和二氧化锆的总量计,未稳定化的二氧化锆粉末存在比例为 2-20 重量% ;

b) 氧化铝粉末

i) 平均颗粒直径大于 300 纳米,

ii) 以氧化铝和二氧化锆的总量计,氧化铝粉末存在比例为 80-98 重量% ;

c) 以泥釉总量计,固体含量,即氧化铝和二氧化锆总和为 50-85 重量%。

2. 根据权利要求 1 的泥釉,其特征在于所述二氧化锆颗粒的平均直径为 70-200 纳米。

3. 根据权利要求 1 或 2 的泥釉,其特征在于所述二氧化锆粉末以聚集形式存在。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的泥釉,其特征在于所述二氧化锆粉末的 BET 表面积是 60 ± 15 平方米 / 克。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的泥釉,其特征在于所述二氧化锆粉末没有孔隙。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的泥釉,其特征在于所述氧化铝颗粒的平均直径的上限是 20 微米。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的泥釉,其特征在于所述氧化铝颗粒粉末的 BET 表面积为 0.1-15 平方米 / 克。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的泥釉,其特征在于粗粒部分中的 α -氧化铝的含量为至少 95%。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的泥釉,其特征在于液相是水。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的泥釉,其特征在于所述泥釉含有最多 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面改性添加剂。

11. 制造如权利要求 1 至 10 中任一项的泥釉的方法,其特征在于

a) 将二氧化锆含量为 30-75 重量%,且任选地含有最多 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面活性添加剂,且其中颗粒的平均直径小于 300 纳米的二氧化锆粉末分散液

b) 在分散条件下,连续地或分批地,添加至

c) 氧化铝含量为 70-90 重量%,且任选地含有最多 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面活性添加剂,且平均颗粒直径大于 300 纳米的氧化铝粉末的分散液中,

d) 其中,选择氧化铝和二氧化锆的量,使得二氧化锆与氧化铝的比例为 2 : 98-20 : 80,并且

e) 以泥釉总量计,固体含量,即氧化铝和二氧化锆总和为 50-85 重量%。

12. 由根据权利要求 1-10 任一项的泥釉得到的成形体,其包含氧化铝和二氧化锆,且二氧化锆含量为 2-20 重量%,其中该氧化锆

- 均匀地分布于成形体中,

- 在 X- 射线衍射图样中, 显现四方和单斜晶粒, 四方晶相的比例为 20-70%, 并且
 - 单斜晶粒的尺寸为 20-40 纳米,
 - 四方晶粒的尺寸为 30-50 纳米。
13. 根据权利要求 12 的成形体, 其特征在于所述成形体没有 < 10 微米的微孔。
14. 制造根据权利要求 12 或 13 的成形体的方法, 其特征在于
- 首先在模具中浇铸根据权利要求 1 至 11 中任一项的泥釉并干燥而制得生坯体, 并
 - 从模具移出后, 将所述生坯体在 1300°C - 1700°C 温度下, 在减压下煅烧。
15. 权利要求 1 至 10 中任一项的泥釉用于制造工具、建材和骨植入物的用途。

含二氧化锆和氧化铝的泥釉及由此得到的成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及含二氧化锆和氧化铝的泥釉 (slip) 及其制备。本发明还涉及可自此泥釉得到的成形体及其用途。

背景技术

[0002] 由经二氧化锆强化的氧化铝制得的工具和建筑材料已长期为人所知。它们具有高强度和破裂韧性。它们是由以氧化锆和氧化铝为基础的粉末使用球磨机等机械混合制成的。发现使粉末均匀分布有困难。所得成形体在强度方面有问题。

[0003] 此外,中和和共沉淀含有锆和铝组份的溶液得到混合的沉淀物,然后煅烧和研墨的方法已经被提出。但已发现,即使起始组份的组成相同,也会得到具有不同物化性质的粉末。

[0004] 也已经知道从含有二氧化锆的泥釉制备由二氧化锆强化的氧化铝组成的材料。

[0005] 现有技术的氧化锆-氧化铝材料通常不具有所需的韧性和硬度。

发明内容

[0006] 因此,本发明的技术目的是提供能够制备具有高韧性和高硬度的成形体的泥釉。

[0007] 本发明的另一目的是提供制造该泥釉的方法。

[0008] 本发明的另一目的是提供使用该泥釉制备的成形体。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种含有至少一种氧化铝粉末和至少

[0010] 一种未稳定化的二氧化锆粉末的泥釉,其中

[0011] a) 二氧化锆粉末

[0012] i) 平均颗粒直径小于 300 纳米,

[0013] ii) 在 X-射线衍射图样中仅显现单斜晶相和四方晶相,而在室温下其中四方晶相的比例是 20-70%,并且

[0014] iii) 以泥釉总量计,其存在比例为 2-20 重量%,

[0015] b) 氧化铝粉末

[0016] i) 平均颗粒直径大于 300 纳米,

[0017] iii) 以泥釉总量计,其存在比例为 80-98 重量%,

[0018] c) 以泥釉总量计,固体含量(氧化铝和二氧化锆总和)为 50-85 重量%。

[0019] 本发明的二氧化锆粉末未经稳定化,即,本领域技术人员已知的用以稳定二氧化锆的元素(如,Y、Ca、Mg 或钛)不存在于粉末中或仅以没有稳定化效果的少量存在。该粉末的二氧化锆含量至少为 97 重量%,通常至少 99 重量%。此外,其可含高至 2.5 重量%二氧化铪作为伴随组份。

[0020] 本发明中,中值是体积加权的颗粒尺寸分布 d_{50} 。根据本发明,本发明的泥釉中的二氧化锆颗粒的中值尺寸小于 300 纳米。颗粒尺寸分布的中值可以基于颗粒的三模态、二模态或单模态分布,泥釉中的二氧化锆颗粒具有单模态分布为特别优选。 d_{50} 优选在 70-200

纳米的范围内。

[0021] 对于本发明目的,当存在于泥釉中时,颗粒是彼此分离的单独颗粒、聚集体和 / 或附聚物。二氧化锆粉末优选以聚集的初级颗粒形式存在。这里,术语“初级颗粒”是指不断裂化学键,就无法再进一步破裂的颗粒。

[0022] 本发明的泥釉中的二氧化锆在 X- 射线衍射图样中仅显现单斜晶相和四方晶相;无法测得立方体相。室温下泥釉中的四方晶相的比例是 20-70%,特别优选 30-50%。

[0023] 存在于本发明的泥釉中的二氧化锆粉末的 BET 表面积优选为 60±15 平方米 / 克。

[0024] 此外,有利地,二氧化锆粉末的颗粒仅具有少量孔隙或完全没有孔隙。

[0025] 存在于本发明的泥釉中的氧化铝粉末的平均颗粒直径大于 300 纳米。平均直径的上限优选小于 20 微米,特别优选小于 5 微米。

[0026] 有利地,氧化铝以未聚集或仅轻微聚集颗粒形式存在。对于本发明目的,轻微聚集是指个别颗粒一起生长,但主要部分以单个未聚集的颗粒形式存在。

[0027] 存在于本发明的泥釉中的氧化铝粉末的 BET 表面积优选为 0.1-15 平方米 / 克。

[0028] 此外,已发现氧化铝具有至少 95% 的 α -氧化铝含量是有利的。

[0029] 本发明的泥釉中的液相可以是水、一种或多种有机溶剂或水与有机溶剂的单相混合物。该液相有利地完全由水或主要由水组成。

[0030] 此处,术语“主要”是指本发明的泥釉还可以另含有以泥釉计最高 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面改性添加剂。

[0031] 对于本发明目的,“表面改性”是指存在于二氧化锆粉末表面上的至少一部分羟基与表面改性剂反应而形成化学键。此化学键优选为表面改性剂和颗粒之间的共价、离子或配位键,但也可作为氢键。

[0032] 对于本发明目的,“配位键”是指形成络合物。因此,例如,在改性剂的官能团和颗粒之间进行 Brønsted 或 Lewis 型的酸 / 碱反应、络合物形成或酯化反应。

[0033] 该官能团优选羧酸基、酰氯基、酯基、腈基或异腈基、OH 基、SH 基、环氧基、酞基、酰胺基、一级、二级或三级胺基、Si-OH 基、可水解的硅烷基团或 C-H 酸基 (如在 β -二羰基化合物中)。所述表面改性剂也可包含超过一个这样的官能团,例如在甜菜碱、氨基酸、EDTA 中的情况。

[0034] 特别有利地,3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 (AEMO)、多元羧酸的铵盐 (如, Dolapix CE64, 购自 Zschimmer&Schwarz) 和 / 或四烷基氢氧化铵 (如, 四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵) 用于二氧化锆粉末的表面改性。

[0035] 本发明还提供制造本发明的泥釉的方法,其中

[0036] a) 将二氧化锆含量为 30-75 重量%,且任选地含有最多 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面活性添加剂,且其中的颗粒的平均直径小于 300 纳米的二氧化锆粉末的分散液

[0037] b) 在分散条件下,连续地或分批地添加至

[0038] c) 氧化铝含量为 70-90 重量%,且任选地含有最多 10 重量%的 pH 调节添加剂和 / 或表面活性添加剂,且平均颗粒直径大于 300 纳米的氧化铝粉末的分散液中,

[0039] d) 其中,选择氧化铝和含二氧化锆的量,使二氧化锆与氧化铝的比例为 2 : 98-20 : 80,并且

[0040] e) 以泥釉总量计, 固体含量 (氧化铝和二氧化锆总和) 是 50-85 重量%。

[0041] 作为二氧化锆粉末, 优选使用由火焰热解法制得的粉末。为了本发明的目的, 术语“火焰热解”是指粉末由火焰水解反应或火焰氧化得到。火焰水解是, 例如, 在氢 / 氧火焰中由四氯化锆的燃烧作用而形成二氧化锆。火焰氧化是, 例如, 在氢 / 氧火焰中由有机二氧化锆的燃烧而形成二氧化锆。

[0042] 例如, 优选使用具有下列特性的锆混合氧化物粉末:

[0043] - 平均初级颗粒直径: < 20 纳米, 优选 10-16 纳米, 特别优选 12-14 纳米;

[0044] - 聚集体参数:

[0045] • 平均面积: < 10,000 平方纳米, 优选 5000-8000 平方纳米,

[0046] • 平均圆当量直径: < 100 纳米, 优选 50-90 纳米,

[0047] • 平均聚集体圆周: < 700 纳米, 优选 450-600 纳米,

[0048] • 平均最大聚集体直径: < 150 纳米, 特别优选 100-150 纳米,

[0049] • 平均最小聚集体直径: < 100 纳米, 特别优选 60-90 纳米。

[0050] 这种粉末的制备在 2004 年 12 月 22 日提出的德国专利申请 102004061698.1 中描述。该专利申请的全部内容引入本专利申请中作为参考。

[0051] 制备本发明的泥釉所用的二氧化锆分散液须具有对于沉积、结块和稠化的良好稳定性。该分散液可通过用高能磨机分散该粉末而得到。以此方式制得的分散液在室温下, 在至少 1 个月, 通常至少 6 个月具有可倾倒性, 而不须事先再分散。此外, 在切剪速率在 1-1000/秒的范围内, 温度为 23°C 的条件下, 粘度低于 1000mPas, 特别优选低于 100mPas。该分散液优选具有颗粒尺寸的单模态分布。

[0052] 在该方法中, 预分散液被分成至少两个子流 (substream), 这些子流被置于压力至少 500 巴, 优选 500-1500 巴, 特别优选 2000-3000 巴的高能磨机中, 由喷嘴释压并得以在充满气体或液体的反应空间中彼此冲击而研磨, 之后, 任选地通过其它分散介质, 使分散液具有所需的含量。

[0053] 可以使用分散液实施此方法, 将已经过一次研磨的该分散液循环且再以高能磨机研磨 2 至 6 次。以此方法, 可得到具有较小颗粒尺寸和 / 或不同分布 (如, 单模态或二模态) 的分散液。此外, 优选地, 在高能磨机中, 在 2000-3000 巴压力下实施此方法。这种方式也可以得到具有较小颗粒尺寸和 / 或不同分布 (如, 单模态或二模态) 的分散液。

[0054] 该分散液的制备在 2004 年 12 月 22 日提出的德国专利 102004061697.3 中描述。该专利申请全部内容以参考的形式引入本文。

[0055] 本发明还提供一种成型体, 其包含氧化铝和二氧化锆, 且二氧化锆含量是 2-20 重量%, 其中该氧化锆

[0056] - 均匀地分布于成型体中,

[0057] - 在 X-射线衍射图样中, 显现四方晶和单斜晶粒 (crystallites), 四方晶相的比例为 20-70%, 并且

[0058] - 单斜晶粒的尺寸为 20-40 纳米,

[0059] - 四方晶粒的尺寸为 30-50 纳米。

[0060] 优选地, 本发明的成型体没有 < 10 微米的微孔。

[0061] 本发明还提出制造本发明的成型体的方法, 其中

[0062] - 首先在模具中浇铸本发明的泥釉并干燥而制得生坯体,并

[0063] - 在从模具移出后,将所述生坯体在 1300℃ -1700℃温度下,在气体环境中或在减压 (reduced pressure) 下煅烧。

[0064] 本发明还提供本发明的泥釉用于制造工具、建材和骨植入物的用途。

[0065] 实施例

[0066] 分析:由动态光散射测定中值。所用仪器:Horiba LB-500。分散液的粘度由 Brookfield 旋转粘度计在 23℃下与切剪速率相关地测定。BET 表面积根据 DIN 66131 测定。

[0067] 氧化铝:

[0068] 粉末:所用的氧化铝粉末是 CT 3000 SG,购自 Almatix GmbH。此材料具有单模态颗粒尺寸分布,其 d_{50} 为 0.8 微米。BET 表面积为 7.5 平方米 / 克。

[0069] 分散液 1(D1):在 690 克水、18 克 OptapixAC95、18 克 DolapixCE64 和 1.2 克 Contraspum 存在时,将 3000 克氧化铝粉末在搅拌的球磨机(载量:5000 克,研磨介质由氧化铝组成)中研磨 3 小时。此分散液的组成示于表 1 中。将此泥釉于使用前通过 125 微米筛网。

[0070] 二氧化锆

[0071] 粉末:包含辛酸锆(相当于 24.4 重量%的 ZrO_2)和 0.3 重量% HfO_2 、39.6 重量%的辛酸、3.5 重量%的 2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇和 32.2 重量%的石油溶剂的溶液,和包含正丙氧化锆(相当于 27.8 重量%的 ZrO_2)和 0.5 重量%的 HfO_2 、30.5 重量%的正丙醇和 41.2 重量%的四正丙氧化物的溶液以 90 : 10 的比例在 50℃下混合。用直径 0.8 毫米的喷嘴,使 1500 克 / 小时所得的均匀溶液在 5 标准立方米 / 小时的空气中雾化。所得气溶胶送至由氢气(5.0 标准立方米 / 小时)和一次空气(10 标准立方米 / 小时)制得的火焰中,并燃烧进入反应空间中。

[0072] 此外,将 20 标准立方米 / 小时(次级)空气引至反应空间中。随后,热气体和固体产物在冷却区中冷却。所得粉末沉积于过滤器中。

[0073] 所得的二氧化锆粉末具有下列物化性质: ZrO_2 含量:98.72 重量%, HfO_2 含量:1.28 重量%;BET 表面积:63 平方米 / 克;单斜 / 四方相之比(XRD):64/36;振实密度:95 克 / 升;干燥失重:1.03 重量%;烧失量:2.08 重量%;pH:5.32。

[0074] 分散液 2(D2):将 42.14 公斤去离子水和 1.75 公斤 Dolapix CE64(Zschimmer&Schwartz)置于批次槽中,然后用 Ystral Conti-TDS 3 抽吸管(定子缝隙:4 毫米环和 1 毫米环,转子 / 定子间隔:约 1 毫米)在剪切条件下添加 43.9 公斤前述制得的二氧化锆粉末。完成吸入操作的后,关闭抽气口并持续于 3000rpm 剪切 10 分钟。在压力为 2500 巴时,使用直径 0.3 毫米的钻石喷嘴,将预分散液五次通过 SuginoUltimaizer HJP-25050 高能磨机。以此方式得到的分散液的二氧化锆含量是 50 重量%,中值是 112 纳米,在 100 / 秒和 23℃条件下的粘度是 27mPas。对于沉积、结块和稠化具有至少 6 个月的稳定性。

[0075] 泥釉 S1(比较实施例):氧化铝分散液 D1 作为比较实施例。其组成示于表 1。

[0076] 泥釉 S2(根据本发明):在立式搅拌器的辅助下,将二氧化锆分散液(D II)引入氧化铝分散液(DI)中。其组成示于表 1。

[0077] 表 1 :泥釉组成

[0078]

	S1 的量 (质量%)	S2 的量 (质量%)
氧化铝 ^{a)}	100	89.6
水	23	23
氧化锆分散液 D2	—	10.3
Optapix AC 95 ^{b)}	0.6	0.6
Dolapix CE 64 ^{c)}	0.6	0.6
Contraspum	0.04	0.04

[0079] a) CT 3000 SG, Alcoa ;b)、c) :Zschimmer&Schwarz ;

[0080] 测试试样的制备

[0081] 通过固体浇铸来制备试样,即泥釉倒在硬石膏模具中形成坯体,即硬石膏从泥釉中吸水并使其凝固。以此方式,整个模具被一点一点地填充;连续引入其它泥釉,形成最终测试试样。此测试试样在电热实验室马弗灶中烧制。根据表 2 中的值设定烧成曲线。

[0082] 表 2 :烧成曲线

[0083]

(Ramp) [瓦小时]	目标温度 [°C]	停留时间 [小时]
100	400	
300	1600	2
300	RT	

[0084] 测试步骤

[0085] 经烧结的试样被切成尺寸 6×8×55 毫米并于检测前研磨。使用 EN 843-1 作为规范来测定这些值,标准尺寸是 3×4×50 毫米。将试样抛光至细度为 20 微米,随后在边缘进行切边。

[0086] 用 TIRA Test 2850 通用测试机,在 4 点弯曲试验中测定试样的强度;较小的接触间隔是 40 毫米,较大的接触间隔是 20 毫米。

[0087] 孔隙率和总密度的测定根据浮力法进行。

[0088] Vickers 硬度用购自 Zwick Prüftechnik GmbH 的仪器在抛光的区域上测定。此测定的载重是 0.5 公斤,所以硬度以 HV_{0.5} 表示。为了制备抛光的区域,将试样埋在环氧树脂中,并将表面抛光至细度为 1 微米。

[0089] 使用 Jeol 6460F 仪器进行扫描电子显微研究,元素分析使用 R ō ntec 的 EDX 仪器进行。为制备样品,将碳气相沉积在抛光的区域上。

[0090] 移除环绕所制备的抛光区域的环氧树脂,并将该陶瓷试样在 1500℃下老化 1 小时。这使得晶粒边界环绕着颗粒,并且在扫描电子显微镜下,微结构的各组份非常容易看见。

[0091] 结果

[0092] 强度检测 :发现二氧化锆分散液提高了 Al_2O_3 陶瓷的强度。

[0093] 孔隙率和总密度 :二泥釉 S1 和 S2 的孔隙率值低于 1.5%,因此材料可描述为“致密”。绝对值 < 1.5% 代表孔隙率在测定方法的测定限内。

[0094] 添加分散液 D2 导致总密度提高。泥釉 S1 的总密度约 3.9,泥釉 S2 的总密度约 4.0 克 / 立方公分。

[0095] 硬度的测定和 Vickers 压痕的评估 :检测的试样的硬度非常高,其平均值在 17 至 19GPa 的范围内。此外,相对于泥釉 S1,添加纳米尺寸二氧化锆颗粒 (泥釉 S2) 导致绝对硬度提高,并且变化范围略为降低。微尺寸二氧化锆颗粒未见此效应。此处添加微尺寸二氧化锆颗粒导致总微结构的硬度降低。

[0096] 自泥釉 S1 得到的成形体的裂纹明显比自泥釉 S2 得到的成形体长得多。

[0097] 微结构的检测 :透射电子显微镜显示自泥釉 S2 得到的成形体的烧结非常致密。此外,没有看到大孔隙。另一方面,自泥釉 S1 得到的成形体在 < 10 微米的范围内具明显孔隙率。二氧化锆颗粒非常均匀地分布于微结构中。它们主要位于氧化铝颗粒间的间隙中。该二氧化锆颗粒是单斜和四方晶系微晶。二氧化锆的定量相分析指出,自泥釉 S2 得到的成形体中的单斜 / 四方相之比基本上与在泥釉 S2 自身中相同。

[0098] 发现自泥釉 S2 得到的成形体中的氧化铝颗粒的尺寸明显比自泥釉 S1 得到的成形体中的小。根据本发明的泥釉 S2 中的纳米尺寸二氧化锆粉末作为氧化铝颗粒的生长抑制剂。该效应与所发现的性质非常有关,即,在 Vickers 硬度的显微图中,较高强度结合较高硬度及较小裂纹。插入的二氧化锆颗粒也导致微结构的应力,因此微结构中的裂纹不易传播。这又改善了强度和硬度。