



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105669235 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201610102188. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 21

C04B 38/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/624(2006. 01)

61/290, 693 2009. 12. 29 US

C04B 35/48(2006. 01)

61/292, 220 2010. 01. 05 US

(62) 分案原申请数据

201080060035. 4 2010. 12. 21

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 詹姆斯·P·马瑟斯

凯瑟琳·M·洪帕尔

布兰特·U·科尔布

马克·J·亨德里克森

迈尔斯·L·布罗斯特伦

霍尔格·豪普特曼

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 吴润芝 郭国清

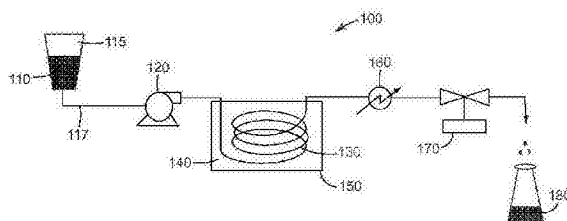
权利要求书1页 说明书24页 附图10页

(54) 发明名称

掺杂钇和镧的基于氧化锆的材料

(57) 摘要

本发明涉及掺杂钇和镧的基于氧化锆的材料。具体地,本文描述了包含基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体和作为烧结体的制备过程中的中间体的部分烧结体。所述基于氧化锆的陶瓷材料掺杂有镧和钇。所述基于氧化锆的陶瓷材料的晶粒度可通过添加镧进行控制。所述基于氧化锆的陶瓷材料的结晶相可通过添加钇来影响。



1. 一种制造包括基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体的方法,所述方法包括:

提供基于氧化锆的溶胶,其包含基于氧化锆的粒子,所述基于氧化锆的粒子为晶体且平均粒度不大于100纳米,所述基于氧化锆的粒子是掺杂有钇和镧的氧化锆,所述基于氧化锆的粒子包括:

a)按所述基于氧化锆的粒子中的无机氧化物的总摩尔量计在94.5至98.0摩尔%范围内的锆氧化物;

b)按所述基于氧化锆的粒子中的无机氧化物的总摩尔量计在1.5至2.5摩尔%范围内的钇氧化物;以及

c)按所述基于氧化锆的粒子中的无机氧化物的总摩尔量计在0.5至3.0摩尔%范围内的镧氧化物;

形成基于氧化锆的生坯,其中所述形成包括浓缩基于氧化锆的溶胶以形成,和其中按所述生坯的总体积计,所述生坯包含至少25体积%的无机氧化物;以及

加热所述基于氧化锆的生坯,以烧结所述基于氧化锆的粒子,并且形成所述基于氧化锆的陶瓷材料,其中所述基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度不大于200纳米,并且其中所述烧结体的密度为理论密度的至少99.5%,并且其中所述烧结体的x射线衍射扫描的所有衍射峰都归属于立方氧化锆、四方氧化锆、单斜氧化锆和镧锆酸盐。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烧结体的x射线衍射扫描的所有衍射峰都归属于立方氧化锆、四方氧化锆和单斜氧化锆。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中加热所述基于氧化锆的生坯以烧结所述基于氧化锆的粒子并且形成所述基于氧化锆的陶瓷材料包括:

由所述基于氧化锆的生坯制备部分烧结体,其中所述部分烧结体包括25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙;以及

加热所述部分烧结体以形成包括大于75体积%无机氧化物和少于25体积%的空隙的烧结体。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述部分烧结体包括0至小于5体积%的有机材料、水或其组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中使用水热反应器使用包含溶于水中或溶于水与其它水溶性或水可混溶材料的混合物中的锆盐、钇盐和镧盐的原料形成所述基于氧化锆的溶胶。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中原料包含乙酸锆、乙酸钇和乙酸镧。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中浓缩所述基于氧化锆的溶胶包括渗透浇注。

8. 根据权利要求1所述的方法制备的烧结体。

9. 根据权利要求8所述的烧结体,其中所述烧结体的密度为理论密度的至少99.8%。

10. 根据权利要求8所述的烧结体,其中平均晶粒度小于或等于100纳米。

掺杂钇和镧的基于氧化锆的材料

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2010/061489,国际申请日为2010年12月21日,进入中国国家阶段的申请号为201080060035.4,发明名称为“掺杂钇和镧的基于氧化锆的材料”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明描述了掺杂钇和镧二者的基于氧化锆的材料。

背景技术

[0003] 由各种金属氧化物制备的陶瓷材料已经应用于各种应用中。这些陶瓷材料可通过首先形成包含金属氧化物粒子的生坯来制备。随后将生坯烧结以将所述粒子结成致密体并实现所需的最终性质。

[0004] 许多陶瓷材料是基于铝或基于硅的。也已制备一些基于氧化锆的陶瓷。与其它陶瓷材料相比,基于氧化锆的陶瓷可具有改进的机械强度,这与当裂纹扩张到陶瓷材料中时可被触发的相变机理相关。更具体地说,四方晶相氧化锆可在这种条件下转化为单斜晶相氧化锆。单斜晶相的形成趋于抑制裂纹在整个陶瓷材料中的扩张。

发明内容

[0005] 本文描述了包含氧化锆、钇和镧的基于氧化锆的材料。这些材料通常呈粒子、生坯、部分烧结体或烧结体的形式。平均晶粒度小于或等于200纳米的烧结体可用于多种应用中,诸如那些期望具有韧性和光学半透明的应用中。本发明也描述了制造烧结体的方法。

[0006] 在第一方面,提供了一种烧结体。烧结体包含基于氧化锆的陶瓷材料,按所述基于氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计,所述陶瓷材料包含92.5至98.0摩尔%的锆氧化物,1.5至2.5摩尔%的钇氧化物以及0.5至5.0摩尔%的镧氧化物。基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度小于或等于200纳米。

[0007] 在第二方面,提供了一种制造包括基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体的方法。所述方法包括提供基于氧化锆的溶胶,其包含基于氧化锆的粒子,所述基于氧化锆的粒子为晶体且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物和至少0.5摩尔%的镧氧化物。所述方法还包括:由基于氧化锆的溶胶形成基于氧化锆的生坯,使得所述生坯包含按生坯的总体积计至少25体积%的无机氧化物。所述方法还包括加热基于氧化锆的生坯,以烧结所述基于氧化锆的粒子,并且形成基于氧化锆的陶瓷材料。基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度不大于200纳米。

[0008] 在第三方面,提供了一种部分烧结体。部分烧结体包括通过部分烧结基于氧化锆的粒子而形成的产品。所述基于氧化锆的粒子为晶体且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物和至少0.5摩尔%的镧氧化物。按部分烧结体的总体积计,所

述部分烧结体包含25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙。

[0009] 上述发明内容并非旨在描述本发明的每一实施例或每一实施方式。以下描述更具体地例示了示例性实施例和实施方式。在整个说明的若干部分中,通过实例列表提供指导,这些实例可以各种组合使用。在每种情况下,除非另外说明,否则列举的列表仅用作代表性的组并且不应被解释为排它性的列表。

附图说明

[0010] 图1是烧结的基于氧化锆的材料的离子铣削横截面的场发射扫描显微图。通过将可以商品名LAVA自3M ESPE(美国明尼苏达州圣保罗市)商购获得的部分烧结的氧化锆块进一步烧结来制备所述材料。在显微图中所示的孔(即,空隙)是圆形的。

[0011] 图2a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例13的烧结体。图2b示出了在入射光下以50倍放大率观察到的比较例5的烧结体。

[0012] 图3是实例13的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0013] 图4是实例13的烧结体的离子铣削横截面的场发射扫描显微图。

[0014] 图5a示出了实例13的烧结体,图5b示出了实例14a的烧结体,并且图5c示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例14b的烧结体。

[0015] 图6a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例15a的烧结体。图6b是实例15a的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0016] 图7a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例15b的烧结体。图7b是实例15b的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0017] 图8a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例15c的烧结体。图8b是实例15c的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0018] 图9a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例15d的烧结体。图9b是实例15d的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0019] 图10a示出了在入射光下以50倍放大率观察到的实例15e的烧结体。图10b是实例15e的烧结体的断裂表面的场发射扫描显微图。

[0020] 图11是可用于制备所述基于氧化锆的示例性连续式水热反应器系统的示意图。

具体实施方式

[0021] 本文描述了包含基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体以及生坯和作为烧结体的制备过程中的中间体的部分烧结体。烧结体中的基于氧化锆的陶瓷材料包含锆、钇和镧。基于氧化锆的陶瓷材料的晶粒度可通过添加镧进行控制。基于氧化锆的陶瓷材料的结晶相可通过添加钇来影响。本发明也描述了制造烧结体的方法。

[0022] 如本文所用,术语“一”、“一个”和“该”与“至少一种”可互换使用,是指一种或多种被描述的要素。

[0023] 如本文所用,术语“氧化锆”指各种化学计量式的锆氧化物。最典型的化学计量式是 ZrO_2 ,其通常被称作氧化锆或二氧化锆。

[0024] 如本文所用,术语“基于氧化锆”指材料主要是氧化锆。例如,粒子或陶瓷材料的至少70摩尔%、至少80摩尔%、至少90摩尔%、或至少92.5摩尔%是氧化锆。氧化锆通常掺杂

有诸如例如钇和镧等其它无机材料。这些其它无机材料通常以无机氧化物的形式存在。在粒子或陶瓷材料的表面可吸附各种有机分子。

[0025] 如本文所用,术语“无机氧化物”包括(但不限于)各种无机元素的氧化物,诸如例如锆氧化物、钇氧化物和镧氧化物。

[0026] 如本文所用,术语“半透明”指当材料被压碎和筛分成150至300微米范围内的粒度时和当在入射光下以50倍放大率观察时,所述材料至少部分地对可见波长的光透明。

[0027] 如本文所用,术语“在范围内”包括所述范围的端值以及所述端值之间的所有数值。例如,在1至10范围内包括数值1、10以及1与10之间的所有数值。

[0028] 如本文所用,术语“水热”是指把水性介质加热到水性介质标准沸点以上温度的方法,加热时的压力等于或大于防止水性介质沸腾所需的压力。

[0029] 提供包括基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体。如本文所用,术语“烧结体”是指具有大于75体积%的无机氧化物和少于25体积%的空隙的陶瓷材料。基于氧化锆的陶瓷材料通过烧结平均直径不大于100纳米的基于氧化锆的粒子来制备。基于氧化锆的粒子是晶体并包括掺杂有钇和镧二者的氧化锆。也就是说,基于氧化锆的粒子包含锆氧化物、钇氧化物和镧氧化物。

[0030] 基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度通常小于或等于200纳米。通过使用基于氧化锆的粒子制备纳米粒度范围内的烧结体以及通过将镧添加到这些粒子中而获得小的晶粒度。晶粒度通常小于或等于175纳米、小于或等于150纳米、或小于或等于125纳米。小的晶粒度可有利地产生可为半透明的烧结体。在烧结体的半透明度理想的应用中,平均晶粒度通常小于或等于100纳米、小于或等于90纳米、小于或等于80纳米、小于或等于70纳米、小于或等于60纳米、或者小于或等于50纳米。

[0031] 在基于氧化锆的陶瓷材料中,至少92.5摩尔%的无机氧化物是氧化锆。通常,在基于氧化锆的陶瓷材料中,至少93摩尔%、至少93.5摩尔%、至少94摩尔%、至少94.5摩尔%、至少95摩尔%、至少95.5摩尔%、至少96摩尔%的无机氧化物是氧化锆。氧化锆的量可高达98摩尔%、高达97.5摩尔%、高达97摩尔%或高达96.5摩尔%。例如,氧化锆的量可以在92.5至98摩尔%的范围内,在93至98摩尔%的范围内,在94至98摩尔%的范围内,在95至98摩尔%的范围内,在93至97摩尔%的范围内,在93至96摩尔%的范围内、或者在93至95摩尔%的范围内。

[0032] 在基于氧化锆的陶瓷材料中,氧化锆是晶体。晶体材料通常是立方晶体、四方晶体或单斜晶体。因为立方晶相和四方晶相利用x射线衍射技术难以区分,所以这两个晶相通常为了定量的目的组合在一起,并称作立方/四方晶相。术语“立方/四方晶相”或“C/T”在指代立方结晶相加上四方结晶相时可互换使用。例如,通过测量针对每个晶相的x射线衍射波峰的波峰面积和利用公式(I)可确定立方/四方晶相的百分比。

[0033] $\%C/T = 100(C/T) \div (C/T + M)$ (I)

[0034] 在公式(I)中,C/T是指针对立方/四方晶相的衍射波峰的波峰面积,M是指针对单斜晶相的衍射波峰的波峰面积,并且% C/T是指立方/四方结晶相的重量%。以下将在实例部分中更充分地描述x射线衍射测量的细节。

[0035] 通常需要大百分比的四方晶相(例如,立方/四方晶相)。以四方晶相存在的基于氧化锆的陶瓷材料在断裂时可发生相变增韧。也就是说,在断裂区域中,一部分四方晶相材料

可转化为单斜晶相材料。单斜晶相材料趋向于比四方晶相材料占据更大的空间。这种转化趋向于抑制断裂的扩张。

[0036] 在许多实施例中,初始制备的烧结体中的至少80%的基于氧化锆的陶瓷材料以立方/四方结晶相的形式存在。也就是说,初始制备时,至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、至少98%、至少99%、或至少99.5%的基于氧化锆的陶瓷材料以立方/四方结晶相的形式存在。其余的基于氧化锆的陶瓷材料通常以单斜结晶相的形式存在。以单斜晶相的量说明,在初始制备的基于氧化锆的陶瓷材料中的少于20%的氧化锆以单斜晶相的形式存在。

[0037] 初始制备的烧结体中的基于氧化锆的陶瓷材料通常有80至100%的立方/四方晶相和0至20%的单斜晶相、85至100%的立方/四方晶相和0至15%的单斜晶相、90至100%的立方/四方晶相和0至10%的单斜晶相、或者95至100%的立方/四方晶相和0至5%的单斜晶相。

[0038] 当基于氧化锆的陶瓷材料被压碎时,单斜结晶相的量趋向于增加。例如,单斜晶相的量可增加至高达25%或更多。换句话说,立方/四方结晶相的量可至多减少25%或更多。例如,立方/四方结晶相的减少可高达20%、高达15%、高达10%。在某些情况下,所述减少不大于10%。例如,所述减少可高达8%、高达6%或高达5%。立方/四方结晶相的减少可例如在1至10%的范围内、2至10%的范围内、4至10%的范围内、或6至10%的范围内。在用大于1摩尔%的钇氧化物制备基于氧化锆的陶瓷材料的情况下,可形成分离相的钇锆酸盐晶相。

[0039] 在压碎之后,烧结体中的基于氧化锆的陶瓷材料通常有70至99%的立方/四方晶相和1至30%的单斜晶相、70至95%的立方/四方晶相和5至30%的单斜晶相、80至99%的立方/四方晶相和1至20%的单斜晶相、80至95%的立方/四方晶相和5至20%的单斜晶相、或者90至99%的立方/四方晶相和1至10%的单斜晶相。

[0040] 按基于氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计,所述基于氧化锆的陶瓷材料通常包括的钇氧化物的量在1.5至2.5摩尔%范围内。钇氧化物趋向于提高亚稳定四方晶相的稳定性。如果在初始制备的烧结体的基于氧化锆的陶瓷材料中包括少于1.5摩尔%的钇氧化物,则在烧结体从烧结温度冷却到室温的过程中,趋向于形成更大的量的单斜晶相。关于从四方晶相转化为单斜晶相的体积膨胀导致的应力在冷却时可自发地使烧结体断裂。最终的结果可为断裂的烧结体。然而,如果在初始制备的烧结体的基于氧化锆的陶瓷材料中包括大于2.5摩尔%的钇氧化物,则四方晶相也可足够稳定使得所得的烧结体当在形成之后(即,在烧结并冷却到室温之后)受到应力时通常不能发生相变增韧。也就是说,更大的量的钇氧化物趋向于使四方晶相稳定化至当基于氧化锆的陶瓷材料在使用过程中断裂时可形成很少或不形成单斜晶相的程度。在基于氧化锆的陶瓷材料中需要的钇氧化物的确切的量取决于晶粒度。较小的晶粒度趋向于有助于四方晶相的稳定。因此,当晶粒度变得更小时,将需要更少的钇氧化物来实现四方晶相稳定的最佳水平。

[0041] 按氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的陶瓷材料通常包括至少1.5摩尔%、至少1.6摩尔%、至少1.7摩尔%、至少1.8摩尔%、至少1.9摩尔%、或至少2.0摩尔%的钇氧化物。钇氧化物的量通常高达2.5摩尔%、高达2.4摩尔%、高达2.3摩尔%或高达2.1摩尔%。例如,钇氧化物的量可以在1.5至2.5摩尔%的范围内,在1.5至2.4

摩尔%的范围内,在1.5至2.3摩尔%的范围内,在1.5至2.2摩尔%的范围内,在1.5至2.1摩尔%的范围内,在1.5至2.0摩尔%的范围内,在1.6至2.5摩尔%的范围内,在1.7至2.5摩尔%的范围内,在1.8至2.5摩尔%的范围内,在1.9至2.5摩尔%的范围内,或者在2.0至2.5摩尔%的范围内。利用x射线衍射方法通常不能检测到分离的含钇晶相。

[0042] 按基于氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计,所述基于氧化锆的陶瓷材料通常包括的镧氧化物的量在0.5至5摩尔%范围内。镧氧化物趋向于影响基于氧化锆的陶瓷材料的晶粒度。如果存在少于0.5摩尔%的镧氧化物,则晶粒度趋向于大于200纳米。大于200纳米的晶粒度趋向于获得不透明度增加的基于氧化锆的陶瓷材料。更小的晶粒度趋向于获得更大的半透明度或更小不透明度的基于氧化锆的陶瓷材料。然而,如果镧氧化物增加至大于5摩尔%的量,则通常半透明度不会有进一步的视觉改善。

[0043] 按基于氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计,所述镧氧化物的量通常为至少0.5摩尔%、至少0.75摩尔%、至少1.0摩尔%、至少1.25摩尔%、至少1.5摩尔%、至少1.75摩尔%、至少2摩尔%、至少2.25摩尔%、至少2.5摩尔%、至少2.75摩尔%、或至少3摩尔%。所述量可高达5.0摩尔%、高达4.75摩尔%、高达4.5摩尔%、高达4.25摩尔%、高达4.0摩尔%、高达3.75摩尔%、或高达3.5摩尔%。镧氧化物可以在0.5至5.0摩尔%的范围内,在1.0至5.0摩尔%的范围内,在1.5至5.0摩尔%的范围内,在2.0至5.0摩尔%的范围内,在2.5至5.0摩尔%的范围内,在0.5至4.5摩尔%的范围内,在0.5至4.0摩尔%的范围内,在0.5至3.5摩尔%的范围内、或在0.5至3.0摩尔%的范围内存在。当镧的浓度低于1摩尔%时,利用x射线衍射方法在烧结体中通常不能检测到分离的镧晶相。然而,如果在烧结体中镧的浓度大于1摩尔%时,则通常可检测到分离的含镧晶相。

[0044] 按无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的陶瓷材料通常包含92.5至98.0摩尔%的锆氧化物,1.5至2.5摩尔%的钇氧化物以及0.5至5.0摩尔%的镧氧化物。例如,基于氧化锆的陶瓷材料可包含94至98摩尔%的锆氧化物、1.5至2.5摩尔%的钇氧化物、以及0.5至4.5摩尔%的镧氧化物。在另一实例中,基于氧化锆的陶瓷材料可包含94至98摩尔%的锆氧化物、1.5至2.5摩尔%的钇氧化物、以及0.5至3.5摩尔%的镧氧化物。在再一实例中,基于氧化锆的陶瓷材料可包含94.5至97.5摩尔%的锆氧化物、1.5至2.5摩尔%的钇氧化物、以及1.0至3.0摩尔%的镧氧化物。在再一实例中,基于氧化锆的陶瓷材料可包含94.7至97.1摩尔%的锆氧化物、1.9至2.3摩尔%的钇氧化物、以及1.0至3.0摩尔%的镧氧化物。

[0045] 烧结体具有相对少的孔。例如,通过在陶瓷材料中集中离子铣削一个深沟并利用场发射扫描电子显微镜法观察所述深沟,可检测到烧结体中的孔。将在实例部分中进一步描述该方法。孔的平均尺寸可由它们的平均直径计算得到。存在于烧结体中的孔趋向于具有不大于100纳米的平均孔径(即,平均直径)。例如,平均孔径可不大于80纳米、不大于60纳米、不大于50纳米或不大于40纳米。在一些烧结体中,平均孔径在10至100纳米的范围内、在20至100纳米的范围内、在10至80纳米的范围内、在20至80纳米的范围内、在10至60纳米的范围内、在20至60纳米的范围内、在25至75纳米的范围内、或者在25至50纳米的范围内。

[0046] 按烧结体的总体积计,烧结体包含大于75体积%的无机氧化物和少于25体积%的空隙(即,孔)。在一些实例中,烧结体包含大于80体积%的无机氧化物和少于20体积%的空隙,大于90体积%的无机氧化物和少于10体积%的空隙,大于95体积%的无机氧化物和少于5体积%的空隙,大于98体积%的无机氧化物和少于2体积%的空隙或者大于99体积%的

无机氧化物和少于1体积%的空隙。

[0047] 如果烧结体没有孔(即,空隙),则认为该材料具有最大可能密度。这种最大可能密度被称作“理论密度”。如果在烧结体中存在孔,则其密度小于理论密度。可根据烧结体的横截面的电子显微图确定理论密度的百分比。可计算电子显微图中的烧结体的孔的面积百分比。换句话说,可通过自100%减去空隙的百分比计算得到理论密度的百分比。也就是说,如果烧结体的电子显微图有2%的面积是孔,则烧结体的密度被认为等于理论密度的98%。在实例部分中进一步描述该方法。

[0048] 随着密度接近理论密度,基于氧化锆的烧结体的半透明度趋于增大。在许多实施例中,烧结体的密度为理论密度的至少99%。例如,所述密度可为理论密度的至少99.2%、至少99.5%、至少99.6%、至少99.7%、至少99.8%、至少99.9%、或者至少99.95%。在一些烧结体中,不会检测到孔。密度为理论密度的至少99%的烧结体通常对于人眼呈现为半透明的。如果孔较大,则与具有较高孔隙度的材料相比,具有低孔隙度的材料显得更不透明。也就是说,如果对于较低密度材料的平均孔径较小,则密度为理论值的99%的烧结体可看起来比密度为理论值的99.5%的烧结体更加半透明。

[0049] 提供一种制造包括基于氧化锆的陶瓷材料的烧结体的方法。所述方法包括提供包含基于氧化锆的粒子的基于氧化锆的溶胶。这些粒子是晶体且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物和至少0.5摩尔%的镧氧化物。所述方法还包括:由基于氧化锆的溶胶形成基于氧化锆的生坯,使得所述生坯包含按生坯的总体积计至少25体积%的无机氧化物。所述方法还包括加热基于氧化锆的生坯以烧结所述基于氧化锆的粒子,并且形成基于氧化锆的陶瓷材料。基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度不大于200纳米。

[0050] 任何已知的方法可用于提供包含平均粒度不大于100纳米的基于氧化锆的粒子的基于氧化锆的溶胶。在许多实施例中,使用水热方法从在水性介质中包含溶解的锆盐、溶解的钇盐和溶解的镧盐的原料中提供这种溶胶。可使用水热技术制备结晶和非缔合的基于氧化锆的粒子。如本文所用,术语“非缔合”指没有或基本上没有聚集和/或附聚的粒子。

[0051] 原料中锆盐、钇盐和镧盐溶解在水中或水与其它水溶性或可混溶材料中。通常选择在后续处理步骤中可被去除并且非腐蚀性的溶解性盐。溶解性盐通常为羧酸盐。虽然可使用任何羧酸根阴离子,但是羧酸根阴离子通常具有不大于4个碳原子,诸如例如,甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根或者它们的组合。溶解性盐通常为乙酸盐。原料还可包括羧酸根阴离子的对应羧酸。例如,由乙酸盐制备的原料通常包含乙酸。

[0052] 在原料中的至少大部分的溶解性盐通常为羧酸盐而非卤化物盐、含氧卤化物盐、硝酸盐或含氧硝酸盐。原料中的卤化物和硝酸根阴离子往往导致形成的基于氧化锆的粒子主要是单斜晶相而不是更可取的四方或立方晶相。此外,与卤化物和硝酸盐相比,羧酸盐和/或其酸与有机基质材料往往更相容。

[0053] 在许多实施例中,溶解性锆盐是锆的乙酸盐。乙酸锆可通过诸如 $ZrO_{((4-n)/2)}^{n+}(CH_3COO^-)_n$ 的化学式表示,其中n在1至2的范围内。根据例如原料的pH值,锆离子可以多种结构存在。制造乙酸锆的方法在例如W.B.Blumenthal的“The Chemical Behavior of Zirconium(锆的化学作用)”第311-338页(D.Van Nostrand公司,美国新泽西州普林斯顿

市,1958年)中有所描述。合适的乙酸锆水溶液例如可商购自Magnesium Elektron, Inc. (Flemington, NJ),按溶液的总重量计,其包含最多17重量%的锆、最多18重量%的锆、最多20重量%的锆、最多22重量%、最多24重量%、最多26重量%、或最多28重量%的锆。

[0054] 类似地,溶解性钇盐可为乙酸钇,并且溶解性镧盐可为乙酸镧。这些盐可从多个制造商商购获得。因为钇盐和镧盐的使用浓度大大低于锆盐,所以可选择除羧酸盐(例如,乙酸盐)之外的其它盐。例如,钇盐和镧盐之一或二者可为硝酸盐。

[0055] 溶解于原料中的各种盐的量可基于针对原料选择的固体的总百分比而容易地确定。可计算各种盐的相对量,以提供选定百分比的固体和制备包含至少92.5摩尔%锆氧化物(ZrO_2)、至少1.5摩尔%钇氧化物(Y_2O_3)和至少0.5摩尔%镧氧化物(La_2O_3)的基于氧化锆的材料。每个摩尔百分比都按基于氧化锆的材料中的无机氧化物的总摩尔量计。

[0056] 通常,原料为溶液且不含分散或悬浮的固体。例如,晶种粒子通常不存在于原料中。原料通常包含大于5重量%的固体,并且这些固体通常是溶解的。如本文所用,“重量%的固体”是通过在120℃下干燥样品计算的,且指的是原料中不是水、不是水混溶性共溶剂或不是可在高达120℃温度下气化的别的化合物的那部分。重量%的固体等于

[0057] $100(\text{干重}) \div (\text{湿重})$ 。

[0058] 在该公式中,术语“湿重”指原料样品在干燥前的重量,术语“干重”指样品干燥(例如在120℃下干燥达至少30分钟)后的重量。

[0059] 在许多实施例中,原料包含大于5重量%、大于10重量%、大于12重量%或大于15重量%的固体。一些原料包含至多25重量%的固体或更多固体。例如,原料可包含高达24摩尔%、高达22摩尔%、高达20摩尔%或高达19摩尔%的固体。一些示例性原料包含的固体在10至25重量%、12至22重量%、14至20重量%或15至19重量%的范围内。

[0060] 当受到水热处理时,原料中的各种溶解性盐发生水解和缩合反应,以形成基于氧化锆的粒子。这些反应通常伴随酸副产物的释放。也就是说,副产物常常为一种或多种羧酸,其对应于原料中的锆羧酸盐加任何钇羧酸盐和镧羧酸盐。例如,如果所述盐是乙酸锆、乙酸钇和乙酸镧,则乙酸作为水热反应的副产物形成。

[0061] 可使用任何合适的水热反应器来制备基于氧化锆的粒子。所述反应器可为间歇式反应器或连续式反应器。与在间歇式水热反应器中相比,在连续式水热反应器中加热时间通常较短,且温度通常较高。水热处理的时间可根据反应器的类型、反应器的温度和原料的浓度而有所不同。反应器内的压力可以是自生的(即,水在反应器温度下的蒸汽压)、可以是液压的(即,由对抗约束抽吸流体而造成的压力),或者可由添加诸如氮或氩之类的惰性气体产生。合适的间歇式水热反应器例如可得自帕尔仪器公司(Parr Instruments Co.(美国伊利诺伊州莫林市))。在例如美国专利No. 5,453,262(Dawson等人)和No. 5,652,192(Matson等人);Adschiri等人的J. Am. Ceram. Soc. (75,1019-1022,1992年);以及Dawson的Ceramic Bulletin(陶瓷新闻快报)(67(10),1673-1678,1988年)中描述了一些合适的连续式水热反应器。

[0062] 如果将间歇式反应器用于形成基于氧化锆的粒子,则温度通常在160℃至275℃的范围内,在160℃至250℃的范围内,在170℃至250℃的范围内,在175℃至250℃的范围内,在200℃至250℃的范围内,在175℃至225℃的范围内,在180℃至220℃的范围内,在180℃至215℃的范围内,或者在190℃至210℃的范围内。通常在室温下将原料放入间歇式反应

器。将间歇式反应器内的原料加热至指定温度,并在该温度下保持至少30分钟、至少1小时、至少2小时、或至少4小时。可以保持所述温度长达24小时、长达20小时、长达16小时、或长达8小时。例如,所述温度的保持时间范围可为0.5至24小时、1至18小时、1至12小时、或1至8小时。可使用任意尺寸的间歇式反应器。例如,间歇式反应器的体积可以在数毫升至数升或更大的范围内。

[0063] 在许多实施例中,使原料穿过连续式水热反应器。如本文所用,关于水热反应器系统的术语“连续式”意指连续地引入原料,并且从受热区连续地移除流出物。原料的引入和流出物的移除通常发生在反应器的不同位置。连续的引入和移除可以是持续式的或脉冲式的。

[0064] 图11示意性地示出了一个示例性的连续式水热反应器系统100。原料110容纳在原料槽115内。原料槽与通往泵120的配管或管路117连接。类似的配管或管路可用于连接管状反应器系统的其它部件。配管或管路117可由任何合适的材料制成,例如金属、玻璃、陶瓷或聚合物。配管或管路117可以是例如在连续式水热反应器系统100的不受热且不处于高压的部分中的聚乙烯配管或聚丙烯配管。受热或处于压力下的任何配管通常由金属(例如不锈钢、碳钢、钛、镍等)制成,或者具有金属壳体。泵120用于将原料110引入管状反应器130中。也就是说,泵120连接至管状反应器130的入口。可以使用任何类型的能够抵抗管式反应器130内的压力而抽吸的泵120。所述泵可向管状反应器130内提供原料溶液的持续流或脉冲流。

[0065] 如本文所用,术语“管式反应器”是指加热的连续水热反应器系统的部分(即,加热区)。虽然图11中所示的管状反应器130为盘绕配管,但管状反应器可以呈任何合适的形状。管式反应器的形状通常基于管式反应器的所需长度和用于加热管式反应器的方法来选择。例如,管式反应器可是直的、U形的或盘管形的。管状反应器的内部部分可以是空的,或者可以包括挡板、球或其它已知的混合部件。

[0066] 如图11所示,将管状反应器130设置在加热介质容器150内的加热介质140中。加热介质140可以是例如能够被加热至金属盐的水解和缩合温度以上温度的油、沙子、盐等。合适的油包括,例如,植物油(例如花生油和低芥酸菜子油)。为防止油氧化或将油的氧化减至最小,一些植物油在加热时优选地保持在氮气下。其它合适的油包括聚二甲基硅氧烷,例如以商品名“DURATHERM S”商购自Duratherm扩展流体公司(Duratherm Extended Fluids(美国纽约路易斯顿))的那些。合适的盐包括例如硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钾或它们的混合物。加热介质容器150可以是能够保持加热介质并能够承受用于管状反应器130的加热温度的任何合适的容器。可以使用任何合适的装置对加热介质容器150进行加热。在许多实施例中,将加热介质容器150设置于电热线圈内部。作为另外一种选择,可以使用其它类型的加热器代替加热容器150、加热介质140或这两者,例如使用感应加热器、微波加热器、燃料加热器、加热带和蒸汽盘管。

[0067] 管状反应器130可由能够经受用以制备氧化锆粒子的温度和压力的任何材料制成。管状反应器130优选地由在酸性环境中能够抵制溶解的材料制成。例如,羧酸可存在于原料中,或者可作为连续式水热反应器系统内的反应副产物产生。在一些示例性实施例中,管式反应器由不锈钢、镍、钛、碳钢等制成。

[0068] 在其它示例性实施例中,管状反应器的内表面包含氟化聚合物材料。这种氟化聚

合物材料可包括例如氟化聚烯烃。在一些实施例中,所述聚合物材料是聚四氟乙烯(PTFE),如TEFLON(其为杜邦公司(Wilmington,DE)的商品名)。一些管状反应器在金属壳体(如编织的不锈钢壳体)内具有氟化聚合物软管(如TEFLON软管)。氟化聚合物表面与包含羧酸的原料和/或反应产物一起使用是特别有利的。这些羧酸可将金属从一些已知的水热反应器(诸如那些由不锈钢构成的反应器)浸析出。

[0069] 管状反应器130的第二端通常连接至冷却装置160。可使用任何合适的冷却装置160。在一些实施例中,冷却装置160是包括配管或管路的带外侧护套部分的热交换器,所述外侧护套中充有冷却介质(如冷却水)。在其它实施例中,冷却装置160包括放置在包含冷却水的容器中的管子或管道的盘绕段。在这些实施例的任一者中,管状反应器流出物穿过配管的该部分,并从管状反应器的温度冷却至不超过100℃、不超过80℃、不超过60℃、或不超过40℃的温度。还可使用其它包含干冰或制冷盘管的冷却装置。在冷却后,反应器流出物可以排入产物收集容器180。在将反应器流出物排入产物收集容器180之前优选地不将其冷却至凝固点以下。

[0070] 管式反应器内部的压力可至少部分地由背压阀170控制,所述背压阀170通常设置在冷却装置160和采样收集容器180之间。背压阀170控制连续水热反应器系统100出口处的压力并帮助控制管式反应器130内的压力。背压通常为至少100磅每平方英寸(0.7MPa)、至少200磅每平方英寸(1.4MPa)、至少300磅每平方英寸(2.1MPa)、至少400磅每平方英寸(2.8MPa)、至少500磅每平方英寸(3.5MPa)、至少600磅每平方英寸(4.2MPa)、或至少700磅每平方英寸(4.9MPa)。回压应该足够高,以防止管状反应器内沸腾。

[0071] 管式反应器130的尺寸可变化,并可结合给料的流速进行选择来为管式反应器内的反应物提供合适的停留时间。可使用任意合适长度的管状反应器,前提条件是停留时间和温度足以使原料中的锆转化成基于氧化锆的粒子。管式反应器经常具有至少0.5米、至少1米、至少2米、至少5米、至少10米、至少15米、至少20米、至少30米、至少40米、或至少50米的长度。一些实施例中的管状反应器的长度小于500米、小于400米、小于300米、小于200米、小于100米、小于80米、小于60米、小于40米、或小于20米。

[0072] 通常优选具有相对小的内径的管式反应器。例如,通常使用内径不大于约3厘米的管状反应器,这是因为用这些反应器可实现原料的快速加热。另外,与较大内径的那些反应器相比,对于较小内径的反应器来说,通过管状反应器的温度梯度较小。管状反应器的内径越大,这种反应器就越与间歇式反应器相似。然而,如果管状反应器的内径太小,则在操作期间由于材料在反应器壁上沉积而堵塞或部分地堵塞反应器的可能性增大。管状反应器的内径通常为至少0.1厘米、至少0.15厘米、至少0.2厘米、至少0.3厘米、至少0.4厘米、至少0.5厘米、或至少0.6厘米。在一些实施例中,管状反应器的直径不大于3厘米、不大于2.5厘米、不大于2厘米、不大于1.5厘米、或不大于1.0厘米。一些管状反应器的内径范围是0.1至3.0厘米、0.2至2.5厘米、0.3至2厘米、0.3至1.5厘米或0.3至1厘米。

[0073] 在连续式水热反应器中,结合管状反应器的尺寸选择温度和停留时间,从而利用单独的水热处理使原料中至少90摩尔%的锆转化成基于氧化锆的粒子。也就是说,在单次穿过连续式水热反应器系统期间,原料中至少90摩尔%的溶解的锆转化成基于氧化锆的粒子。

[0074] 作为另外一种选择,可使用多步骤式水热处理。例如,原料可受到第一水热处理以

形成含锆的中间体和诸如羧酸等副产物。通过从含锆的中间体中去除第一水热处理的至少一部分副产物可形成第二原料。随后第二原料可受到第二水热处理以形成含基于氧化锆的粒子的溶胶。在美国专利No.7,241,437(Davidson等人)中进一步描述了这个过程。

[0075] 如果使用两步骤式水热处理,则含锆中间体的转化百分比通常为40至75摩尔%。可调整在第一水热处理中使用的条件以提供该范围内的转化。可使用任何合适的方法去除第一水热处理的至少一部分副产物。例如,诸如乙酸等羧酸可通过多种方法去除,所述方法诸如蒸馏、渗析、离子交换、沉淀、过滤等等。

[0076] 当涉及连续式水热反应器时,术语“停留时间”意指原料处于连续式水热反应器系统的受热部分内的平均时间长短。对于图11中描述的反应器来说,停留时间为原料处于管状反应器130内的平均时间,且等于管状反应器的体积除以原料通过管状反应器的流速。可通过改变管状反应器的长度或直径以及通过改变原料的流速来改变在管状反应器中的停留时间。在许多实施例中,停留时间为至少1分钟、至少2分钟、至少4分钟、至少6分钟、至少8分钟、或至少10分钟。停留时间通常不超过240分钟、不超过180分钟、不超过120分钟、不超过90分钟、不超过60分钟、不超过45分钟、或不超过30分钟。在许多例子中,停留时间在1至240分钟、1至180分钟、1至120分钟、1至90分钟、1至60分钟、10至90分钟、10至60分钟、20至60分钟或30至60分钟的范围内。

[0077] 原料可以任意合适的流速通过管状反应器,只要停留时间的长度足以使溶解的锆转化成基于氧化锆的粒子即可。也就是说,通常根据使原料中的锆转化成基于氧化锆的粒子所需的停留时间来选择流速。较高的流速对于增加生产能力以及对于最大程度地减少材料在管状反应器壁上的沉积是可取的。当增加反应器的长度时,或者当增加反应器的长度以及直径时,往往采用较高的流速。通过管式反应器的流动可为层流或湍流。

[0078] 在一些示例性连续式水热反应器中,反应器温度在170℃至275℃的范围内,在170℃至250℃的范围内,在170℃至225℃的范围内,在180℃至225℃的范围内,在190℃至225℃的范围内,在200℃至225℃的范围内或者在200℃至220℃的范围内。如果温度高于约275℃,则对于某些水热反应器系统来说,压力可能会高得难以承受。然而如果温度低于约170℃,则采用典型的停留时间时,原料中的锆向基于氧化锆的粒子的转化率可能低于90重量%。

[0079] 水热处理的流出物(即,水热处理的产物)是基于氧化锆的溶胶。如本文所用,术语“溶胶”是指基于氧化锆的粒子在水基介质中的分散体或悬浮液。基于氧化锆的溶胶包含平均粒度不大于100纳米的基于氧化锆的粒子。基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物,至少1.5摩尔%的钇氧化物、和至少0.5摩尔%的镧氧化物。在许多实施例中,基于氧化锆的粒子包含92.5至98.0摩尔%的锆氧化物、1.5至2.5摩尔%的钇氧化物、以及0.5至5.0摩尔%的镧氧化物。基于氧化锆的粒子的平均粒度不大于100纳米。

[0080] 在制备烧结体的过程中,由基于氧化锆的溶胶形成基于氧化锆的生坯。如本文所用,术语“生坯”指由基于氧化锆的溶胶通过去除至少一些液相而制备的制品。也就是说,基于氧化锆的溶胶浓缩以形成生坯。生坯通常具有至少25体积%的无机氧化物。除了无机氧化物之外,生坯还可包括液相、空隙、原料中的未反应的盐、水热转换反应器的副产物等等。可使用任何合适的浓缩方法来形成生坯。虽然基于氧化锆的溶胶在形成生坯的过程中可经受干燥步骤,但是生坯中基于氧化锆的粒子通常不被烧结。任何用于形成生坯的干燥温度

通常低于400℃、低于300℃、低于200℃、或低于100℃。

[0081] 生坯通常具有至少25体积%、至少30体积%、至少35体积%、至少40体积%、或至少45体积%的无机氧化物。无机氧化物的体积百分比可为至多50体积%或甚至更高。例如，生坯可为25至50体积%范围内、25至45体积%范围内、25至40体积%范围内或25至35体积%范围内的无机氧化物。用于形成生坯的浓缩方法通常导致在浓缩过程中基于氧化锆的粒子通过毛细管力拉到一起。单独的基于氧化锆的粒子通常通过范得瓦尔(van der Waals)力或通过诸如有机粘结剂等有机材料保持在一起。

[0082] 在形成生坯的一个示例性浓缩方法中，基于氧化锆的溶胶可经受渗透浇注。基于氧化锆的溶胶的一个样品可布置在封闭的隔膜袋中，并随后放置在诸如聚(乙二醇)的聚(环氧烷烃)的溶液浴中。在隔膜袋中，水性介质扩散到基于氧化锆的溶胶之外。也就是说，水性介质通过隔膜袋扩散到基于氧化锆的溶胶之外并进入溶液浴中，以使隔膜袋中水的浓度或水溶性组分的浓度与所述溶液浴中的平衡。可周期性地更换溶液浴，以进一步降低隔膜袋中水性介质的浓度。隔膜袋通常被选择成允许其中的水、羧酸和/或阴离子扩散，但是不允许基于氧化锆的粒子扩散到隔膜袋之外，并且不允许所述溶液浴(例如，聚(环氧烷烃)溶液)扩散到隔膜袋内。当移除至少一部分水性介质，基于氧化锆的溶胶趋向于变为凝胶。随后该凝胶可在烘箱，诸如在温度被设置为40℃至150℃范围内、40℃至120℃范围内、40℃至100℃范围内、或40℃至80℃范围内的烘箱内干燥，从而形成生坯。生坯具有至少25体积%、至少30体积%或至少35体积%的无机氧化物。

[0083] 在另一示例性方法中，基于氧化锆的溶胶可受到蒸馏或蒸馏及干燥二者，以进行浓缩。例如，按所得生坯的总体积计，基于氧化锆的溶胶可利用蒸馏方法浓缩至约10至15体积%的无机氧化物，并随后进一步浓缩至至少25体积%的无机氧化物。

[0084] 在浓缩之前，羧酸和/或羧酸根阴离子可选地可从基于氧化锆的溶胶中去除。例如，渗析或渗滤可用于去除溶解的羧酸和/或其羧酸根阴离子的至少一部分。对于渗析，可以将基于氧化锆的溶胶的样品置于封闭的隔膜袋内，然后放入水浴内。羧酸和/或羧酸根阴离子会从隔膜袋内的样品中扩散出去。也就是说，这些物质可从流出物中向外扩散，穿过隔膜袋进入水浴，以平衡隔膜袋内的浓度与水浴中的浓度。通常更换若干次浴中的水以降低袋内物质的浓度。通常选择隔膜袋，使之容许羧酸和/或其羧酸根阴离子扩散，但不容许基于氧化锆的粒子从隔膜袋向外扩散。

[0085] 对于渗滤，使用渗透膜过滤样品。如果适当地选择过滤器的孔径，则可以使氧化锆粒子保留在过滤器上。溶解的羧酸和/或羧酸根阴离子穿过过滤器。用新水更换穿过过滤器的任何液体。在不连续的渗滤处理中，通常将样品稀释至预定的体积，然后通过超滤浓缩回到初始体积。重复稀释和浓缩步骤一次或多次，直到羧酸和/或其羧酸根阴离子被除去或降低到可接受的浓度水平。在通常被称为等体积渗滤处理的连续渗滤处理中，以与滤除液体相同的速率加入新水。溶解的羧酸和/或其阴离子在被除去的液体中。

[0086] 可使用渗析或超滤来去除水性介质中的羧酸和溶解的羧酸根阴离子。然而，甚至在这种处理之后，一些残留的羧酸仍可吸附在基于氧化锆的粒子的表面上。

[0087] 生坯中基于氧化锆的粒子被烧结以形成烧结体。生坯通常以受控的速率加热到期望的烧结温度，并随后保持在烧结温度下达足以发生烧结的时间。例如，温度可以1℃/分钟至200℃/分钟的速率、以5℃/分钟至100℃/分钟的速率、以10℃/分钟至100℃/分钟的速

率、或以10℃/分钟至50℃/分钟的速率增加。烧结温度可保持达任何合适的时间量,诸如,至少1分钟、至少5分钟、至少10分钟、至少30分钟、至少60分钟、至少2小时、至少3小时、或至少4分钟。随后烧结体冷却到室温。冷却的速率通常是受控的。

[0088] 可选择任何期望的烧结温度来形成烧结体。然而,如果烧结温度太低,则烧结可能不能完成并且可保留残留的孔。这些残留的孔可使烧结体脆弱,并且还不利地影响半透明度。然而,如果烧结温度太高,则晶粒度趋向于增大。增大的晶粒度也可不利地影响半透明度。在许多实施例中,烧结温度可在1000℃至1250℃的范围内。烧结工艺通常在空气中进行。

[0089] 根据烧结体的最终用途,在烧结或部分烧结之前,生坯可以可选择性地为粉末状或破碎成理想的颗粒尺寸。

[0090] 提供一种部分烧结体。部分烧结体包括通过部分地烧结基于氧化锆的粒子而形成的产品。所述基于氧化锆的粒子是晶体并且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物、和至少0.5摩尔%的镧氧化物。按部分烧结体的总体积计,所述部分烧结体包含25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙。

[0091] 在一些应用中,期望形成部分烧结体。如本文所用,术语“部分烧结体”是指介于生坯和烧结体之间的中间体。部分烧结体通常由基于氧化锆的生坯形成。部分烧结体通常包含不大于75体积%的无机氧化物和至少25体积%的空隙。所述部分烧结体可比生坯更具有机械完整性。例如,当一些生坯被抓握时它们趋向于碎裂开,并且不能机加工成另一形状。然而,部分烧结体可被机加工,并且通常在抓握时不会碎裂开。因为部分烧结体的低密度,它们可比烧结体更容易地机加工为期望形状。也就是说,在完全烧结之前,部分烧结体可成形为所需形状。

[0092] 按部分烧结体的总体积计,所述部分烧结体通常包含25至75体积%的无机氧化物。例如,所述部分烧结体可具有至少25体积%、至少30体积%、至少35体积%、至少40体积%、或至少45体积%的无机氧化物。部分烧结体可具有高达75体积%、高达70体积%、高达65体积%、或高达60体积%的无机氧化物。在一些实施例中,部分烧结体可包括30至75体积%、35至75体积%、40至75体积%、30至70体积%、30至60体积%、40至70体积%、或40至60体积%的无机氧化物。所述无机氧化物包含至少92.5摩尔%锆氧化物、至少1.5摩尔%钇氧化物、和至少0.5摩尔%镧氧化物。

[0093] 除了无机氧化物之外,所述部分烧结体通常还包括空隙。例如,按部分烧结体的总体积计,所述部分烧结体可包括25至75体积%的空隙。通常,部分烧结体的不为无机固体的所有或大部分的体积为空隙。通常,在基于氧化锆的溶胶中存在的液相的全部或几乎全部(例如,至少90%或更多,至少95%或更多,至少98%或更多、或者至少99%或更多)被从部分烧结体的形成中去除。同样,水热处理的任何羧酸副产物的全部或几乎全部被从部分烧结体的形成物中去除。

[0094] 在一些实施例中,部分烧结体可包括25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙,30至75体积%的无机氧化物和25至70体积%的空隙,40至75体积%的无机氧化物和25至60体积%的空隙,30至70体积%的无机氧化物和30至70体积%的空隙,30至60体积%的无机氧化物和40至70体积%的空隙,或者40至60体积%的无机氧化物和40至60体

积%的空隙。

[0095] 部分烧结体中的无机氧化物源于用于形成生坯的基于氧化锆的粒子。在部分烧结体中的基于氧化锆的粒子和无机氧化物包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物、和至少0.5摩尔%的镧氧化物。在许多实施例中，部分烧结体中的基于氧化锆的粒子和无机氧化物包含92.5至98.0摩尔%的锆氧化物、1.5至2.5摩尔%的钇氧化物、和0.5至5.0摩尔%的镧氧化物。

[0096] 可利用烧结时间和温度的组合由生坯制备部分烧结体，以提供按部分烧结体的总体积计25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙。部分烧结体通常被暴露到等于至少400℃的温度。例如，温度可在400℃至1100℃的范围内。时间和温度组合被选择成将基于氧化锆的粒子部分烧结在一起。烧结的程度被选择成足以提供部分烧结体所需的机械完整性和密度。与烧结体的形成相似，温度可以受控的速率增加到期望温度并可以受控的速率从期望温度降低。

[0097] 部分烧结体可被进一步烧结以形成烧结体。烧结体可用于需要坚固的陶瓷材料的许多应用中。例如，烧结体可用于各种牙科应用中。

[0098] 提供包括例如烧结体、制造烧结体或部分烧结体的方法的各项。

[0099] 提供第一项，其为烧结体。烧结体包含基于氧化锆的陶瓷材料，按所述基于氧化锆的陶瓷材料中的无机氧化物的总摩尔量计，所述基于氧化锆的陶瓷材料包含92.5至98.0摩尔%的锆氧化物，1.5至2.5摩尔%的钇氧化物以及0.5至5.0摩尔%的镧氧化物。基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度小于或等于200纳米。

[0100] 提供第二项，其可为第一项的变型。在第二项中，烧结体的密度为理论密度的至少99%。

[0101] 提供第三项，其可为第一项的变型。在第三项中，烧结体的密度为理论密度的至少99.5%。

[0102] 提供第四项，其可为第一项的变型。在第四项中，烧结体的密度为理论密度的至少99.9%。

[0103] 提供第五项，其可为第一至第四项的变型。在第五项中，平均晶粒度小于或等于100纳米。

[0104] 提供第六项，其可为第一至第五项的变型。在第六项中，至少70%的基于氧化锆的陶瓷材料具有立方/四方晶体结构。

[0105] 提供第七项，其可为第一至第五项的变型。在第七项中，至少80%的基于氧化锆的陶瓷材料具有立方/四方晶体结构。

[0106] 提供第八项，其可为第一至第七项的变型。在第八项中，烧结体的平均孔径不大于100纳米。

[0107] 提供第九项，其可为第一至第七项的变型。在第九项中，烧结体的平均孔径不大于50纳米。

[0108] 提供第十项，其可为第一至第九项的变型。在第十项中，基于氧化锆的陶瓷材料包含94.7至97.1摩尔%的锆氧化物、1.9至2.3摩尔%的钇氧化物、以及1.0至3.0摩尔%的镧氧化物。

[0109] 提供第十一项，其为制造烧结体的方法。所述方法包括提供基于氧化锆的溶胶，其

包含基于氧化锆的粒子,所述基于氧化锆的粒子为晶体且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物、和至少0.5摩尔%的镧氧化物。所述方法还包括:由基于氧化锆的溶胶形成基于氧化锆的生坯,使得所述生坯包含按生坯的总体积计至少25体积%的无机氧化物。所述方法还包括加热基于氧化锆的生坯以烧结所述基于氧化锆的粒子,并且形成基于氧化锆的陶瓷材料。基于氧化锆的陶瓷材料的平均晶粒度不大于200纳米。

[0110] 提供第十二项,其可为第十一项的变型。在第十二项中,形成基于氧化锆的生坯包括渗透浇注。

[0111] 提供第十三项,其可为第十一或十二项的变型。在第十三项中,所述方法还包括由生坯制备部分烧结体,使得所述部分烧结体包括25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙。此外,烧结的步骤包括加热所述部分烧结体以形成包括大于75体积%无机氧化物和少于25体积%的空隙的烧结体。

[0112] 提供第十四项,其为部分烧结体。部分烧结体包括通过部分烧结基于氧化锆的粒子而形成的产品。所述基于氧化锆的粒子是晶体并且平均粒度不大于100纳米。按基于氧化锆粒子中的无机氧化物的总摩尔量计,基于氧化锆的粒子包含至少92.5摩尔%的锆氧化物、至少1.5摩尔%的钇氧化物、和至少0.5摩尔%的镧氧化物。按部分烧结体的总体积计,所述部分烧结体包含25至75体积%的无机氧化物和25至75体积%的空隙。

[0113] 提供第十五项,其可为第十四项的变型。在第十五项中,部分烧结体包含0至小于5体积%的有机材料、水或者它们的组合。

[0114] 提供第十六项,其可为第十四项或第十五项的变型。在第十六项中,部分烧结体包括40至70体积%的无机氧化物和30至60体积%的空隙。

[0115] 实例

[0116] 这些实例仅为了进行示意性的说明,而非意图限制所附权利要求的范围。除非另外指明,否则这些实例中的所有份数、百分数和比率均按重量计。除非另外指明,否则所用的溶剂和其它试剂均可得自Sigma-Aldrich Chemical Company(Milwaukee,WI)。

[0117] 表1:材料术语表

	缩写或 商品名称	说明
	乙酸锆	标称包含 16.3 重量%的锆的乙酸的溶液。所述溶液可从 Magnesium Elektron (Flemington, NJ)商购获得。
[0118]	去离子水	去离子水
	乙酸钇水合物	Y(CH ₃ COO) ₃ •4H ₂ O, 其可从 AMR 科技有限公司 (AMR Technologies Inc (加拿大多伦多)) 商购获得。
	乙酸镧(III)	La(CH ₃ COO) ₃ •1.5 H ₂ O, 其可从阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (美国马萨诸塞州沃德希尔)) 商购获得。

[0119] 测试方法

[0120] 场发射扫描电子显微镜法(FESEM)

[0121] 通过将烧结的颗粒撒到附着到扫描电镜端头(stub)上的导电带来制备样品。沉积一层薄的Au-Pd以使得粒子具有导电性。使用的显微镜是Hitachi S-4700场发射扫描电镜,其可从Hitachi(Maidenhead,UK)商购获得。在2.0千伏和70,000倍放大率下工作时获得图像(即,电子显微图)。

[0122] 样线截取分析

[0123] 使用70,000倍放大率的FESEM显微图来进行晶粒度测量。每个样品使用烧结体的不同区域的三个或四个显微图。画出穿过每个显微图的高度的大致等间距间隔开的十条水平线。在每条线上观察到的晶界交叉点的数量被计数并用于计算交叉点之间的平均距离。每条线的平均距离乘以1.56以确定晶粒度,并且针对每个样品的所有显微图的所有线对该值取平均。

[0124] 聚焦离子束铣削(FIB)

[0125] 通过将烧结的颗粒(即,烧结体)安放到附着到扫描电镜端头上的导电带来制备样品。使用聚焦离子束铣削在独立颗粒中形成沟。沟为大约25微米长x5微米深。离子铣削机以商品名Quanta 3D FEB可从FEI公司(美国俄勒冈州希尔斯伯勒)商购获得。

[0126] 沉积一层薄的Au-Pd以使得样品具有导电性。用横跨每个沟的少量交叠或不交叠的5个图像来检查每个样品的横截面。使用的显微镜是Hitachi S-4700场发射扫描电镜,其可从日立公司(Hitachi(英国梅登黑德))商购获得。在2.0千伏和20,000倍放大率下工作时获得图像。

[0127] X射线衍射

[0128] 在没有进一步的变化的情况下检查烧结体的样品。使用购自Bruker(美国威斯康星州麦迪逊)的Bruker D8高级衍射仪(具有铜K α 辐射和登记所述散射辐射的Vantec检测器)以全谱扫描图的形式收集反射几何数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和固定的衍射光束狭缝。使用0.015度的步长和2秒的停留时间,以耦合连续模式从10至80度(2 θ)进行全谱扫描。采用40千伏和40毫安的x射线发生器设置。

[0129] 通过以下的方法对观测到的衍射峰进行鉴定:将其与国际衍射数据中心(ICDD)的粉末衍射数据库中的参考衍射图形(ICDD中的第1-47组,Newton Square,PA)进行比较,并将其归属于氧化锆的立方晶相(C)、四方晶相(T)或单斜晶相(M)。立方晶相使用(111)峰,四方晶相使用(101)峰,并且单斜晶相使用(-111)和(111)峰。因为在溶胶中制备的粒子具有小晶粒度,所以立方晶相的(111)峰和四方晶相的(101)峰不能分离开。所述晶相作为C(111)/T(101)峰一起报告。对各种氧化锆晶相的量进行相对评价,并将具有最强衍射峰的氧化锆晶型的相对强度值规定为100。将其余的氧化锆晶相的最强谱线相对于上述最强谱线来按比例计算,结果得到1至100之间的值。

[0130] 通过曲线拟合测定观察到的归于金刚砂的衍射最大值的峰宽。平均金刚砂峰宽与金刚砂峰位(2 θ)之间关系的确定方式是:将多项式拟合至这些数据,从而产生用于评价在金刚砂测试范围内的任何峰位处的仪器宽度的连续函数。通过对观察到的衍射峰进行曲线拟合而测定观察到的归因于氧化锆的衍射最大值的峰宽。

[0131] 在所有情况下,都采用带有K α_1 和K α_2 波长成分的Pearson VII峰形模型进行计算,并均采用线性背景模型。以半峰全宽(FWHM)作为峰宽值(单位为度)。利用JADE衍射套装软件功能完成曲线拟合。

[0132] 通过对得自金刚砂仪器校正的仪器宽度值以及转化为弧度单位的经校正的峰宽进行内插,而校正样品峰以实现仪器加宽。使用Scherrer公式计算原晶粒度。

[0133] 晶粒度(D)= $K\lambda/\beta(\cos\theta)$

[0134] 在Scherrer公式中,K是形成因子(这里为0.9), λ 是波长(1.540598Å), β 是在校正仪器致宽(弧度)之后计算的峰宽,并且 θ 等于半峰位(散射角)。 β 等于[计算的峰FWHM-仪器宽度](转换为弧度),其中FWHM是半峰全宽。

[0135] 利用以下公式计算立方/四方(C/T)和单斜晶相(M)的加权平均值。

[0136] 加权平均值=[(%C/T)(C/T粒度)+(%M)(M粒度)]/100

[0137] 在该公式中,%C/T等于ZrO₂粒子的立方和四方晶粒元素的结晶度百分比;C/T粒度等于立方和四方晶粒的粒度;%M等于ZrO₂粒子的单斜晶粒元素的结晶度百分比;以及M粒度等于单斜晶粒的粒度。

[0138] 热台x射线衍射工序

[0139] 利用帕纳科公司(Panalytical,美国马萨诸塞州韦斯特伯鲁)竖直测角计执行热台实验,所述测角计配有铂带炉和安东帕公司(Anton Parr,奥地利格拉茨)HTK温度控制器。使用铜K α 辐射的衍射仪配有可变的入射光狭缝、固定衍射光束狭缝和石墨衍射束单色器,并使用登记散射辐射的正比检测器。

[0140] 将部分样品以细小粉末(小于100目)涂敷到铂带炉上。样品被从30℃以150℃/分钟的加热速率加热到各目标温度(900℃、1000℃、1100℃或1200℃),在目标温度下保持10分钟,并随后以150℃/分钟的冷却速率冷却到30℃。

[0141] 使用0.04度的步长和10秒的停留时间,在30℃下从10至40度(2 θ)进行全反射几何扫描。采用40千伏和35毫安的x射线发生器设置。

[0142] 光子相关光谱法(PCS)

[0143] 使用Zeta Sizer-纳米系列的ZEN3600型仪器进行粒度测量,所述仪器配有633纳米波长的红光激光器。该仪器可从马尔文仪器公司(Malvern Instruments Inc.,美国马萨诸塞州韦斯特伯鲁)商购获得。在1平方厘米的聚苯乙烯透明小容器中执行测量。通过将1克去离子水和几滴正被分析的溶胶样品(约0.1克)加入到所述透明小容器中,从而制备样品。每个样品透明小容器的内容物被吸入到洁净吸移管中,并分多次释放以便于混合。每个样品透明小容器置于仪器中并在25℃下进行平衡。

[0144] 仪器参数如下设置:分散剂折射率为1.330,分散剂粘度为1.0019mPa-秒,材料折射率为2.10并且材料吸收值为0.10单位。然后运行自动尺寸测量程序。仪器自动地调节激光束的位置和缩束装置,以实现最佳的粒度测量。

[0145] ZEN3600仪器用激光照射样品,并分析由粒子在173度角散射的光的强度波动。仪器运用光子相关光谱法(PCS)方法计算粒度。PCS利用波动的光强度来测量液体中粒子的布朗运动。然后将粒度计算为以所测速度移动的球体的直径。

[0146] 由粒子散射的光的强度与粒径的六次方成比例。Z均尺寸或累积量平均值是由强度分布计算出的平均值,且该计算基于这样的假设,即粒子是单模态、单分散和球形的。由波动的光强度计算出的相关函数是强度分布及其平均值。基于粒子是球形的假设而计算强度分布的平均值。与较小的粒子相比,Z均尺寸和强度分布平均值两者均对较大的粒子更敏感。

[0147] 由体积分布可得到对应于给定粒度范围的粒子的粒子总体积百分比。体积平均粒度是对应于平均体积分布的粒子粒度。由于粒子的体积与直径的三次方成比例,与Z均尺寸相比,该分布对较大粒子的敏感较小。因此,体积平均值通常是比Z均尺寸小的值。

[0148] 实例1-8和比较例1-2

[0149] 实例1-8和比较例1-2如下制备。将乙酸锆、乙酸钪、乙酸镧和去离子水(DI)通过搅拌混合来制备前体溶液(见下表2)。将所得溶液(约12克)置于带有特氟纶内杯(Parr型号No.4749,可购自Parr仪器公司(Moline,IL))的通用酸消化弹中。每个酸消化弹在225℃温度的鼓风烘箱中放置4小时。在一些情况下,制备相同溶胶的若干12克组,并随后将其组合以形成样品。获得稳定的结晶溶胶。如本文所用,用于形容溶胶的用语“稳定的”是指在一星期内沉积少于10重量%的无机氧化物。

[0150] 除实例5和实例6之外,会使用制备好的每份溶胶。使实例5渗析达20小时(光谱/Por渗析膜,MWCO 12-14,000,可购自频谱实验室有限公司(Spectrum Laboratories,Inc.,美国加利福尼亚州多明格斯农场),并随后通过蒸馏将其浓缩到大约39重量%。实例6通过蒸馏而被浓缩到44.5重量%并利用1微米玻璃微纤维膜过滤器(可购自帕尔公司(Pall Corporation,美国纽约华盛顿港)的Acrodisc 25毫米注射器式过滤器)对其进行过滤。

[0151] 基于原料中包括的锆盐、镧盐和钪盐的浓度计算表2中所示的摩尔%。通常,在渗析或渗滤之后在溶胶中保持有约65至66重量%的镧氧化物。因此,实例5和6中的实际镧氧化物浓度低于表2中所示的值。上述溶胶中的粒子的特征示于表3中。

[0152] 表2:实例1-8和比较例1-2

[0153]

	前体			温度 (℃)	时间 (小时)	溶胶	
	组分	重量 (克)	固体百 分比			氧化物	摩尔%
比较例 1	乙酸锆	10	19	225	4	ZrO ₂	97.8
	乙酸钇	0.269				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	0				La ₂ O ₃	0
	去离子水	9.48					
比较例 2	乙酸锆	100	19	225	4	ZrO ₂	97.5
	乙酸钇	2.69				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	0.3109				La ₂ O ₃	0.25
	去离子水	99.17					
实例 1	乙酸锆	100	19	225	4	ZrO ₂	97.3
	乙酸钇	2.69				Y ₂ O ₃	2.1
	乙酸镧	0.6162				La ₂ O ₃	0.5
	去离子水	99.43					
实例 2	乙酸锆	50	19	225	4	ZrO ₂	96.8
	乙酸钇	1.345				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	0.625				La ₂ O ₃	1.0
	去离子水	47.48					

[0154]

实例 3	乙酸锆	50	19	225	4	ZrO ₂	95.9
	乙酸钇	1.345				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	1.25				La ₂ O ₃	2.0
	去离子水	49.05					

[0155]

	前体			温度 (℃)	时间 (小时)	溶胶	
	组分	重量 (克)	固体百 分比			氧化物	摩尔%
实例 4	乙酸锆	100	19	225	4	ZrO ₂	94.9
	乙酸钇	2.69				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	3.84				La ₂ O ₃	3.0
	去离子水	103					
实例 5	乙酸锆	100	19	225	4	ZrO ₂	94.9
	乙酸钇	2.69				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	3.84				La ₂ O ₃	3.0
	去离子水	103					
实例 6	乙酸锆	1200	19	225	4	ZrO ₂	96.8
	乙酸钇	32.28				Y ₂ O ₃	2.2
	乙酸镧	15				La ₂ O ₃	1.0
	去离子水	1207					
实例 7	乙酸锆	170	19	225	4	ZrO ₂	97.1
	乙酸钇	4.012				Y ₂ O ₃	1.9
	乙酸镧	2.125				La ₂ O ₃	1.0
	去离子水	162.86					
实例 8	乙酸锆	170	19	225	4	ZrO ₂	97.4
	乙酸钇	3.4				Y ₂ O ₃	1.7
	乙酸镧	2.125				La ₂ O ₃	1.0
	去离子水	166.55					

[0156] 表3:实例1-8和比较例1-2的特征

[0157]

实例	M 强度	M 粒度 (nm)	C/T 强度	C/T 粒度 (nm)	% C/T	XRD 平均粒度 (nm)	体积平均 nm	Z 均 nm
比较例 1	21	4.3	100	9.4	61	7.4	21.11	30.52
比较例 2	10	5.4	100	18.3	60	13.1	21.28	38.31
实例 1	14	4.2	100	12.4	64	9.4	29.36	47.8
实例 2	7	5.5	100	10.4	63	8.6	48.5	66
实例 3	ND		100	9.0	100	9.0	20.97	46
实例 4	ND		100	8.5	100	8.5	22.09	39.6
实例 5	ND		100	8.5	100	8.5		
实例 6								
实例 7								
实例 8								

[0158] 比较例3和4以及实例9-12

[0159] 如比较例1和2以及实例1-4所述制备包含具有2.1至2.2摩尔%的 Y_2O_3 和0至3.0摩尔%的 La_2O_3 的粒子的基于氧化锆的溶胶。

[0160] 在室温下用流动的干氮来干燥每份溶胶,并随后将所述溶胶压成细小粉末(100目或更小)。在加热到表4中总结的依次升高的温度之后,使用热台x射线衍射确定主要立方/四方晶相的晶粒度。

[0161] 表4:晶粒度随 La_2O_3 浓度的变化

[0162]

	摩尔% La_2O_3	立方/四方晶粒度 (纳米)			
		900℃	1000℃	1100℃	1200℃
比较例 3	0	22	42	87	118
比较例 4	0.25	19	25	54	94
实例 9	0.5	20	24	43	79
实例 10	1.0	16	21	31	55
实例 11	2.0	13	17	24	48
实例 12	3.0	12	15	23	54

[0163] La_2O_3 添加剂在限制晶粒生长方面的效果明显,在1000℃以上的温度时尤其如此。在1.0摩尔%以上增加 La_2O_3 的量对晶粒度的影响甚微。

[0164] 比较例5

[0165] 从3-unit LAVA Frame(购自3M ESPE)中去除以商品名“LAVA”(LAVA氧化锆块60mm)购自3M ESPE(美国明尼苏达州圣保罗市)的部分烧结的基于氧化锆的材料。利用低速金刚石锯将圆柱形块锯成1毫米厚的晶片,润滑剂为去离子水。晶片在60℃干燥并随后通过以10℃/分钟的速率加热到1500℃,在1500℃下保持2小时,并以10℃/分钟的速率冷却到20

℃。

[0166] 烧结的晶片其中之一被压碎并筛分为-50,+100目(300至150微米)。在入射光下以50倍放大率观察所述颗粒。这样,提供了比较标准(图2b),其用于评价由包含掺杂了镧和钇的粒子的基于氧化锆的溶胶而制备的烧结颗粒的相对半透明度。

[0167] 比较例6

[0168] 从3-unit LAVA Frame(购自3M ESPE)中去除以商品名“LAVA”(LAVA氧化锆块60mm)购自3M ESPE(美国明尼苏达州圣保罗市)的部分烧结的基于氧化锆的材料。利用低速金刚石锯将圆柱形块锯成1毫米厚的晶片,润滑剂为去离子水。晶片在60℃干燥并随后通过以2℃/分钟的速率加热到600℃,在600℃下保持30分钟,以7.5℃/分钟的速率加热到1500℃,在1500℃下保持2小时,然后以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0169] 通过聚焦离子束铣削而获得晶片其中之一的横截面,并使用所述横截面确定孔隙度的体积百分比。由电子显微图中的烧结体的孔面积与烧结体的总面积的比率计算出孔隙度的体积百分比。图1中示出了表达图。平均孔隙度为0.33体积%。这对应于理论密度的99.7%。

[0170] 实例13

[0171] 如实例5所述制备包含2.2摩尔%Y₂O₃和3.0摩尔%La₂O₃的基于氧化锆的溶胶。溶胶通过渗透而浓缩。更具体地讲,将溶胶置于膜(Spectra/Por 1,产品编号:132655,MWCO 6000-8000,购自频谱实验室有限公司(Spectrum Laboratories Inc.,美国加利福尼亚州多明格斯农场))中。将膜配管系缚到底部的旋钮上,同时可移动的扭转系带(twist-tie)封闭件用于在液体溶胶正上方密封所述顶部。将装载的膜置于重均分子量为20,000克/摩尔的聚乙二醇的水溶液中。该溶液每升包含600克聚乙二醇,并且pH值为3.0。从溶胶中经膜扩散并进入聚乙二醇水溶液中的水导致溶胶干燥成为刚性的凝胶。在开始的几个小时中,上部的扭转系带每半小时移动一次以补偿经膜的水损失。这防止了膜的过度塌陷并有助于保持膜容器的圆柱形形状。一旦溶胶形成半刚性凝胶,其允许被保持过夜。将加固的凝胶从渗析袋中取出,并在60℃下在空气中干燥。凝胶在干燥过程中破碎分离成几毫米大的小块。

[0172] 一部分干燥的凝胶被压碎并筛分为-35,+60目(500至250微米)。随后通过以2℃/分钟的速率加热到600℃,在600℃下保持30分钟,以7℃/分钟的速率加热到1200℃,在1200℃下保持1小时,然后以10℃/分钟的速率冷却到20℃而在空气中烧结材料。

[0173] 图2a示出了该实例的掺杂有La₂O₃的材料。图2b示出了比较例5,其被压碎并筛分至约相同粒度。在入射光下以50倍放大率观察这两种材料。

[0174] 图3示出了从实例13的掺杂的颗粒其中之一开始的断裂表面的FESEM显微图。材料显得完全致密。通过显微图的样线截取分析而确定的晶粒度为99纳米。

[0175] 通过聚焦离子束铣削而获得掺杂La的颗粒的横截面,并使用所述横截面确定孔隙度的体积百分比。在指示孔体积为基本百分之零的任意部分中未观察到孔。图4中示出了代表图。位于显微图的顶部的浅灰带为晶片的顶表面。在下方的深灰色对应于竖直铣削的部分。

[0176] 实例14a-14b

[0177] 来自实例13的一些烧结的颗粒被再加热到1300℃(实例14a)和1400℃(实例14b)。烧结的颗粒以10℃/分钟的速率加热到实例14a的1300℃(或实例14b的1400℃),在该温度

下保持1小时,并随后以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0178] 通过该表面的FESEM显微图的样线截取分析而确定每个样品的晶粒度。在加热到1300℃和1400℃之后样品的晶粒度分别为116纳米和183纳米。由于来自实例13的颗粒已经是完全致密的,因此透明度的任何改变可归结于晶粒度。在图5a、5b和5c中可以看出,甚至在100纳米以上的晶粒度的小的增长也可降低半透明度。图5a是针对实例13的。图5b是针对在1300℃下再加热的实例14a的。图5c是针对在1400℃下再加热的实例14b的。

[0179] 实例15a-15e

[0180] 如实例6所述制备包含2.2摩尔%Y₂O₃和1.0摩尔%La₂O₃的基于氧化锆的溶胶。溶胶通过渗透而浓缩成固体。溶胶被包含在膜(Spectra/Por 1,产品编号:132655,MWCO 6000-8000,购自频谱实验室有限公司(Spectrum Laboratories Inc.,美国加利福尼亚州多明格斯农场))中。将膜配管系缚到底部的旋钮上。配管的顶部附着到作为溶胶的贮存器的小漏斗的底部。漏斗和膜装载有溶胶,并随后置于重均分子量为20,000克/摩尔的聚乙二醇的水溶液中。该溶液每升包含600克聚乙二醇,并且pH值为3.0。将漏斗膜组件插入到膜完全浸没在聚乙二醇溶液中的程度。水从溶胶扩散出来进入聚乙二醇溶液中,额外溶胶从所述贮存器中进入膜直至获得凝胶的固态圆柱体。一旦膜被半刚性凝胶填满,则将其从聚乙二醇溶液中移除。在通风的容器中缓慢干燥凝胶的方法用于尝试制造大块的干凝胶。将加固的凝胶从渗析袋中取出,并置于具有带3mm直径孔的顶盖的45ml塑性广口瓶中。将一张皱纹薄页纸放置在凝胶上方和下方,以在处理过程中对其进行缓冲保护。将容器置于50℃的烘箱中。在7天之后凝胶形成多个大的裂纹。此时,将广口瓶顶盖移除,并且继续干燥2天。凝胶破碎分离成几毫米大的小块。

[0181] 一部分干燥的凝胶被压碎并筛分为-35,+60目(500至250微米)。通过在空气中加热而使凝胶颗粒随后在不同温度下烧结。

[0182] 通过如下方式烧结样品:以2℃/分钟的速率将样品加热到600℃,在600℃保持30分钟,以7℃/分钟的速率将样品加热到温度T(其中,T为1000℃(实例15a),1050℃(实例15b),1100℃(实例15c),1150℃(实例15d)或者1200℃(实例15e)),在温度T下保持1小时,并随后以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0183] 在入射光下获得烧结颗粒的显微图,以进行视觉比较。同样通过FESEM检查所述粒子,并且确定其平均晶粒度。在1000℃下烧结的材料显得甚为清晰,但是FESEM揭示出材料包含许多小孔。平均晶粒度为49nm,并且孔小于该尺寸的一半。明显的是,孔足够小并且均匀地分散,使得仅发生小的光散射。随着烧结温度增加到1050℃和1100℃,材料的外观变得模糊,但是孔径或平均晶粒度(分别为50和64纳米)的变化很小。可能是随着孔被消除,一些区域很快变得清晰,并且不同密度的区域的有效折射率的差别导致散射。在1150℃和1200℃烧结的材料平均晶粒度较大(分别为80和102纳米)而存有少量孔,并且观察到的清晰度增加。微结构的变化示于图6至图10中。更具体地讲,图6a示出了利用入射光的放大50倍的颗粒,图6b示出了在1000℃烧结的实例15a的放大70,000倍的断裂表面的FESEM。图7a示出了利用入射光的放大50倍的颗粒,图7b示出了在1050℃烧结的实例15b的放大70,000倍的断裂表面的FESEM。图8a示出了利用入射光的放大50倍的颗粒,图8b示出了在1100℃烧结的实例15c的放大70,000倍的断裂表面的FESEM。图9a示出了利用入射光的放大50倍的颗粒,图9b示出了在1150℃烧结的实例15d的放大70,000倍的断裂表面的FESEM。图10a示出了

利用入射光的放大50倍的颗粒,图10b示出了在1200℃烧结的实例15e的放大70,000倍的断裂表面的FESEM。

[0184] 比较例7

[0185] 从3-unit LAVA Frame(购自3M ESPE)中去除以商品名“LAVA”(LAVA氧化锆块60mm)购自3M ESPE(美国明尼苏达州圣保罗市)的部分烧结的基于氧化锆的材料。利用低速金刚石锯将圆柱形块锯成2毫米厚的晶片,润滑剂为去离子水。晶片在60℃下干燥,随后烧结。通过如下方式烧结晶片:将其以7.5℃/分钟的速率加热到1500℃,在1500℃下保持2小时,并以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0186] 晶片其中之一被压碎并筛分为-100,+200目(150至75微米)。通过断裂表面的样线截取分析而确定平均晶粒度。通过x射线衍射来估计在压碎之前和之后的单斜晶相百分比。这用作对在断裂过程中发生的转化度的测量。所得数据示于下表5中。

[0187] 实例16

[0188] 来自实例13的已干燥的凝胶片以及来自实例13的一些-35,+60(500至250微米)大小的凝胶颗粒(带有2.3摩尔%Y₂O₃和3.0摩尔%La₂O₃的氧化锆)通过在空气中加热而被烧结。更具体地讲,通过如下方式烧结材料:以2℃/分钟的速率加热到600℃,在600℃下保持30分钟,以7℃/分钟的速率加热到1200℃,在1200℃下保持1小时,然后以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0189] 使用在烧结之前具有预定大小的凝胶来确定已烧结的材料中的单斜晶相的量。没有预定大小的片在烧结之后被压碎并筛分为-100,+200目(150至75微米)。

[0190] 使用x射线衍射将已烧结的材料中的单斜晶相的量与烧结之后被压碎的材料中单斜晶相的量进行比较。该差异用作对在断裂过程中发生的转化度的测量。所得数据示于下表4中。

[0191] 实例17-18

[0192] 如实例7和8所述制备包含1.0摩尔%La₂O₃和1.9摩尔%Y₂O₃(实例17)或者1.0摩尔%La₂O₃和1.7摩尔%Y₂O₃(实例18)的基于氧化锆的溶胶。

[0193] 溶胶通过渗透而浓缩成固体。溶胶被包含在膜(Spectra/Por 1,产品编号:132655,MWCO 6000-8000,购自频谱实验室有限公司(Spectrum Laboratories Inc.,美国加利福尼亚州多明格斯农场))中。将膜配管系缚到底部的旋钮上。将配管的顶部附着到作为溶胶的贮存器的小漏斗的底部。漏斗和膜装载有溶胶,并随后将其置于重均分子量为20,000克/摩尔的聚乙二醇的水溶液中。该溶液每升包含300克聚乙二醇,并且pH值为3.0。将漏斗膜组件插入到膜完全浸没在聚乙二醇溶液中的程度。水从溶胶扩散出来进入聚合物溶液中,额外溶胶从所述贮存器中进入膜直至获得凝胶的固态圆柱体。一旦膜被半刚性凝胶填满,则将其从聚乙二醇溶液中移除。凝胶在50℃的烘箱中干燥。在干燥过程中,凝胶碎裂并破碎分离成几毫米大的块。

[0194] 一部分干燥的凝胶被压碎并筛分为-35,+60目(500至250微米)。已干燥的凝胶片以及一些-35,+60目(500至250微米)大小的凝胶的烧结步骤如下:在空气中以2℃/分钟的速率加热到1200℃,在1200℃下保持1小时,然后以10℃/分钟的速率冷却到20℃。

[0195] 使用在烧结之前具有预定大小的凝胶来确定已烧结的材料中的单斜晶相的量。没有预定大小的片在烧结之后被压碎并筛分为-100,+200目(150至75微米)。

[0196] 使用x射线衍射将已烧结的材料中的单斜晶相的量与烧结之后被压碎的材料中单斜晶相的量进行比较。该差异用作对在断裂过程中发生的转化度的测量。所得数据示于下表5中。

[0197] 表5:晶粒度和结晶相的特征

[0198]		比较例 7	实例 16	实例 17	实例 18
	Y ₂ O ₃ (摩尔%)	3.0	2.3	1.9	1.7
	La ₂ O ₃ (摩尔%)	0.0	3.0	1.0	1.0
	晶粒度(nm)	602	99	135	191
	单斜晶相百分比 (烧结)	0	0	0	0
	单斜晶相百分比 (破碎)	7	1	8	24

[0199] 转化量和晶粒度二者随着Y₂O₃含量的增加而减小。Y₂O₃的最佳水平可取决于应用。提高的韧度将需要较低水平的Y₂O₃，而依赖小粒度的较高的半透明度将建议增高Y₂O₃的含量。

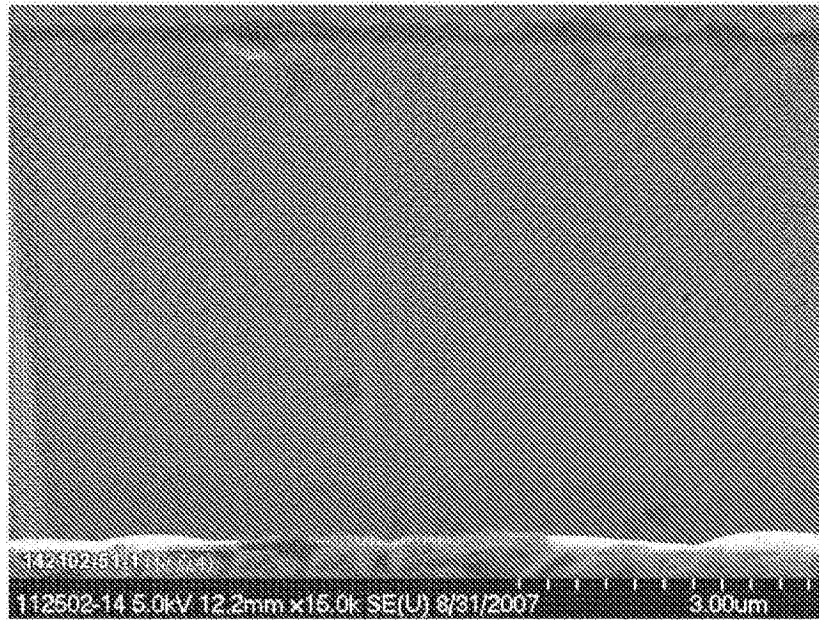


图1

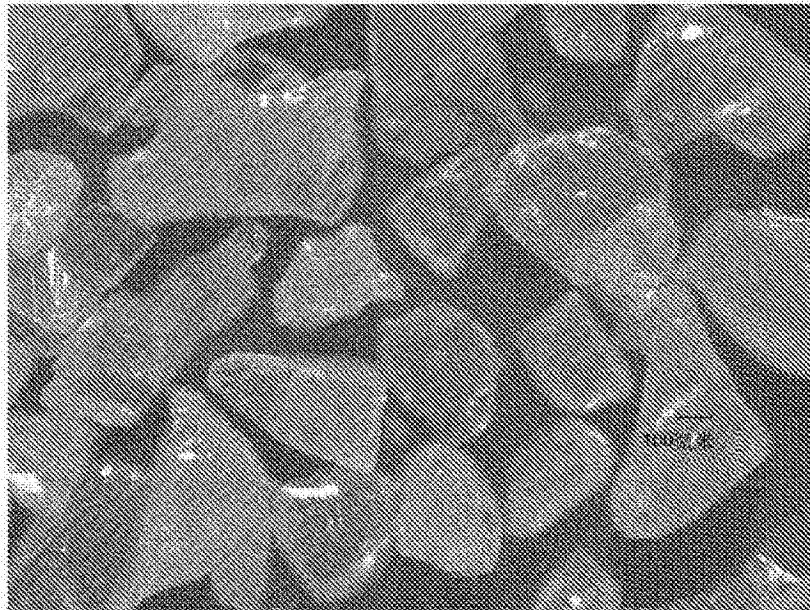


图2a

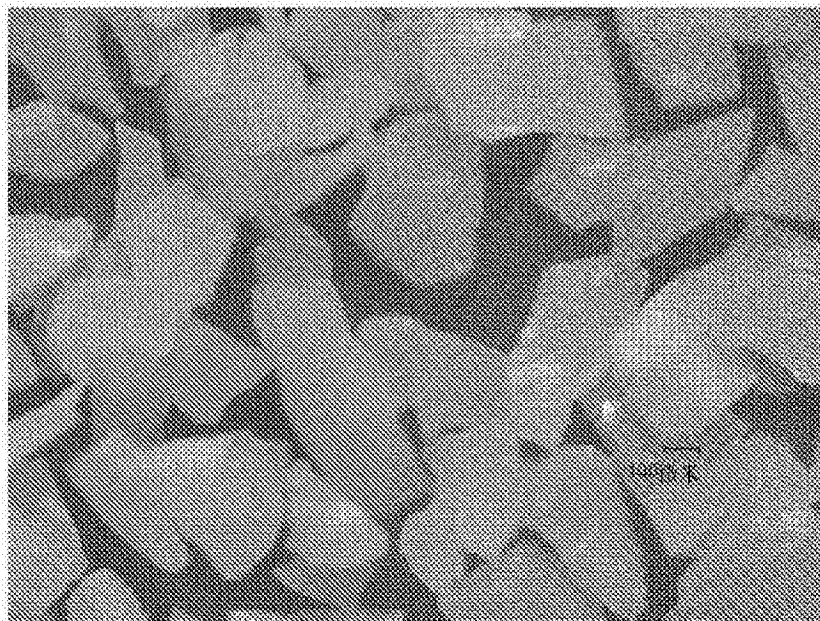


图2b

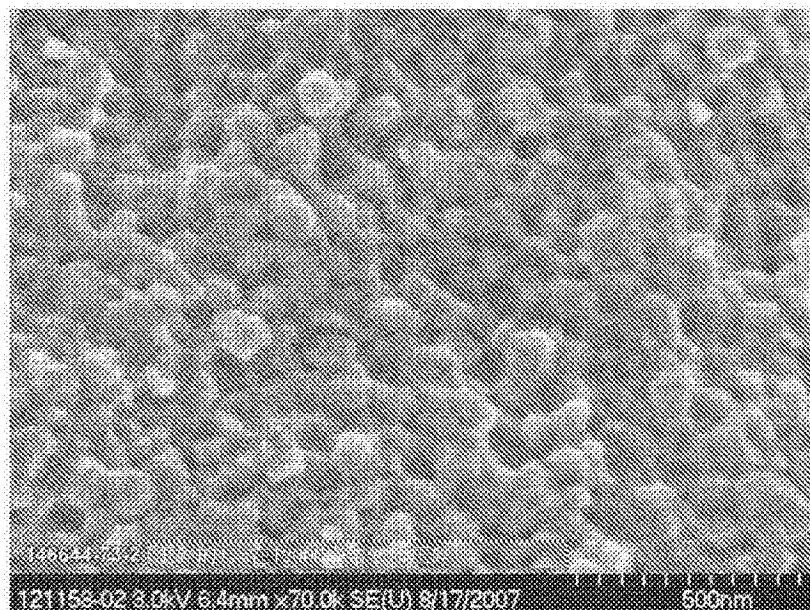


图3

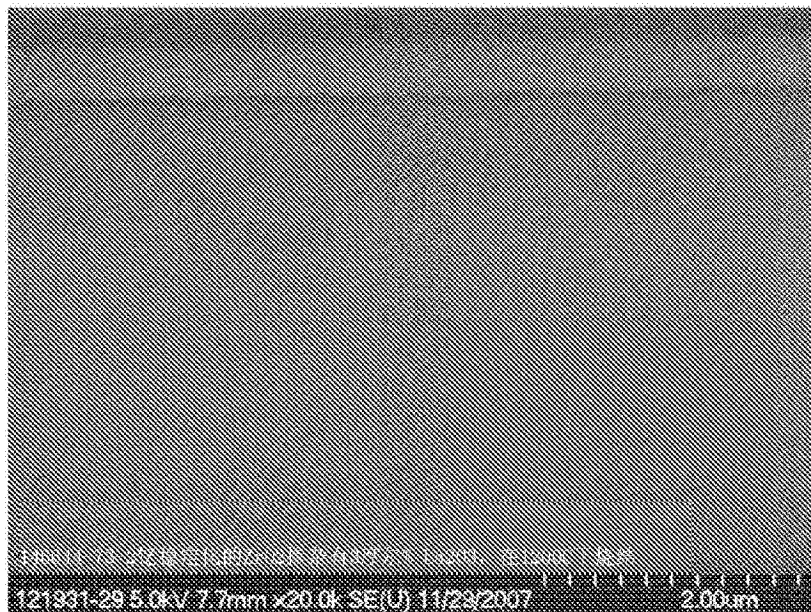


图4

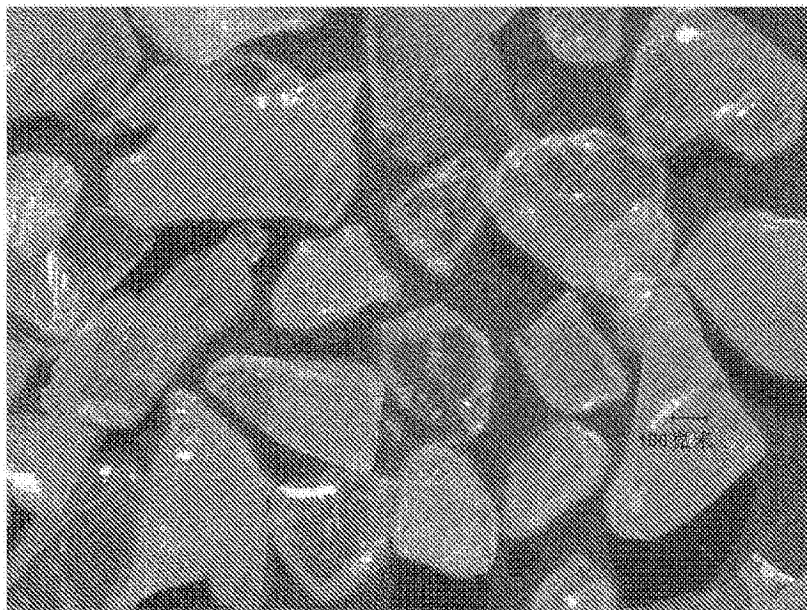


图5a

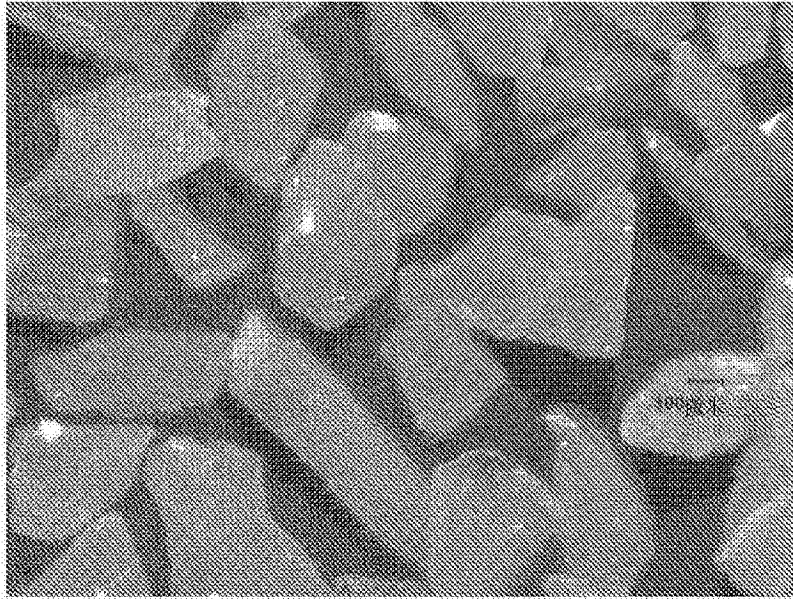


图5b

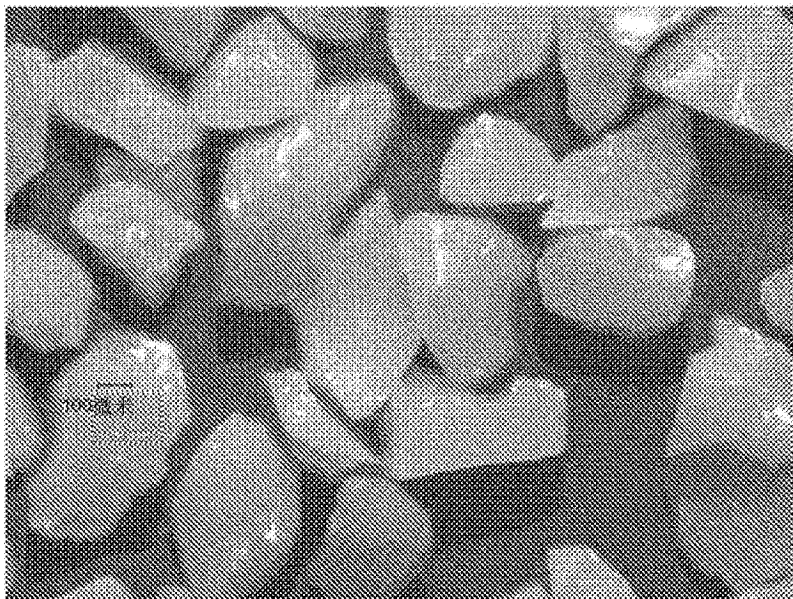


图5c

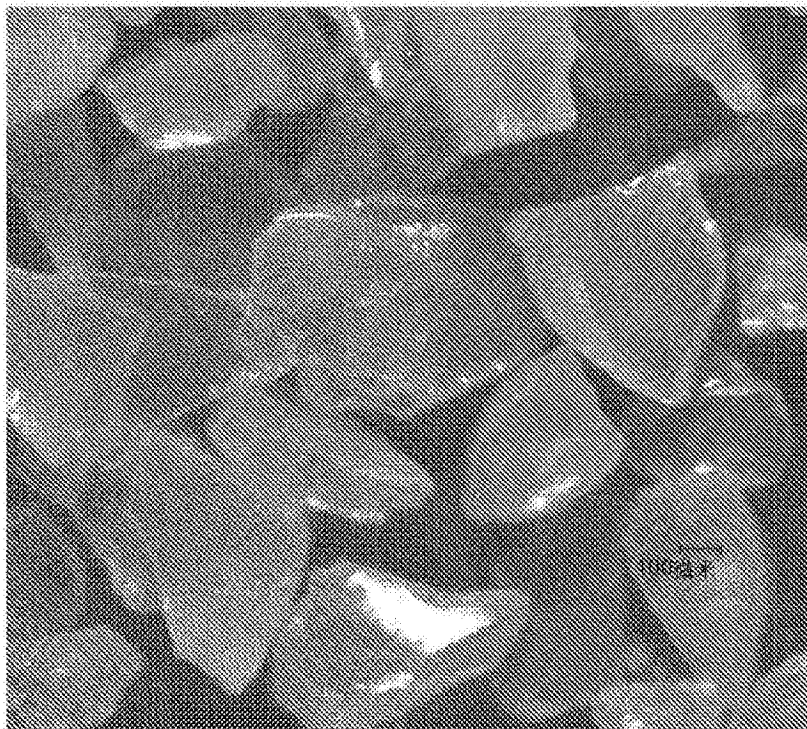


图6a

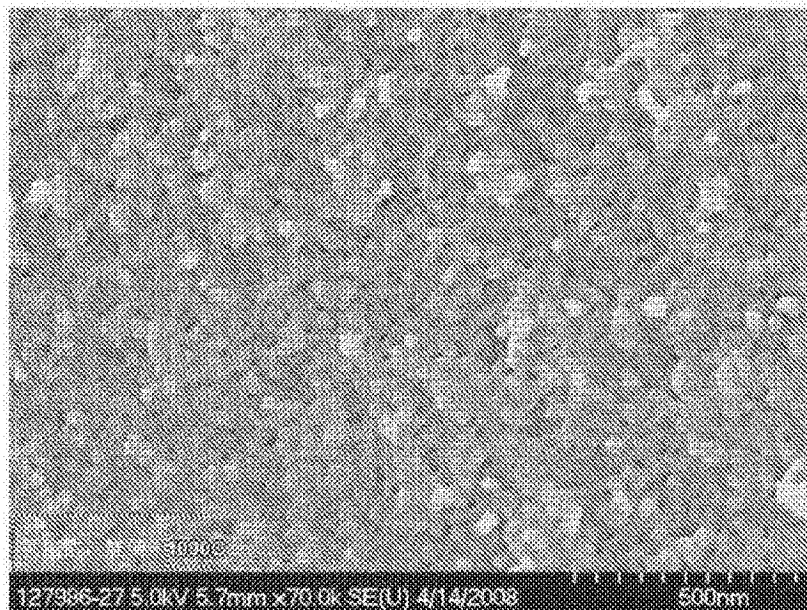


图6b

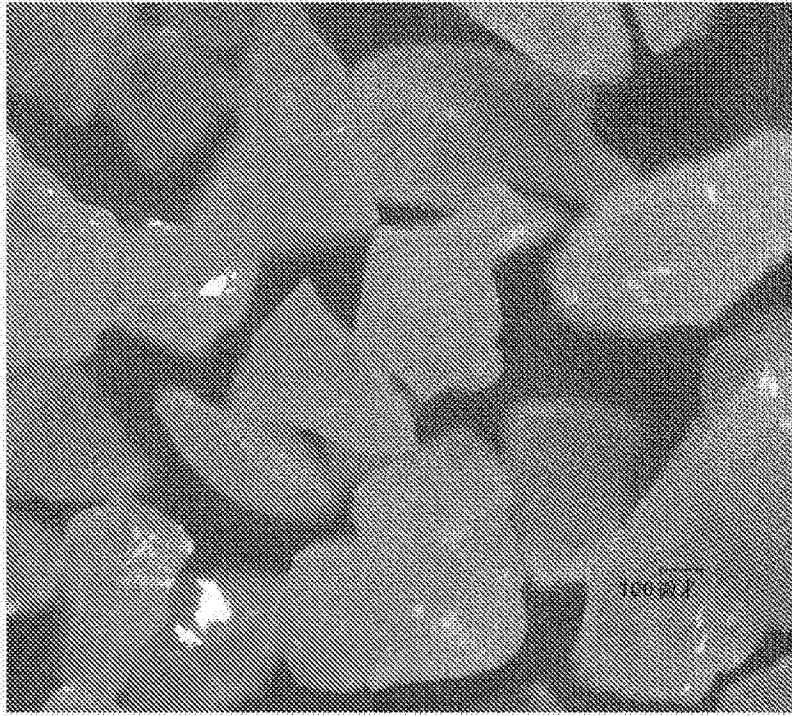


图7a

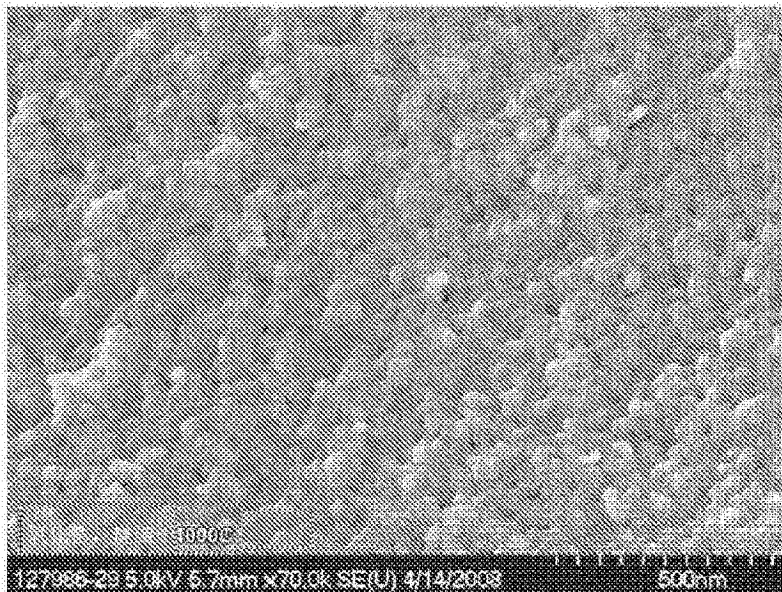


图7b

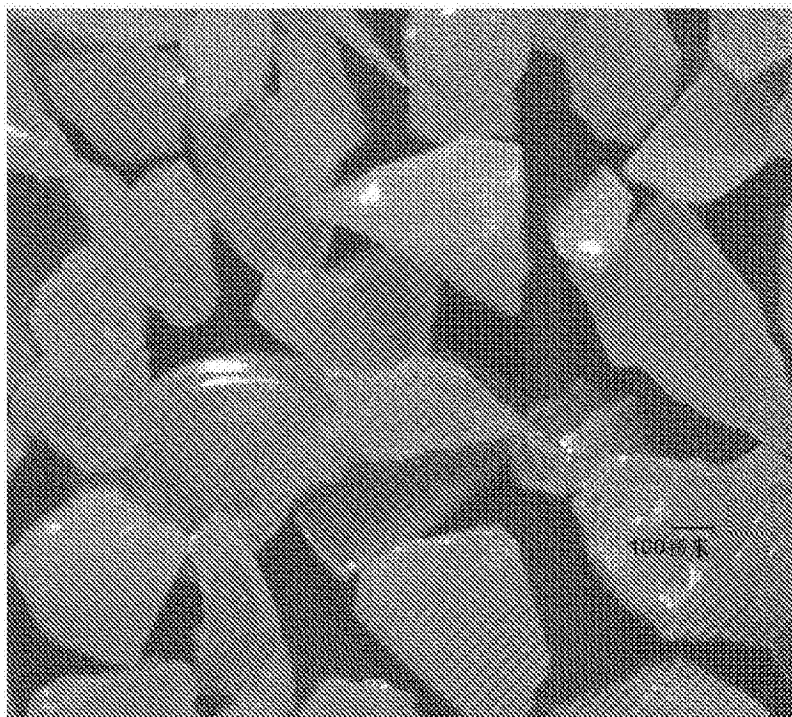


图8a

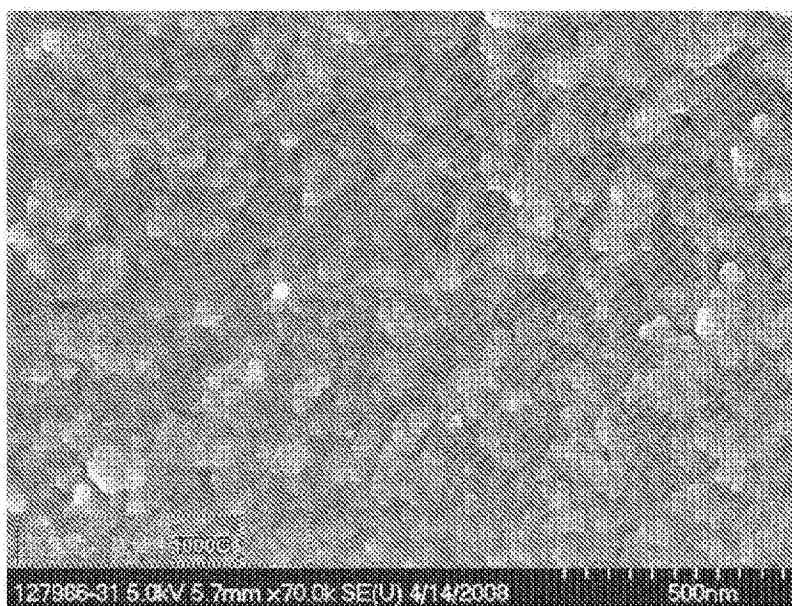


图8b

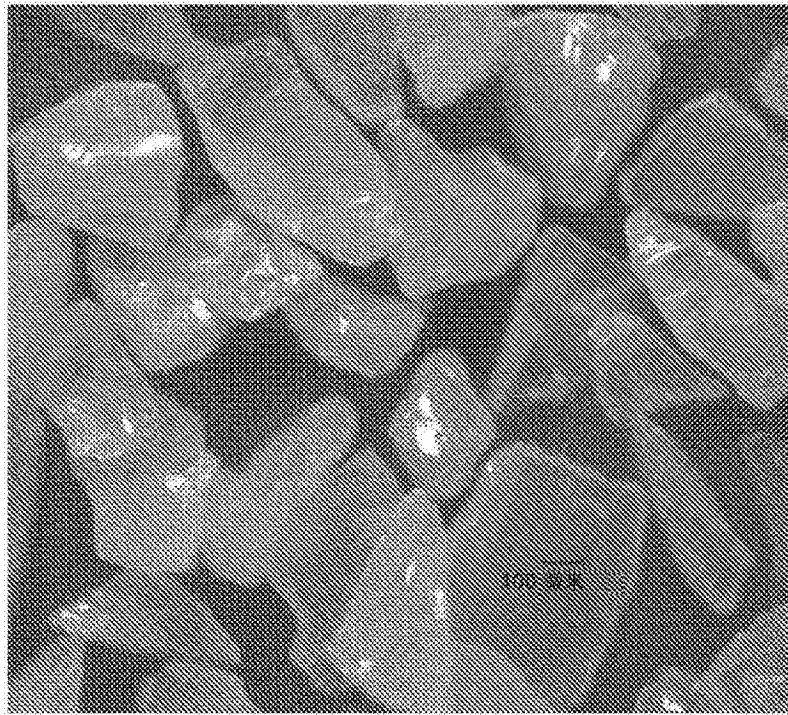


图9a

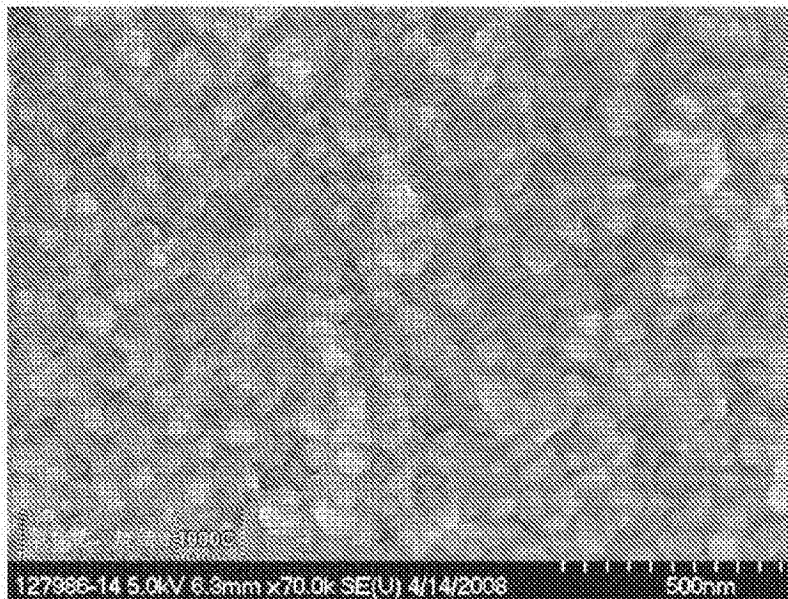


图9b

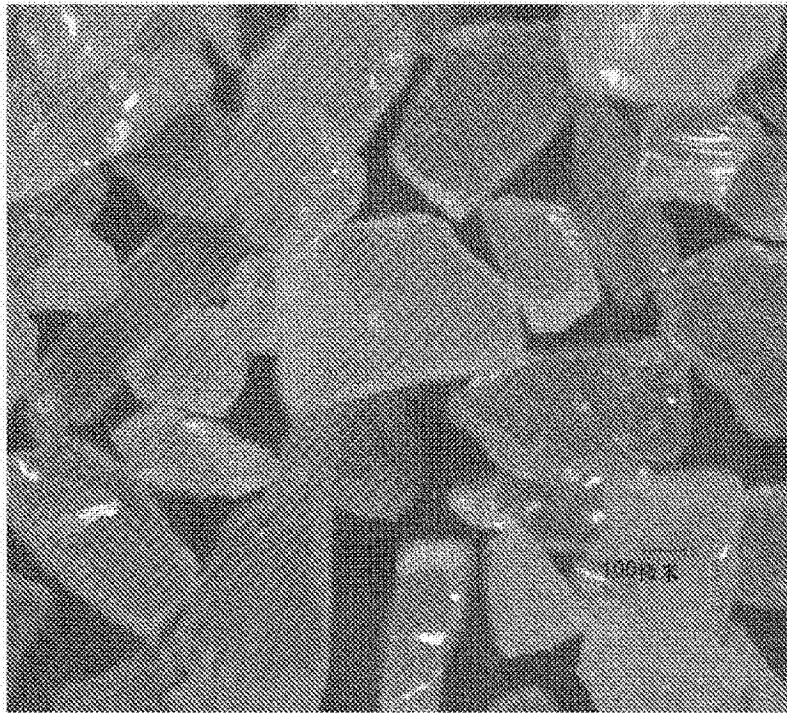


图10a

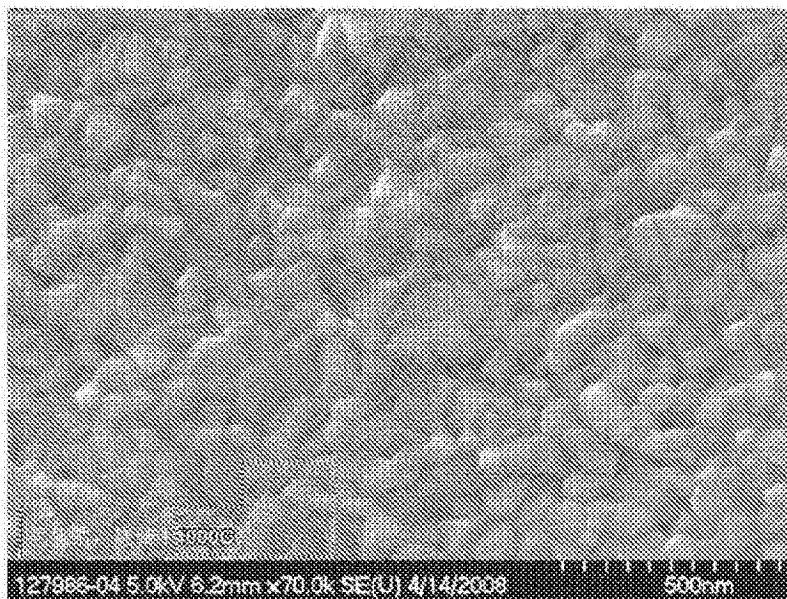


图10b

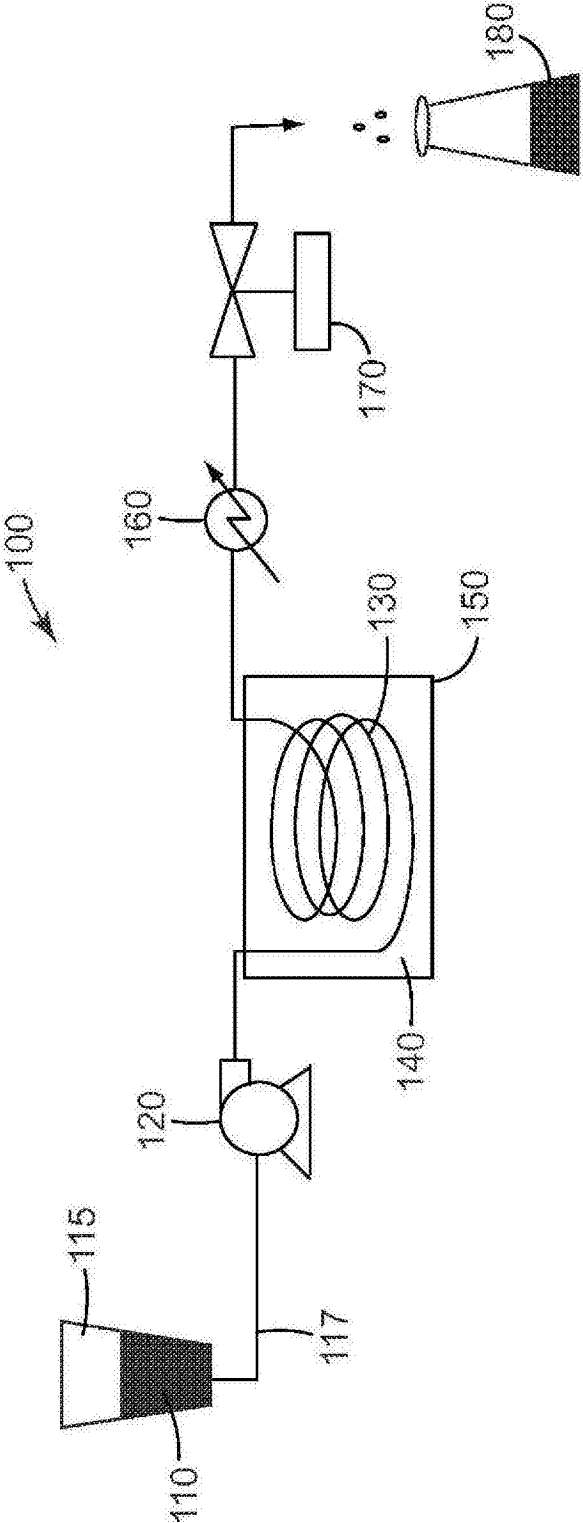


图11