

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025550.8

[51] Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 3/12 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1993442A

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200580025550.8

[30] 优先权

[32] 2004.7.29 [33] US [31] 10/902,455

[86] 国际申请 PCT/US2005/022932 2005.6.28

[87] 国际公布 WO2006/023081 英 2006.3.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.29

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 阿纳托利·Z·罗森夫兰茨

贝尔坎·K·恩德雷斯

托马斯·J·安德森

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郁春艳 郭国清

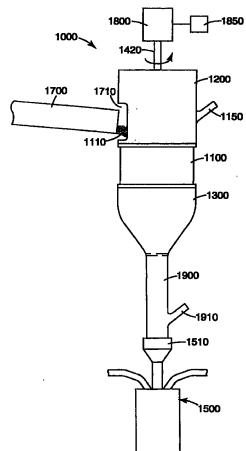
权利要求书 11 页 说明书 51 页 附图 6 页

[54] 发明名称

陶瓷及其制造和使用方法

[57] 摘要

本发明涉及包含氮的陶瓷(包括玻璃和玻璃陶瓷)，及其制备方法。



1. 一种玻璃，基于玻璃的总重量，包括(a)至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 (b) 至少 0.1wt% 的 N，其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括总共不超过 10wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

2. 如权利要求 1 的玻璃，其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括至少 60wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.2wt% 的 N。

3. 如权利要求 1 的玻璃，其中所述玻璃另外包括除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的至少一种金属氧化物，所述至少一种金属氧化物选自  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Th}_4\text{O}_7$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、及其组合。

4. 一种陶瓷，包括权利要求 1 的玻璃。

5. 一种制造如权利要求 1 的玻璃的方法，所述方法包括：

提供包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 N 源的熔融体，其足以提供具有至少 35wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% N 的熔融体，其中所述熔融体基于熔融体的总重量，包括总共不超过 10wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ；和

冷却所述熔融体，以提供玻璃。

6. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：

提供包括如权利要求 1 玻璃的玻璃珠，所述玻璃具有 Tg；加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和冷却聚结的形状以提供制品。

7. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：

提供包括如权利要求 1 玻璃的玻璃粉，所述玻璃具有 Tg；  
加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

8. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理如权利要求 1 的玻璃，以将所述玻璃的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

9. 一种玻璃，基于玻璃的总重量，包括(a)大于 70wt%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，  
和(b)至少 0.1wt%的 N。

10. 如权利要求 9 的玻璃，其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括至少 60wt%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和至少 0.2wt%的 N。

11. 一种陶瓷，包括如权利要求 9 的玻璃。

12. 一种制造如权利要求 9 的玻璃的方法，所述方法包括：  
提供包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 N 源的熔融体，其足以提供基于熔融体的总重量具有至少 70wt%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)至少 0.1wt%的 N 的熔融体；和  
冷却所述熔融体，以提供玻璃。

13. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：  
提供包括如权利要求 9 玻璃的玻璃珠，所述玻璃具有 Tg；  
加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

14. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：  
提供包括如权利要求 9 玻璃的玻璃粉，所述玻璃具有 Tg；  
加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

15. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理如权利要求 9 的玻璃，以将所述玻璃的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

16. 一种玻璃，包括(a)基于玻璃的总重量至少 35wt%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物，(c) 除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和(d)基于玻璃的总重量至少 0.1wt%的 N, 其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 70wt%，和其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括总共不超过 30wt%的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

17. 如权利要求 16 的玻璃，其中所述玻璃基于玻璃的总重量包括至少 40wt%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.2wt%的 N，和其中基于玻璃的总重量，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 75wt%。

18. 一种陶瓷，包括如权利要求 16 的玻璃。

19. 一种制造如权利要求 16 的玻璃的方法，所述方法包括：  
提供包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物、除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物和 N 源的熔融体，其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 N 存在的量足以提供具有至少 35wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.1wt% N 的熔融体，其中所述熔融体的至少 70wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物构成，和其中所述熔融体基于熔融体的总重量，包括总共不超过 30wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ；和  
冷却所述熔融体，以提供玻璃。

20. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：  
提供包括如权利要求 16 玻璃的玻璃珠，所述玻璃具有 Tg；  
加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

21. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：

提供包括如权利要求 16 玻璃的玻璃粉，所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

22. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理如权利要求 16 的玻璃，以将所述玻璃的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

23. 一种玻璃，包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，基于玻璃的总重量至少 0.1wt% 的 N，  
至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ ，其中基于玻璃的总重量，  
所述玻璃的至少 80wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至  
少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  共同构成。

24. 如权利要求 23 的玻璃，其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包  
括至少 60wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.2wt% 的 N，和其中基于玻璃的总重量，  
所述玻璃的至少 80wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至少一种  
 $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  共同构成。

25. 一种陶瓷，包括如权利要求 23 的玻璃。

26. 一种制造如权利要求 23 的玻璃的方法，所述方法包括：

提供包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ 、  
和 N 源的熔融体，其中 N 存在的量足以提供具有至少 0.1wt% N 的熔  
融体，其中基于熔融体的总重量，所述熔融体的至少 80wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、  
至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  构成；和  
冷却所述熔融体，以提供玻璃。

27. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：

提供包括如权利要求 23 玻璃的玻璃珠，所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃珠到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和冷却聚结的形状以提供制品。

28. 一种制造包括玻璃的制品的方法，所述方法包括：  
提供包括如权利要求 23 玻璃的玻璃粉，所述玻璃具有 T<sub>g</sub>；  
加热玻璃粉到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和冷却聚结的形状以提供制品。

29. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理如权利要求 23 的玻璃，以将所述玻璃的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

30. 一种玻璃陶瓷，基于玻璃陶瓷的总重量，包括(a)至少 35wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)至少 0.1wt% 的 N，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷包括总共不超过 10wt% 的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

31. 如权利要求 30 的玻璃陶瓷，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷包括至少 60wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和至少 0.2wt% 的 N。

32. 一种研磨粒子，包括如权利要求 30 的玻璃陶瓷。

33. 具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中所述多个研磨粒子的至少一部分是如权利要求 30 的研磨粒子。

34. 一种研磨制品，包括粘合剂和多个研磨粒子，其中所述研磨粒子的至少一部分是如权利要求 30 的研磨粒子。

35. 如权利要求 34 的研磨制品，其中所述研磨制品是粘合的研磨制品、无纺的研磨制品或涂覆的研磨制品。

36. 一种制造如权利要求 30 的玻璃的方法，所述方法包括：

热处理玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 26 的玻璃陶瓷，所述玻璃基于玻璃的总重量包括(a)至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，其中基于玻璃的总重量，所述玻璃包括总共不超过 10wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

37. 一种制造制品的方法，所述方法包括：

提供包括玻璃的玻璃珠，所述玻璃基于玻璃的总重量，包括(a)至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，其中基于玻璃的总重量，所述玻璃包括总共不超过 10wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，和所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 30 的玻璃陶瓷。

38. 一种制造制品的方法，所述方法包括：

提供包括玻璃的玻璃粉，所述玻璃基于玻璃的总重量，包括(a)至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，其中基于玻璃的总重量，所述玻璃包括总共不超过 10wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，和所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 30 的玻璃陶瓷。

39. 一种玻璃陶瓷，基于玻璃陶瓷的总重量，包括(a)大于 70wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N。

40. 如权利要求 39 的玻璃陶瓷，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷包括至少 75wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.2wt% 的 N。

- 
41. 一种研磨粒子，包括如权利要求 39 的玻璃陶瓷。
42. 具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中所述多个研磨粒子的至少一部分是如权利要求 41 的研磨粒子。
43. 一种研磨制品，包括粘合剂和多个研磨粒子，其中所述研磨粒子的至少一部分是如权利要求 41 的研磨粒子。
44. 如权利要求 43 的研磨制品，其中所述研磨制品是粘合的研磨制品、无纺的研磨制品或涂覆的研磨制品。
45. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括：  
热处理玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 39 的玻璃陶瓷，所述玻璃基于玻璃的总重量包括(a)大于 70wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N。
46. 一种制造制品的方法，所述方法包括：  
提供包括玻璃的玻璃珠，所述玻璃基于玻璃的总重量包括(a)大于 70wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，和所述玻璃具有 Tg;  
加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和  
热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 39 的玻璃陶瓷。
47. 一种制造制品的方法，所述方法包括：  
提供包括玻璃的玻璃粉，所述玻璃基于玻璃的总重量包括(a)大于 70wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，和所述玻璃具有 Tg;  
加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 39 的玻璃陶瓷。

48. 一种玻璃陶瓷，包括(a)基于玻璃陶瓷的总重量至少 35wt%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，(b)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物，(c)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和(d)基于玻璃陶瓷的总重量至少 0.1wt%的 N，其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃陶瓷的至少 70wt%，和其中所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量，包括总共不超过 30wt%的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

49. 如权利要求 48 的玻璃陶瓷，其中所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量，包括至少 40wt%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和至少 0.2wt%的 N，和其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 75wt%。

50. 一种研磨粒子，包括如权利要求 48 的玻璃陶瓷。

51. 具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中所述多个研磨粒子的至少一部分是如权利要求 50 的研磨粒子。

52. 一种研磨制品，包括粘合剂和多个研磨粒子，其中所述研磨粒子的至少一部分是如权利要求 50 的研磨粒子。

53. 如权利要求 52 的研磨制品，其中所述研磨制品是粘合的研磨制品、无纺的研磨制品或涂覆的研磨制品。

54. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括：  
热处理玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 48 的玻璃陶瓷，所述玻璃包括(a)基于玻璃的总重量至少 35wt%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，(b)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物，(c)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和(d)基于玻璃的总重量至少 0.1wt%的 N，其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 70wt%，

和其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括总共不超过 30wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

55. 一种制造制品的方法，所述方法包括：

提供包括玻璃的玻璃珠，所述玻璃包括(a)基于玻璃的总重量至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，(b)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物，(c)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和(d)基于玻璃的总重量至少 0.1wt% 的 N，其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 70wt%，和其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括总共不超过 30wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，和所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 48 的玻璃陶瓷。

56. 一种制造制品的方法，所述方法包括：

提供包括玻璃的玻璃粉，所述玻璃包括(a)基于玻璃的总重量至少 35wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，(b)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第一金属氧化物，(c)除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和(d)基于玻璃的总重量至少 0.1wt% 的 N，其中所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第一金属氧化物和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的至少 70wt%，和其中所述玻璃基于玻璃的总重量，包括总共不超过 30wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，和所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 48 的玻璃陶瓷。

57. 一种玻璃陶瓷，包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，基于玻璃陶瓷的总重量至少 0.1wt% 的 N，至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ ，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷的至少 80wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一

种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub> 共同构成。

58. 如权利要求 57 的玻璃陶瓷，其中所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量包括至少 0.2wt% 的 N，和其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷的至少 80wt% 由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub> 共同构成，和其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷包括至少 60wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

59. 一种研磨粒子，包括如权利要求 57 的玻璃陶瓷。

60. 具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中所述多个研磨粒子的至少一部分是如权利要求 59 的研磨粒子。

61. 一种研磨制品，包括粘合剂和多个研磨粒子，其中所述研磨粒子的至少一部分是如权利要求 59 的研磨粒子。

62. 如权利要求 61 的研磨制品，其中所述研磨制品是粘合的研磨制品、无纺的研磨制品或涂覆的研磨制品。

63. 一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括：

热处理玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 57 的玻璃陶瓷，所述玻璃包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、基于玻璃的总重量至少 0.1wt% 的 N、和至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub>，其中基于玻璃的总重量，所述玻璃的至少 80wt% 由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub> 共同构成。

64. 一种制造制品的方法，所述方法包括：

提供包括玻璃的玻璃珠，所述玻璃基于玻璃的总重量，包括(a)大于 70wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)至少 0.1wt% 的 N，和所述玻璃具有 T<sub>g</sub>；

加热玻璃珠到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和

热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 57 的玻璃陶瓷。

65. 一种制造制品的方法，所述方法包括：  
提供包括玻璃的玻璃粉，所述玻璃基于玻璃的总重量包括(a)大于 70wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和(b)至少 0.1wt% 的 N，和所述玻璃具有 Tg；  
加热玻璃粉到 Tg 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
热处理所述聚结的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成如权利要求 57 的玻璃陶瓷。

## 陶瓷及其制造和使用方法

### 背景技术

许多玻璃、结晶陶瓷和玻璃陶瓷材料是已知的，包括一些具有氮氧化物组合物的材料。许多氧化物玻璃体系利用众所周知的玻璃形成体例如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，以有助于形成玻璃。用这些玻璃形成体形成的一些玻璃组合物可以热处理，以形成玻璃陶瓷。由这种玻璃形成体形成的玻璃和玻璃陶瓷的最高使用温度一般小于  $1200^\circ\text{C}$ ，通常约  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ 。玻璃陶瓷往往比形成它们的玻璃更耐热。

另外，已知的玻璃和玻璃陶瓷的许多性能被玻璃形成体的固有性能限制。例如，对于  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  基玻璃和玻璃陶瓷，杨氏模量、硬度和强度相对较低。与例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{ZrO}_2$  比较，这些玻璃和玻璃陶瓷一般具有差的机械性能。

尽管一些基于稀土氧化物-氧化铝的玻璃（参见，例如，美国专利 6,482,758 (Weber) 和 2000 年 2 月 15 日公开的日本文件 JP 2000-045129）是已知的，但是希望另外的新型玻璃和玻璃陶瓷，以及两种已知的与新型的玻璃和玻璃陶瓷的用途。

另一个方面中，各种研磨粒子（例如，金刚石粒子、立方氮化硼粒子、熔融的研磨粒子，与烧结的陶瓷研磨粒子（包括溶胶-凝胶衍生的研磨粒子））在现有技术中是已知的。在一些研磨应用中，研磨粒子以松散的形式使用，虽然在其它的应用中，所述粒子被复合到研磨制品（例如，涂覆研磨制品，粘合的研磨制品，无纺的研磨制品和研磨刷）中。

研磨行业继续需要新的研磨粒子和研磨制品，以及其制造方法。

## 发明内容

本发明包括提供例如玻璃（包括含有玻璃的陶瓷）和玻璃陶瓷。

一个方面中，本发明提供玻璃，其基于玻璃的总重量，包括(a)至少35(在一些实施方式中，至少40, 45, 50, 55, 60, 65, 70或甚至至少75)wt%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(b)至少0.1(在一些实施方式中至少0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4或甚至至少5)wt%的N(即，氮)，其中所述玻璃基于玻璃的总重量包括总共不超过10(在一些实施方式中，不超过5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1或甚至0)wt%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。在一些实施方式中，所述玻璃另外包括除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之外的至少一种金属氧化物(例如选自如下的金属氧化物：BaO, CaO, CeO<sub>2</sub>, CuO, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>，及其组合)。在一些实施方式中，陶瓷包括玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃，其基于玻璃的总重量包括(a)大于70(在一些实施方式中至少75, 80, 85, 90, 95, 或甚至100)wt%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(b)至少0.1(在一些实施方式中，至少0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4或甚至至少5)wt%的N。在一些实施方式中，所述玻璃另外包括除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之外的至少一种金属氧化物(例如选自如下的金属氧化物：BaO, CaO, CeO<sub>2</sub>, CuO, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>，及其组合)。在一些实施方式中，陶瓷包括玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃，其包括(a)基于玻璃的总重量，至少35(在一些实施方式中至少40, 45, 50, 55, 60, 65, 70或甚至至少75)wt%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，(b)除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之外的第一金属氧化物，(c)

除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的第二不同的金属氧化物，和 (d) 基于玻璃的总重量，至少 0.1 (在一些实施方式中，至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5) wt% 的 N，其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，第一金属氧化物，和第二金属氧化物总共组成所述玻璃的 70 (在一些实施方式中，至少 75, 80, 85, 90, 95 或甚至 100) wt%，和其中所述玻璃基于玻璃的总重量包括总共不超过 30 (在一些实施方式中，不超过 25, 20, 15, 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 或甚至 0) wt% 的  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ , 和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。在一些实施方式中，第一金属氧化物选自：  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_4\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 和  $\text{ZrO}_2$ 。在一些实施方式中，第一和第二金属氧化物独立地选自：  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Th}_4\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ 。在一些实施方式中，陶瓷包括玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃，包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，基于玻璃的总重量至少 0.1 (在一些实施方式中至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5) wt% 的 N，至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ ，其中基于玻璃的总重量，所述玻璃的至少 80 (在一些实施方式中，至少 85, 90, 95, 97, 98, 99 或甚至 100) wt% 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  共同构成。在一些实施方式中，所述玻璃基于玻璃的总重量，包括至少 35, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 或甚至至少 75 wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在一些实施方式中，所述玻璃除  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、REO、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  之外另外包括至少一种金属氧化物（例如选自  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TiO}_2$  及其组合的金属氧化物）。在一些实施方式中，陶瓷包括玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃，包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，基于玻璃的总重量至少 0.1 (在一些实施方式中至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5) wt% 的 N，至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$ ，

其中基于玻璃的总重量，所述玻璃的至少 80（在一些实施方式中，至少 85, 90, 95, 97, 98, 99 或甚至 100）wt%由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、至少一种 REO 或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、和至少一种  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{HfO}_2$  共同构成。在一些实施方式中，所述玻璃另外包括除  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、REO、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、和  $\text{ZrO}_2$  之外的至少一种金属氧化物（例如，除  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、REO、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、和  $\text{ZrO}_2$  之外的选自  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TiO}_2$  及其组合的至少一种金属氧化物）。在一些实施方式中，陶瓷包括玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种制造本发明玻璃的方法。在制造本发明玻璃的一个示例性方法中，所述方法包括：

提供包括将存在于所述玻璃中的至少金属氧化物和 N 源的熔融体（例如，熔融将存在于所述玻璃中的至少金属氧化物和 N 源，以提供熔融体）；和

冷却所述熔融体，以提供玻璃。

另一个方面中，本发明提供一种制造包括本发明玻璃的陶瓷的方法。在制造包括本发明玻璃的陶瓷的另一种示例性方法中，所述方法包括：

提供包括将存在于所述玻璃中的至少金属氧化物和 N 源的熔融体（例如，熔融将存在于所述玻璃中的至少金属氧化物和 N 源，以提供熔融体）；和

冷却所述熔融体，以提供陶瓷。

另一个方面中，本发明提供制造包括本发明玻璃的制品的方法。在制造这种制品的一个示例性方法中，所述方法包括：

提供包括本发明的玻璃的玻璃珠，所述玻璃具有 Tg；

加热玻璃珠到 Tg 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和  
冷却聚结的形状以提供制品。

在制造这种包括本发明玻璃的制品的另一种示例性方法中，所述

方法包括：

提供包括本发明玻璃的玻璃粉（例如压碎玻璃（如玻璃珠）以提供玻璃粉），所述玻璃具有 T<sub>g</sub>；

加热玻璃粉到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和冷却聚结的形状以提供制品。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃陶瓷，其基于玻璃陶瓷的总重量，包括(a)至少 35 (在一些实施方式中，至少 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 或甚至至少 75) wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和(b)至少 0.1 (在一些实施方式中至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5) wt% 的 N，其中所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量，包括总共不超过 10 (在一些实施方式中，不超过 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 或甚至 0)wt% 的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃陶瓷，其基于玻璃陶瓷的总重量，包括(a)大于 70 (在一些实施方式中至少 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100) wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，和(b)至少 0.1 (在一些实施方式中，至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5 ) wt% 的 N。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃陶瓷，包括(a)基于玻璃陶瓷的总重量至少 35 (在一些实施方式中，至少 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 或甚至至少 75)wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，(b)除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之外的第一金属氧化物，(c)除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之外第二不同的金属氧化物，和 (d) 基于玻璃陶瓷的总重量，至少 0.1 (在一些实施方式中，至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5) wt% 的 N，其中所述 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第一金属氧化物、和第二金属氧化物总共组成所述玻璃陶瓷的至少 70 (在一些实施方式中，至少 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100) wt%，和其中所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量，包括总共不超过 30 (在一些实施方式中，不超过 25, 20, 15, 10, 5, 4 , 3, 2, 1, 0.5, 0.1 或甚至 0)wt% 的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。在一些实施方式中，

第一金属氧化物选自：BaO, CaO, CeO<sub>2</sub>, CuO, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>。在一些实施方式中，第一和第二金属氧化物独立地选自：BaO, CaO, CeO<sub>2</sub>, CuO, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃陶瓷，包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，基于玻璃陶瓷的总重量至少 0.1（在一些实施方式中至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5）wt% 的 N，至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub>，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷的至少 80（在一些实施方式中，至少 85, 90, 95, 97, 98, 99 或甚至 100）wt% 由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub> 共同构成。在一些实施方式中，所述玻璃陶瓷另外包括除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的至少一种、HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 之外的至少一种金属氧化物（例如，除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、和 ZrO<sub>2</sub> 之外的选自 BaO、CaO、MgO、SrO、TiO<sub>2</sub> 及其组合的至少一种金属氧化物）。

另一个方面中，本发明提供一种玻璃陶瓷，包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，和基于所述玻璃陶瓷的总重量至少 0.1（在一些实施方式中至少 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4 或甚至至少 5）wt% 的 N，至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub>，其中基于玻璃陶瓷的总重量，所述玻璃陶瓷的至少 80（在一些实施方式中，至少 85, 90, 95, 97, 98, 99 或甚至 100）wt% 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、至少一种 REO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和至少一种 ZrO<sub>2</sub> 或 HfO<sub>2</sub> 共同构成。在一些实施方式中，所述玻璃陶瓷基于玻璃陶瓷的总重量，包括至少 35, 40, 45, 50, 55, 65, 70，或至少 75wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在一些实施方式中，所述玻璃陶瓷另外包括至少一种除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、和 ZrO<sub>2</sub> 之外的金属氧化物（例如，选自 BaO、CaO、MgO、SrO、TiO<sub>2</sub> 及其组合的金属氧化物）。

另一个方面中，本发明提供一种制造玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理本发明的玻璃，以将所述玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷并提供玻璃陶瓷（即，至少一部分玻璃结晶）。另一个方面中，本发明提供一种制造本发明玻璃陶瓷的方法，所述方法包括热处理含有本发明玻璃的陶瓷，以将所述玻璃的至少一部分转变成玻璃陶瓷（即，将所述玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷）。

另一个方面中，本发明提供制造玻璃陶瓷制品的方法。在一个示例性方法中，所述方法包括：

提供玻璃珠，所述玻璃为本发明的玻璃，所述玻璃具有 T<sub>g</sub>；  
加热玻璃珠到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃珠聚结，形成一定形状；和  
热处理所述玻璃制品，以将所述玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷并提供玻璃陶瓷制品。任选地，在热处理以前至少部分冷却所述聚结的玻璃。

在另一种制造玻璃陶瓷制品的示例性方法中，所述方法包括：  
提供玻璃粉（例如压碎玻璃（如玻璃珠）以提供玻璃粉），所述玻璃包括本发明的玻璃，所述玻璃具有 T<sub>g</sub>；  
加热玻璃粉到 T<sub>g</sub> 以上，使得所述玻璃粉聚结，形成一定形状；和  
热处理所述玻璃制品，以将所述玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷并提供玻璃陶瓷制品。任选地，在热处理以前至少部分冷却所述聚结的玻璃。

本发明陶瓷的一些实施方式包括陶瓷的玻璃（例如玻璃陶瓷的玻璃）的量，基于陶瓷总体积，例如可为至少 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或 100 体积%。本发明陶瓷的一些实施方式包括陶瓷的结晶陶瓷（例如玻璃陶瓷的结晶陶瓷）的量，基于陶瓷总体积，例如可为至少 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 或 100 体积%。

本发明的一些实施方式包括陶瓷，所述陶瓷包括结晶陶瓷（例如，至少 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 或 100 体积%的结晶陶瓷。

本发明中：

"无定形材料"指源于熔融体和/或蒸气相的材料，其缺乏如通过 X-射线衍射确定的任何大范围晶体结构，和/或具有由 DTA（差示热分析）通过本发明中称为"差示热分析"的测试确定的相当于无定形材料结晶的放热峰；

"陶瓷"包括玻璃，结晶陶瓷，玻璃陶瓷及其组合；

"络合的金属氧化物"指包括两种或更多种不同的金属元素和氧的金属氧化物（例如  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

"络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物"指络合的金属氧化物，基于理论上的氧化物基础，其包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和除 Al 之外的一种或多种金属元素（例如， $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 和  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

"络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ "指络合的金属氧化物，基于理论上的氧化物基础，其包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ （例如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

"络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ "指络合的金属氧化物，基于理论上的氧化物基础，其包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和稀土氧化物（例如， $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  和  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

"玻璃"指显示出玻璃化转变温度的无定形材料；

"玻璃陶瓷"指包括通过热处理玻璃形成的晶体的陶瓷；

" $T_g$ "指玻璃化转变温度，如通过本发明中称为"差示热分析"的测试确定；

" $T_x$ "指结晶温度，如通过本发明中称为"差示热分析"的测试确定；

"稀土氧化物"指二氧化铈（例如  $\text{CeO}_2$ ），氧化镝（例如  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ），氧化铒（例如  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ），氧化铕（例如  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ），氧化钆（例如  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ），氧化钬（例如  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ），氧化镧（例如， $\text{La}_2\text{O}_3$ ），氧化镥（例如， $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ），氧化钕（例如， $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ），氧化镨（例如， $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ），氧化钐（例如， $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ），氧化铽（例如， $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ），氧化钍（例如， $\text{Th}_4\text{O}_7$ ），氧化铥

(例如,  $Tm_2O_3$ ), 和氧化镱 (例如,  $Yb_2O_3$ ), 及其组合; 和"REO"指稀土氧化物 (S)。

另外, 本发明中应理解除非指出金属氧化物 (例如  $Al_2O_3$ , 络合的  $Al_2O_3 \cdot$  金属氧化物等) 是晶体, 那么例如, 在玻璃陶瓷中其可为玻璃, 晶体或部分玻璃和部分晶体。例如, 如果玻璃陶瓷包括  $Al_2O_3$  和  $ZrO_2$ , 那么  $Al_2O_3$  和  $ZrO_2$  每一种可以为玻璃态, 结晶态, 或部分玻璃态和部分结晶态, 或甚至与另一种金属氧化物的反应产物, 例如除非指出例如  $Al_2O_3$  以晶体  $Al_2O_3$  或  $Al_2O_3$  特定的结晶相 (例如  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) 存在, 其可以晶体  $Al_2O_3$  和/或一种或多种结晶的络合  $Al_2O_3 \cdot$  金属氧化物的一部分存在。

本发明一些实施方式的陶瓷可被制成、形成、或转变成珠 (例如直径至少 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, 1 毫米, 5 毫米, 或至少 10 毫米的珠), 制品 (例如, 板), 纤维, 粒子, 和涂层 (例如, 薄涂层)。珠的实施方式可以用于例如反射装置如后反光镜片、字母数字板和路面标线中。所述粒子和纤维的实施方式可用于例如绝热, 填料或复合物中的强化材料 (例如, 陶瓷、金属或聚合基质复合物)。薄涂层的实施方式可以用于例如涉及耐磨和热管理应用的防护层。本发明制品的例子包括厨房用具 (例如板), 牙科支架和增强材料 (例如粒子和纤维), 切割刀具刀刃, 研磨材料, 和气体引擎的结构部件 (例如阀和轴承)。其他制品的示例性实施方式包括在本体或其他基材的外表面上具有陶瓷防护涂层的那些。本发明的某些陶瓷粒子可以特别地用作研磨粒子。所述研磨粒子可被复合到研磨制品中, 或以松散的形式使用。

研磨粒子通常在使用以前分级成给定的粒度分布。这种分布通常具有从粗糙粒子到细粒子的粒度范围。在研磨剂领域中, 有时该范围称为"粗糙的", "控制的"和"细小的"的级分。根据研磨剂行业接受的分

级标准分级的研磨粒子，对于各种标称等级的粒度分布指定在具体的数值范围之内。这种行业接受的分级标准（即指定的标称等级）包括被称为 American National Standards Institute, Inc. (ANSI) 标准，Federation of European Producers of Abrasive Products (EEPA) 标准，和 Japanese Industrial Standard (JIS) 标准的那些。一方面，本发明提供具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中多个研磨粒子的至少一部分为本发明的研磨粒子。在一些实施方式中，基于多个研磨粒子的总重量，所述多个研磨粒子的至少 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或 100wt% 为本发明的研磨粒子。

另一个方面中，本发明提供包括本发明玻璃陶瓷的研磨粒子（包括玻璃陶瓷研磨粒子）。本发明也提供具有指定标称等级的多个研磨粒子，其中多个研磨粒子的至少一部分为本发明的研磨粒子。另一个方面中，本发明提供包括粘合剂和多个研磨粒子的研磨制品（例如，粘合的研磨制品，无纺的研磨制品或涂覆的研磨制品），其中所述研磨粒子的至少一部分是本发明的研磨粒子。

另一个方面中，本发明提供一种制造研磨粒子的方法。在另一种制造研磨粒子的示例性方法中，所述方法包括热处理本发明的玻璃粒子，以将玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷，并提供本发明的玻璃陶瓷和研磨粒子。在一些实施方式中，所述方法另外包括分级本发明的研磨粒子，以提供具有指定标称等级的多个研磨粒子。在一些实施方式中，以具有指定标称等级的多个粒子形式提供待被热处理的玻璃粒子，其中所述粒子的至少一部分是多个玻璃粒子。

另一种制造研磨粒子的示例性方法中，所述方法包括热处理包括本发明玻璃的粒子，以将玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷，并提供本发明的玻璃陶瓷和研磨粒子。在一些实施方式中，所述方法另外包括分级本发明的研磨粒子，以提供具有指定标称等级的多个研磨粒子。

在一些实施方式中，以具有指定标称等级的多个粒子的形式提供待被热处理的包括玻璃的粒子，其中所述粒子的至少一部分是多个包括玻璃的粒子。

另一种制造研磨粒子的示例性方法中，所述方法包括热处理本发明的玻璃，以将玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷，并提供玻璃陶瓷和压碎所述玻璃陶瓷，以提供本发明的研磨粒子。在一些实施方式中，所述方法另外包括分级本发明的研磨粒子，以提供具有指定标称等级的多个研磨粒子。

另一种制造研磨粒子的示例性方法中，所述方法包括热处理包括本发明玻璃的陶瓷，以将玻璃的至少一部分转变成结晶陶瓷，并提供玻璃陶瓷和压碎所述玻璃陶瓷，以提供本发明的研磨粒子。在一些实施方式中，所述方法另外包括分级本发明的研磨粒子，以提供具有指定标称等级的多个研磨粒子。

本发明的研磨制品包括粘合剂和多个研磨粒子，其中研磨粒子的至少一部分是本发明的研磨粒子。示例性研磨制品包括涂覆的研磨制品，粘合的研磨制品（例如轮），无纺的研磨制品和研磨刷。涂覆的研磨制品通常包括具有第一和第二相对主表面的背衬，其中粘合剂和多个研磨粒子在第一主表面的至少一部分上形成研磨层。

在一些实施方式中，基于研磨制品中研磨粒子的总重量，所述研磨制品中研磨粒子的至少 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或 100wt%为本发明的研磨粒子。

本发明也提供研磨表面的方法，所述方法包括：  
使本发明的研磨粒子与工件的表面接触；和  
移动本发明的研磨粒子或接触表面的至少一种，以用至少一种本

发明的研磨粒子研磨所述表面的至少一部分。

#### 附图说明

图 1 是装置的示例性实施方式的侧视图，所述装置包括用于火焰熔融装置的粉末加料器组件。

图 2 是图 1 装置的剖视图。

图 3 是图 1 装置的拆分剖视图。

图 4 是图 1 粉末加料器组件一部分的侧视图。

图 5 是图 1 粉末加料器组件的部分透视图。

图 6 是图 1 粉末加料器组件部分的横断面视图。

图 7 是包括本发明研磨粒子的涂覆的研磨制品的部分横截面视图。

图 8 是包括本发明研磨粒子的粘合的研磨制品的透视图。

图 9 是包括本发明研磨粒子的无纺研磨制品的部分视图。

#### 详细说明

本发明涉及包括氮的玻璃和玻璃陶瓷，及其制造方法。通过选择必要的原材料和处理技术制备所述玻璃。

包括商业源的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  源（基于理论上的氧化物基础）包括铝土矿（包括天然存在的铝土矿和合成产生的铝土矿），煅烧铝土矿，水合氧化铝（例如勃姆石和水铝矿），铝，拜耳法氧化铝，铝矿， $\gamma$  氧化铝， $\alpha$  氧化铝，铝盐，硝酸铝及其组合。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  源可以包括或仅提供  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  源可以包括或提供  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以及除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外的一种或多种金属氧化物（包括或含有络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物的材料（例如  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  等））。

可商业得到的金属氮化物源（例如  $\text{AlN}$ ）包括粉末，金属氮氧化物（例如氮氧化铝）（ $\text{AlON}$ ）粉末，和包括例如至少一种金属（例如铝）氮化物和/或除 Al 之外的至少一种其他金属的矿物。其他包含氮（例如氮气（例如氮气可被注入到熔融体中））的材料也可用作原料。

包括商业源的稀土氧化物源包括稀土氧化物粉末，稀土金属，包含稀土的矿物（例如氟碳铈镧矿和独居石），稀土盐，稀土硝酸盐和稀土碳酸盐。稀土氧化物源可以包括或仅提供稀土氧化物。稀土氧化物源可以包括或提供稀土氧化物，和除稀土氧化物之外的一种或多种金属氧化物（包括或含有络合的稀土氧化物·其他金属氧化物的材料（例如  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $CeAl_{11}O_{18}$  等））。

包括商业源的  $Y_2O_3$  源（基于理论上的氧化物基础）包括氧化钇粉末，钇，含有钇的矿物，和钇盐（例如，钇的碳酸盐，硝酸盐，氯化物，氢氧化物，及其组合）。 $Y_2O_3$  源可以包括或仅提供  $Y_2O_3$ 。 $Y_2O_3$  源可以包括或提供  $Y_2O_3$ ，和除  $Y_2O_3$  之外的一种或多种金属氧化物（包括或含有络合的  $Y_2O_3$ ·金属氧化物的材料（例如  $Y_3Al_5O_{12}$ ））。

其他有用的金属氧化物也可包括，基于理论上的氧化物基础， $BaO$ ,  $CaO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $Na_2O$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ , 及其组合。包括商业源的源包括氧化物本身，金属粉末，络合氧化物，矿物，碳酸盐，乙盐酸，硝酸盐，氯化物，氢氧化物等。加入这些金属氧化物改性得到陶瓷的物理性能和/或改进处理方法。这些金属氧化物的加入量通常为 0~50wt% 范围内的任何值，根据所需要的性质，在一些实施方式中为 0~25wt%，或甚至 0~50wt% 的陶瓷材料。

对于包括  $ZrO_2$  和  $HfO_2$  的实施方式， $ZrO_2$ :  $HfO_2$  的重量比可为 1:0 (即，全部是  $ZrO_2$ ; 没有  $HfO_2$ ) ~0:1, 以及例如至少约 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 和 5 份(以重量计)  $ZrO_2$  和相应的  $HfO_2$  量 (例如，至少约 99 份(以重量计)  $ZrO_2$  和不大于约 1 份  $HfO_2$ ) 和至少约 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 和 5 份  $HfO_2$  和相应量的  $ZrO_2$ 。

包括商业源的  $ZrO_2$  源（基于理论上的氧化物基础上）包括氧化锆粉末，锆砂，锆，含锆的矿物，和锆盐（例如，锆的碳酸盐，乙盐酸，硝酸盐，氯化物，氢氧化物，及其组合）。另外，或可替换地， $ZrO_2$  源可以包括或提供  $ZrO_2$ ，以及其他金属氧化物例如二氧化铪。包括商业源的  $HfO_2$  源（基于理论上的氧化物基础）包括二氧化铪粉末，铪，含铪矿物和铪盐。另外，或可替换地， $HfO_2$  源可以包括或提供  $HfO_2$ ，以及其他金属氧化物例如  $ZrO_2$ 。

在一些实施方式中，通过将包括具有负的氧化物形成焓的至少一种金属（例如，Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, Mg, Ni, Ag, Ti, Zr，及其组合）M 的粒状金属材料或其合金加到熔融体中，或以其它方式使它们与其它原材料结合而得到金属氧化物源的至少一部分（在一些实施方式中，10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或 100wt%）可能是有利的。尽管不希望限于理论，但认为由与金属的氧化相关的放热反应产生的热，在均匀熔融体的形成和得到的玻璃中是有益的。例如，认为原料内的氧化反应产生的附加加热、最小化或至少降低了不足的热传递，因此有助于熔融体的形成和均一化，特别是在形成 x, y 和 z 方向大于 50（大于 100，或甚至大于 150）微米的玻璃粒子时。也相信附加加热的存在有助于驱动各种化学反应和物理过程（例如致密化和球形化）的完成。另外，相信对于一些实施方式，氧化反应产生的附加加热的存在事实上使得熔融体形成，否则由于所述材料的高熔点这将是困难的或不可实施的。另外，通过氧化反应产生的附加加热事实上使得玻璃形成，否则其不能制造，或者不能以需要的粒度范围制造。本发明的另一个优点包括，在玻璃的形成中，可以在短时间实现许多化学和物理过程例如熔融，致密化和球形化，使得可以实现非常高的淬火速率。对于另外的细节，参见共同未决的 2002 年 8 月 2 日提交的美国专利申请号 10/211,639。

在一些实施方式中，例如，所述原材料独立地进料以形成熔融混

合物。在一些实施方式中，例如，一些原材料混合在一起，而其他的原材料独立地加到熔融混合物中。在一些实施方式中，例如，在熔融之前结合原材料，或将其混合在一起。可以任何适当和已知的方式结合原材料，以形成基本上均匀的混合物。这些结合的方法包括球磨研磨，混合，转动等。球磨中的研磨介质可为金属球，陶瓷球等。例如陶瓷研磨介质可为氧化铝、氧化锆、二氧化硅、氧化镁等。球磨可以在干燥、水性环境、或在溶剂基(例如，异丙醇)环境中进行。如果原料母料包括金属粉末，那么通常希望在研磨期间使用溶剂。该溶剂可为具有适当闪点和分散原材料能力的任何适当的材料。研磨时间可为几分钟到几天，通常在几小时到 24 小时之间。在湿润的或溶剂基研磨系统中，通常通过干燥除去液体介质，使得得到的混合物通常是均匀的和基本上没有水和/或溶剂。如果使用溶剂基研磨系统，在干燥期间，可以使用溶剂回收系统再循环溶剂。干燥之后，得到的混合物可为"干燥饼"的形式。然后在熔融之前可以打碎该饼状混合物或将其压碎成所需粒度。可选择地，例如，可以使用喷雾干燥方法。后者通常提供所需混合物的球形微粒。也可通过包括沉淀和溶胶-凝胶的湿式化学方法制备前体材料。如果需要非常高水平的均一性，那么这种方法是有益的。

通常选择具有一定粒度的粒子原材料，使得可以快速地实现均匀熔融体的形成。通常，具有相对小的平均粒度和窄分布的原材料用于该目的。一些方法中（例如，火焰形成和等离子体喷涂），特别地希望粒子原材料是平均粒度约 5 nm ~ 约 50 微米（在一些实施方式中，约 10 nm ~ 约 20 微米，或甚至约 15 nm ~ 约 1 微米）的那些，其中至少 90（在一些实施方式中，95，或甚至 100）wt% 的粒子是原料，但是也可使用在所述尺寸和范围之外的尺寸。尺寸小于约 5 nm 的粒子往往难以处理（例如，因为进料粒子往往具有差的流动特性，所以它们的流动特性往往是不合要求的）。在典型的火焰形成或等离子喷涂方法中使用大于约 50 微米的粒子往往使得难以得到均匀的熔融体和玻璃和/或需要的组合物。

此外，例如，有些情况下，粒子材料进料到火焰或热的或等离子体喷涂装置中以形成熔融体时，希望以一定的粒度范围提供粒子原材料。尽管不希望限于理论，认为这便于进料粒子的堆积密度和强度。通常，粗糙的原料粒子应该小于需要的熔融体或玻璃粒子的尺寸。另外，过于粗糙的原料粒子往往在进料粒子中具有不足的热和机械应力，例如在火焰形成或等离子体喷涂步骤期间。这种情况最终得到的通常是进料粒子破裂成较小的碎片，由于碎片通常在从热源的多个方向改变它们的轨道，所以组成均匀性损失，所需粒度的玻璃产量下降，或甚至不完全熔融。

玻璃和包括玻璃的陶瓷可通过如下步骤制备，例如，通过加热（包括火焰或等离子体）适当的金属氧化物源和 N 源（例如金属氮化物（如 AlN），金属氮氧化物（例如铝氮氧化物）等（例如氮化物和氮氧化物的各种组合可用作氮源）；另外，金属氮氧化物既可用作氮源，也可用作氧源）（和/或以其它方式提供熔融体中的氮（例如，将氮气注入到熔融体中）来形成熔融体，希望均匀的熔融体，然后快速冷却熔融体，得到玻璃。可通过在任何适当的炉中（例如，感应或电阻加热的炉，燃气炉或电弧炉）熔融金属氧化物源制备玻璃的一些实施方式。

玻璃通常通过相对快速地冷却熔料（即，熔融体）得到。为得到玻璃的淬冷速率（即冷却时间）基于许多因素，包括熔融体的化学组成，组分的玻璃形成能力，熔融体的热性能和得到的玻璃，加工技术，得到玻璃的尺寸和质量，和冷却方法。通常，为形成包括较高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（即，大于 75wt% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）量的玻璃需要相对高的淬冷速率，特别是在没有已知玻璃形成体例如 SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的情况下。类似地，由于难于足够快地散热，将更难将熔融体冷却成更大尺寸的玻璃。

在本发明的一些实施方式中，原材料以粒子形式加热成熔融状态

并随后冷却成玻璃粒子。通常，粒子的粒度大于 25 微米（在一些实施方式中，大于 50, 100, 150, 或甚至 200 微米）。

本发明方法制造玻璃时实现的淬冷速率被认为高于  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  或甚至  $10^6^\circ\text{C}/\text{秒}$ （即，分别在小于 10 秒，小于一秒，小于十分之一秒，小于百分之一秒或甚至小于千分之一秒内从熔融态降温  $1000^\circ\text{C}$ ）。冷却熔融体的方法包括将熔融体释放到冷却介质（例如，高速空气射流，液体（例如冷水），金属板（包括冷却的金属板），金属辊（包括冷却的金属辊），金属球（包括冷却的金属球）等）中。现有技术已知的其他冷却方法包括辊淬冷。例如可以通过在高于熔点通常  $20^\circ\text{C}$  的温度熔融金属氧化物源，并通过在高压下将熔融体喷雾（例如，使用如空气，氩气，氮气等）到高速旋转的辊上而冷却/淬冷所述熔融体，进行辊淬冷。通常，辊由金属组成并且被水冷却。金属叠箱式模具(book molds)也可用于冷却/淬冷熔融体。

冷却速率被认为影响淬冷玻璃的性能。例如，玻璃的玻璃化转变温度，密度及其他性能通常随冷却速率改变。

也可在受控气氛，例如还原的、中性的、或氧化的环境下进行快速冷却，以在冷却期间保持和/或影响需要的氧化态。所述气氛也可以通过影响过冷液体的结晶动力学而影响玻璃的形成。例如，同在空气中的那些相比，已经报道在氩保护气氛下更加过冷的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔融体且没有结晶。也可参见，例如共同未决的美国申请号 10/901,638，其与本发明同一日申请。

一种方法中，玻璃和包括本发明玻璃的陶瓷可利用焰熔法制备，例如，在美国专利号 6,254,981 (Castle) 中所报道的。在该方法中，金属氧化物源和 N 源直接被进料（例如以粒子形式，有时称为"进料粒子"）到燃烧器（例如，甲烷-空气燃烧器，乙炔-氧燃烧器，氢-氧燃烧器等），然后淬冷，例如在水，冷却油，空气等中进行。进料粒子例

如可以通过研磨，凝聚（例如，喷雾干燥），熔融，或烧结金属氧化物源和/或 N 源而形成。进料到火焰的进料粒子的尺寸通常决定包括所得粒子的玻璃的尺寸。

玻璃的一些实施方式也可以通过其他的方法得到，例如：自由下降冷却的激光旋转熔融，Taylor 导线方法，等离子流发生器方法，落锤和铁砧方法，离心淬火，气枪急冷(splat cooling)，单辊和双辊淬冷，辊-板淬冷，和侧滴熔融抽拉法（见，例如，Rapid Solidification of Ceramics Brockway 等人，Metals And Ceramics Information Center, A Department of Defense Information Analysis Center, Columbus, OH, January, 1984）。一些实施方式的玻璃也可通过其他的方法得到，例如：适当前体的热（包括火焰或激光或等离子体辅助的）高温分解，金属前体的物理蒸气合成（PVS）和机械化学方法。形成熔融体，冷却/淬冷熔融体，和/或形成玻璃的其他方法包括气相淬冷，等离子体喷涂，熔融抽拉，和气体或离心雾化。例如气相淬冷可以通过溅射进行，其中金属合金或金属氧化物源形成溅射靶。所述靶固定于溅射装置中的预定位置，待涂覆的基材位于与靶相对的位置。氧气和 Ar 气的典型压力为  $10^{-3}$  托，在靶和基材之间产生放电，Ar 或氧离子撞击靶引起溅射反应，从而在基材上沉积一层组合物。关于等离子喷涂的另外细节参见例如 2003 年 8 月 2 日申请的共同未决的美国申请号 10/211,640。

气体雾化包括加热进料粒子，将其转变成熔融体。通过与击穿的空气喷射接触雾化这种熔融体的薄料流（即，所述物流被分成微滴）。然后回收所得的基本上不连续的通常椭圆体的玻璃粒子（例如珠）。珠尺寸的例子包括直径约 5 微米～约 3 mm 的那些。熔融抽拉例如可以根据美国专利 5,605,870 (Strom-Olsen 等)中记载的进行。利用激光束加热的小容器玻璃形成技术，如美国专利 6,482,758 (Weber)记载的，也可用于制造本发明的玻璃。

示例性粉末加料器装置说明于图 1-6。粉末加料器组件 1000 容纳

并传送粉末 1110 到火焰熔融装置 1500。火焰熔融装置 1500 包括粉末接收部分 1510，其用于接收粉末 1110，熔融并转变成另一种材料，例如本发明中公开的那些。粉末 1110 通过粉末加料器组件 1000 的卸料口 1130 被送到粉末接收部分 1510。导管 1900 位于卸料口 1130 和粉末接收部分 1510 之间。漏斗 1300 也位于卸料口 1130 附近，用于在粉末 1110 离开卸料口 1130 之后接收和引导粉末 1110 流。

粉末加料器组件 1000 包括用于容纳粉末 1110 的加料斗 1100。通常加料斗 1100 包括由圆柱形壁限定的本体 1120，但是其他的本体形状是可能的。加料斗 1100 也可由单块或多块制成。在示例性实施方式说明的加料斗 1100 也包括覆盖物部分 1200。覆盖物部分 1200 包括用于将粉末 1110 进料到加料斗 1100 的孔 1710。可以使用任何可商业得到传输装置，例如螺旋进料机，振动式进料器或刷式进料器，将粉末 1110 填充到加料斗 1100 中。覆盖物部分 1200 也可以包括轴接收孔 1422 的部分（如图 6 所示）。

刷组件 1400 置于加料斗 1100 本体 1120 内。刷组件 1400 连接到用于旋转刷组件 1400 的装置，例如电动机 1800。电动机 1800 也可以连接到用于调节电动机 1800 速度的装置，例如发动机转速控制器 1850。使用的刷组件是 Nylon Strip Brush (总高 1 英寸 (2.5 厘米)，刷毛长度 5/16 英寸 (0.8 厘米)，直径 0.02 英寸 (5 毫米) )，part# 74715T61，得自 McMaster-Carr, Chicago, Illinois。刷组件连接到轴，其因而连接到 DC Gear Motor (130 伏，比值 60:1，扭矩 22 Lb-in) 并由其驱动，得自 Bodine Electric Company, Chicago, IL。使用也得自 Bodine 的 Type-FPM Adjustable Speed PM Motor Control, Model # 818 控制电动机的速度。

刷组件 1400 包括具有远端和近端 1412 的刷毛元件 1410。粉末 1110 置于加料斗 1100，以传送到火焰熔融装置 1500 时，刷组件 1400 在加料斗 1100 内旋转。刷组件 1400 旋转时，刷毛元件 1410 促使加料斗 1100 中的粉末 1110 通过筛元件 1600。通过调节刷组件 1400 的转速，可以

控制粉末 1110 通过筛元件 1600 的进料速度。

刷组件 1400 与筛元件 1600 协同将具有所需性能的粉末 1110 从火焰熔融装置 1500 的卸料口 1130 传送到粉末接收部分 1510。刷毛 1410 的远端 1411 接近于筛元件 1600。虽然可以在刷毛 1410 的远端 1411 和筛元件 1600 之间使用小间隙，典型的是将所述间隙保持在与粉末的粒度相同的数量级上，然而本领域技术人员能够理解间隙根据被处理粉末的特殊性能可以更大。刷毛 1410 的远端 1411 也可与筛元件 1600 平齐或伸进并延伸通过筛元件 1600 的网孔 1610。对于伸出通过孔 1610 的刷毛 1410，至少一些刷毛 1410 的直径需要小于所述网尺寸。刷毛元件 1410 可包括具有不同直径和长度的刷毛的组合，任何具体的组合取决于需要的工作条件。

刷毛 1400 的端部 1411 伸进并通过孔 1610，使得刷毛 1410 打碎跨接孔 1610 的任何粒子形式。刷毛 1410 也往往打碎对于粉末进料通常发生的其他类型的堵塞。刷毛元件 1410 可为单块，或者也可以由多个刷毛部分组成。如果需要刷毛元件伸进和/或通过网孔，那么需要选择尺寸小于最小网孔 1610 的刷毛 1410。

参照图 3，在说明的示例性实施方式中，加料斗 1100 可包括限定圆柱体 1120 的壁。这种形状便利地提供了对称性，使得更能控制卸料口 1130 的粉末流速。圆柱形状也非常适合与旋转的刷组件 1400 一起使用，这是因为刷毛元件 1410 可延伸到所述壁，使得筛元件上很少或没有面积可聚积粉末。然而，其他的几何形状也是可能的，如使用的具体条件决定。

加料斗 1100 也包括覆盖物部分 1200。覆盖物部分 1200 具有接收来自料斗送料器组件 1700 的粉末 1110 的开口 1710。覆盖物部分 1200 协同本体 1120 形成粉末室 1160。覆盖物 1200 上的开口 1710 也可以省略或可以密封，使得气体，例如氮气，氩气或氦气可被输入加料斗 1100

上的气体输入管 1150，用于平衡气氛或者有助于粉末或粒子传送到火焰熔融装置。气体也可用在控制包围粉末或粒子的气氛的控制系统中。气体输入管 1910 也可以置于卸料口 1130 之后，例如在导管 1900 上。

可以振动整个粉末加料器组件 1000 以进一步有助于粉末输送。任选地，可以振动筛元件以有助于粉末输送通过粉末加料器组件 1000。本领域技术人员理解可以使用其他可行的振动装置，根据使用的具体条件可用各种商业购买的振动系统与装置。

参照图 6，当加料斗 1100 包括覆盖物 1200 和本体 1120 时，活动覆盖物 1200 使得容易进入粉末室 1160，用于清洁或改变筛元件 1600。也可以安置刷组件 1400，以在刷毛元件 1410 和筛元件 1600 之间形成需要的接合。当刷组件 1400 连接到旋转轴 1420 时，轴 1420 可伸出覆盖物 1200 中的开口 1422，待被例如通过电动机 1800 驱动。可以通过例如速度控制器 1850 的装置控制刷组件 1400 的速度。关于该示例性粉末加料装置的更多细节参见 2003 年 12 月 18 日申请的未决美国申请 10/739,233。

通常，本发明的玻璃和玻璃陶瓷具有 x, y 和 z 尺寸，各个彼此是垂直的，其中 x, y 和 z 尺寸中的每个至少是 10 微米。在一些实施方式中，如果聚结，所述 x, y 和 z 尺寸是至少 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，5mm，或甚至至少 10 毫米。或者视觉上或者使用显微镜根据尺寸的幅值确定材料的 x, y 和 z 尺寸。报道的 z 尺寸是例如球的直径、涂层的厚度或棱形体的最窄尺寸。

加入某些金属氧化物可以改变本发明陶瓷的性能和/或晶体结构或微结构，以及制造陶瓷时对原材料和中间体的处理。例如，已经发现例如 MgO, CaO, Li<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 的氧化物添加物改变玻璃的 T<sub>g</sub> 和

$T_x$  (其中  $T_x$  是结晶温度)。尽管不希望限于理论，但认为这种加入影响玻璃的形成。另外，例如，这种氧化物添加物可以降低整个体系的熔融温度（即，使得体系向更低熔点的低共熔体转变），和易于玻璃的形成。多组分体系（四元等）中基于复合低共熔体的组合物可具有更好的玻璃形成能力。液体熔融体的粘度和其工作范围内的玻璃粘度也可受加入的除特别需要的氧化物之外的金属氧化物的影响。

玻璃和包括玻璃的陶瓷为了形成玻璃陶瓷的结晶也可受加入材料的影响。例如，某些金属，金属氧化物（例如，钛酸盐和锆酸盐）和氟化物可以作为成核剂，致使有益的结晶异相成核。加入一些氧化物也可以改变源于玻璃一旦再加热导致的亚稳相的性能。另一个方面中，另一个方面中，本发明的陶瓷包括晶体  $ZrO_2$ ，其需要加入金属氧化物（例如， $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$  和  $MgO$ ），这在用于稳定正方/立方形式的  $ZrO_2$  是已知的。

通常考虑制造本发明陶瓷的金属氧化物源及其他添加剂的特殊选择，例如，需要的组合物，微结构，结晶度，物理性能（例如，硬度或韧性），存在的不希望的杂质，和用来制备陶瓷的具体方法（包括设备和在聚结和/或固化之前和/或在其期间的任何原材料的纯化）的希望的或需要的特性。

在有些情况下，优选结合限制量的选自如下的金属氧化物： $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $V_2O_5$ ，及其组合。包括商业源的源包括氧化物本身，络合氧化物，元素（例如硅）粉末，矿物，碳酸盐，乙盐酸，硝酸盐，氯化物，氢氧化物等。例如，加入这些金属氧化物以改性所得玻璃陶瓷的物理性能和/或改进处理方法。使用时，根据例如所需性能，这些金属氧化物通常加入的量总共为玻璃陶瓷的大于0~20wt%（在一些实施方式中，总共大于0~5wt%，或甚至总共大于0~2wt%）。

有用的制剂包括具有低共熔组成或接近其组成的那些（例如，三元低共熔组合物）。除本发明中公开的组合物之外，其他的这种组合物，包括四元及其他更高元的低共熔组合物，对于本领域技术人员通过阅读本发明公开内容是显而易见的。

可以多种方式确定材料的微结构或相组成（玻璃/晶体）。例如使用光学显微镜，电子显微镜，差示热分析(DTA)和 X-射线衍射(XRD)可以得到各种信息。

使用光学显微镜，由于缺乏光散射中心例如晶界，无定形材料通常主要是透明的，而结晶物质由于光散射效果表现出晶体结构并且是不透明的。

可以使用-100+120 网目尺寸部分（即，在 150 微米孔尺寸和 125 微米孔尺寸筛之间收集的部分），计算粒子（例如珠）等的无定形（或玻璃）百分率。按以下方式进行测量。在载玻片上铺展一层粒子、珠等。使用光学显微镜观察粒子、珠等。使用光学显微镜目镜中的十字准线作为参考，基于它们的光学透明性（即，如果透明是无定形的），在沿直线位置计数无定形或晶体。尽管可以使用较少的粒子、珠等，但是通常计数总共 500 个粒子、珠等，通过无定形粒子珠的量除以计数的所有粒子、珠确定无定形百分产率。本发明实施方式的方法具有至少百分之 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至百分之 100 的无定形（或玻璃）产率。

如果希望所有的粒子是无定形的（或玻璃），并且得到的产率小于 100%，可以从非无定形的（或非玻璃）粒子分离无定形的（或玻璃）粒子。这种分离例如可通过任何常规方法进行，包括基于密度或光学透明性的分离。

使用 DTA，如果材料的相应 DTA 描绘图包括发热的结晶情况(Tx)，

那么所述材料分为无定形类。如果相同的描绘图在低于 Tx 温度处也包括吸热的情况(Tg)，其被认为由玻璃相组成。如果材料的 DTA 描绘图不包含这种情况，其被认为包括结晶相。

差示热分析 (DTA) 可以使用以下方法进行。可使用-140+170 筛孔尺寸部分（即，105 微米孔尺寸和 90 微米孔尺寸筛之间收集的部分）进行 DTA 试验（使用例如以商品名" NETZSCH STA 409 DTA/TGA "得自 Netzschi Instruments, Selb, Germany 的仪器）。一定量的各个筛分样品（通常约 400 毫克(mg)）置于 100 微升 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品容器中。各个样品在静态空气中以 10°C/分钟的速率从室温（约 25°C）加热到 1100°C。

使用粉末 x-射线衍射，XRD，( 使用 X-射线衍射仪，例如以商品名 " PHILLIPS XRG 3100 "从 Phillips, Mahwah 购买的那些，用 1.54050 埃的铜 K $\alpha$ 1 射线），可以通过比较存在于结晶材料的 XRD 图与 International Center for Diffraction Data 出版的 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 数据库提供的结晶相的 XRD 图案的峰值，确定存在于材料中的相。此外，可以使用 XRD 定性地确定相的类型。宽的扩散强度峰的存在表示材料的无定形属性。宽峰和轮廓分明的尖峰两种同时存在表示在玻璃基质内存在结晶物质。

最初形成的玻璃或陶瓷（包括结晶之前的玻璃）的尺寸可以大于所需的尺寸。如果玻璃为需要的几何形状和/或尺寸，通常不需要减小尺寸。使用现有技术已知的压碎和/或粉碎方法，包括辊轧粉碎，颚式压碎，锤磨法，球磨法，喷射研磨法，冲击粉碎等，可将玻璃或陶瓷转变成小块。在有些情况下，希望具有两个或多个压碎步骤。例如，陶瓷形成（固化）之后，其可为大于所需的形式。第一压碎步骤可以包括压碎这些相对大的块或"大块"以形成小块。这些大块的这些压碎可以用锤磨机，冲击式压碎机或颚式压碎机完成。然后可以随后压碎这些小块以产生需要的粒度分布。为了产生需要的粒度分布（有时称为磨料粒度或等级），必需进行多个压碎步骤。通常最佳化压碎条件以

实现需要的粒子形状和粒度分布。如果得到的粒子过大，不是需要尺寸的所得粒子可以再压碎，或如果它们过小，则“再循环”并用作再熔融的原料。

例如粒子形状可取决于陶瓷的组成和/或微观结构，其冷却的几何形状和压碎陶瓷的方式（即，使用的压碎方法）。通常，优选“块状的”形状，但可能使用更多的能量获得该形状。相反地，优选“尖锐”形状，可能使用较少能量实现该形状。也可改变压碎方法以实现不同的所需形状。对于一些粒子，通常需要平均长径比 1:1~5:1，在一些实施方式中为 1.25:1~3:1，或甚至 1.5:1~2.5:1。

例如直接地形成需要形状的制品也在本发明的范围内。例如，通过浇铸或在模具中使熔融体成形，可以形成（包括模制）需要的制品。也参见例如记载于 2003 年 2 月 5 日申请的共同未决美国申请 10/358,772 的形成技术。

可以没有尺寸限制地获得本发明实施方式的陶瓷。发现这可在玻璃化转变温度之上的温度进行的聚结步骤实现。该聚结步骤大体上由两个或更多较小的粒子形成较大尺寸的本体。例如，如通过在比放热( $T_x$ )更低的温度存在的吸热 ( $T_g$ ) 所证实的，本发明的玻璃在发生显著的结晶( $T_x$ )以前进行玻璃化转变( $T_g$ )。例如，陶瓷（包括结晶前的玻璃），例如，也可通过加热包括玻璃的粒子和/或纤维等到  $T_g$  之上，使得粒子等聚结形成一定形状来提供。用于聚结的温度和压力可以基于例如，玻璃的组成和所得材料所需的密度。温度应大于玻璃化转变温度。某些实施方式中，在约 850°C~约 1100°C（在一些实施方式中，900°C~1000°C）的范围中至少一个温度下进行加热。通常，玻璃在聚结期间处于压力（例如，大于 0~1 GPa 或以上）下，以辅助玻璃的聚结。在一种实施方式中，粒子等的装料置于模具中，并在玻璃化转变之上的温度进行热压，其中玻璃的粘性流导致聚结成相对大的制品。聚结方法典型的例子包括热压，热等静压，热挤出，热锻等（例如烧结，等

离子体辅助烧结)。例如，包括玻璃的粒子(例如通过压碎得到)(包括珠和微球体)、纤维等可以形成更大的粒度。聚结也可得到形成为期望形式(例如几何形状)的本体。在一些实施方式中，形成的本体是长径比大于1:1，或甚至大于2:1的棒。在一些实施方式中，在另外的热处理以前，需要冷却得到的聚结本体。热处理之后，如果需要，聚结的本体可被压碎成更小的粒度，或需要的粒度分布。

玻璃和/或玻璃陶瓷(例如粒子)的聚结也可通过各种方法实现，包括无压或加压烧结，锻造，热挤出等)。

在一些实施方式中，玻璃的聚结可以在大于1.1大气压(在一些实施方式中，在大于1.25大气压，1.5大气压，2大气压，5大气压，或甚至大于10大气压)的压力下的气态气氛(例如氮气)中进行，其与以除以下区别外相同的方式加热的相同的玻璃相比，足以增加玻璃的致密化速率，所述区别为在进行后者的加热期间的压力为1.0大气压的压力，和其中在大于1.1大气压(在一些实施方式中，在大于1.25大气压，1.5大气压，2大气压，5大气压，或甚至大于10大气压的压力下)压力下的气态气氛直接与待聚结玻璃的至少一部分的至少部分外表接触(参见，例如与本发明同日申请的共同未决美国申请10/901,638)。在一些实施方式中，含氮气态气氛可以作为玻璃的氮源(即，可以将氮气引入玻璃)。

通常，热处理用各种方法的任一项进行，包括现有技术已知的用于热处理玻璃提供玻璃陶瓷的那些。例如，可以分批地进行热处理，例如使用电阻性的感应的或气体加热的炉。可选择地，例如，热处理(或其部分)可以连续地进行，例如，使用回转窑，流态化床炉或摆式窑。在回转窑或摆式窑的情况下，材料通常直接地进料到在高温操作的窑中。在流态化床炉的情况下，待热处理的玻璃通常悬浮在气体中(例如，空气，惰性气体或还原性气体)。高温时间可以为几秒(在一些实施方式中，甚至小于5秒)到几分钟到几个小时。温度通常为

玻璃的 Tx 到 1600 °C，更通常 900 °C ~ 1600 °C，和在一些实施方式中，1200 °C ~ 1500 °C。在多个步骤中进行一些热处理（例如一步用于成核，另一步用于晶体生长；其中在晶体生长步骤期间也通常发生致密化）也在本发明的范围内。进行多步骤热处理时，通常希望控制成核和晶体生长速率的一种或两种。通常，在大部分的陶瓷处理操作期间，希望得到最大的致密化而没有显著的晶体生长。尽管不希望限于理论，通常陶瓷领域中认为较大的结晶尺寸导致降低的机械性能，而更细的平均结晶尺寸导致提高的机械性能（例如，高强度和高硬度）。尤其是，非常需要形成密度为至少 90, 95, 97, 98, 99 或甚至至少 100 % 理论密度的陶瓷，其中平均晶体尺寸小于 0.15 微米，或甚至小于 0.1 微米。

在本发明的一些实施方式中，玻璃或陶瓷包括可以在热处理之前退火的玻璃。在此情况下，退火通常在小于玻璃 Tx 的温度下进行几秒到几小时或甚至几天。通常，退火进行小于 3 小时，或甚至小于 1 小时的时间。任选地，退火也可在除空气外的气氛中进行。此外，热处理的不同的阶段（即，成核步骤和晶体生长步骤）可以在不同的气氛下进行。认为根据本发明玻璃的 Tg 和 Tx，以及 Tx-Tg 可以基于在热处理期间使用的气氛而迁移。

本领域技术人员可使用现有技术已知的方法，通过时间-温度-变换 (TTT) 研究确定适当的条件。本领域技术人员在阅读本发明的公开后，应当能提供用于制造本发明玻璃陶瓷的玻璃的 TTT 曲线，确定适当的成核和/或晶体生长条件，以提供本发明的玻璃陶瓷。

例如可以通过将所述材料直接进料到高温的炉中，进行热处理。可选择地，例如，所述材料可以进料到在低得多温度的炉中（例如室温），然后以预先决定的加热速率加热到需要的温度。在除空气外的气氛中进行热处理也在本发明的范围内。有些情况下，甚至希望在还原气氛中热处理。例如，也可能需要在气体压力下如热等静压机或气

体压力炉中热处理。尽管不希望限于理论，认为气氛可能影响玻璃和玻璃陶瓷的一些组分的氧化态。氧化态的这种变化可导致玻璃和玻璃陶瓷的颜色改变。另外，气氛可以影响成核和结晶步骤（例如，气氛可以影响玻璃的一些物质的原子迁移性）。

进行另外的热处理以进一步提高材料的需要性能，也在本发明的范围内。例如，可以进行热等静压（例如，在约 900°C ~ 约 1400°C 的温度）除去残余孔隙，增加材料的密度。

转化（例如压碎）得到的制品或热处理的制品以提供粒子（例如，本发明的研磨粒子），也在本发明的范围之内。

通常，玻璃陶瓷比形成它的玻璃强度更高。因此，例如通过玻璃转变成结晶陶瓷相的程度可以调节材料的强度。可选择地，或另外地，也可影响材料的强度，例如引起的成核点的个数，其进而用于影响结晶相的晶体个数，并进而影响结晶相晶体的尺寸。关于形成玻璃陶瓷另外的细节参见例如 Glass-Ceramics, P.W. McMillan, Academic Press, Inc., 2<sup>nd</sup> edition, 1979。

同许多其他类型的陶瓷处理相比（例如将锻烧材料烧结成致密的烧结的陶瓷材料），在待形成玻璃陶瓷的玻璃的结晶期间，其具有相对小的收缩（通常小于 30 体积%；在一些实施方式中，小于 20 %, 10 %, 5 %, 或甚至小于 3 %）。收缩的实际量基于例如，玻璃的组成，热处理时间，热处理温度，热处理压力，结晶的玻璃的密度，形成的结晶相的相对量，和结晶度。收缩的量可以通过现有技术已知的的常规方法测量，包括通过膨胀计测定法，Archimedes 方法，或测量材料热处理前后的尺寸。在一些情况下，在热处理期间可能放出一些挥发性物质。

在一些实施方式中，相对低的收缩特征可以为特别有利的。例如，

制品可以玻璃相形成需要的形状和尺寸（即，近终成形（near-net shape）），随后热处理以至少部分地使所述玻璃结晶。结果，可以显著节省与结晶材料的制造和机械加工相关的成本。

在一些实施方式中，玻璃具有 x, y, z 方向，每个具有至少 1 cm (在一些实施方式中，至少 5 厘米，或甚至至少 10 厘米) 的长度，其中玻璃具有体积，其中得到的玻璃陶瓷具有 x, y, z 方向，其每个具有至少 1 厘米 (在一些实施方式中，至少 5 厘米，或甚至至少 10 厘米) 的长度，其中所述玻璃陶瓷至少 70 (在一些实施方式中，至少 75, 80, 85, 90, 95, 96, 或甚至至少 97) % 的体积为玻璃体积。

例如，在用于制造本发明玻璃陶瓷的一些示例性玻璃的热处理期间，在约 900°C 之上的温度，可能形成例如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和/或立方/四方  $\text{ZrO}_2$ ，有时单斜的  $\text{ZrO}_2$  相。尽管不希望限于理论，认为涉及氧化锆相是玻璃成核的第一相。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReAlO}_3$  (其中 Re 是至少一种稀土阳离子),  $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ ,  $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 等相的形成被认为通常在约 925 °C 之上的温度发生。通常，在该成核步骤期间的结晶尺寸为纳米级的。例如，已经发现小至 10-15 纳米的晶体。至少一些实施方式中，在约 1300°C 进行约 1 小时的热处理提供完全结晶。通常，每个成核和晶体生长步骤的热处理的时间为几秒 (在一些实施方式中，甚至小于 5 秒) 到几分钟到一小时或以上。

可以通过根据 ASTM standard E 112-96 " Standard Test Methods for Determining Average Grain Size " 的线截断法确定平均晶粒大小。样品安装在装置树脂上(例如以商品名" TRANSOPTIC POWDER "从 Buehler, Lake Bluff, IL 得到的)，所述树脂通常为直径约 2.5 cm 高度约 1.9 cm 的圆柱树脂。使用常规的抛光技术用抛光剂 (例如以商品名" EPOMET 3 "得自 Buehler, Lake Bluff, IL) 制备被安装的部分。用金刚石砂轮抛光样品约 3 分钟，随后用 45, 30, 15, 9, 3, 和 1-微米的各种浆分别抛光 5 分钟。安装和抛光的试样溅射一层薄金-钯，并用扫描电子显微

镜观察（例如得自 JEOL, Peabody, MA 的 Model JSM 840A）。样品中发现的微观结构的典型背散射电子(BSE)显微照片用来确定如下的平均结晶尺寸。计算与引入穿过显微照片的无规直线的单位长度( $N_L$ )相交的结晶的个数。用以下等式由此数值确定平均结晶尺寸。

$$\text{平均晶体尺寸} = 1.5/N_L M,$$

其中  $N_L$  是与单位长度相交的结晶个数， $M$  是显微照片的放大倍数。

另一个方面中，本发明的陶瓷（包括玻璃陶瓷）可包括至少 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 或 100 体积%的微晶，其中所述微晶的平均粒度小于 1 微米，小于 0.5 微米，小于 0.3 微米，或甚至小于 0.15 微米。

可以存在于本发明陶瓷的结晶相的例子包括：氧化铝(例如， $\alpha$  和过渡型氧化铝)，REO， $Y_2O_3$ ， $HfO_2$ ， $ZrO_2$  (例如,立方  $ZrO_2$  和四方  $ZrO_2$ )，一种多种金属氧化物，例如  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $TeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ , 和"络合的金属氧化物" (包括络合的  $Al_2O_3 \cdot$ 金属氧化物 (例如,  $Al_2O_3 \cdot REO$  (例如,  $ReAlO_3$  (例如,  $GdAlO_3$ ,  $LaAlO_3$ ),  $ReAl_{11}O_{18}$  (例如,  $LaAl_{11}O_{18}$ ), 和  $Re_3Al_5O_{12}$  (例如,  $Dy_3Al_5O_{12}$ )), 络合的  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  (例如,  $Y_3Al_5O_{12}$ ), 和络合的  $ZrO_2 \cdot REO$  (例如,  $La_2Zr_2O_7$ ))及其组合。通常，本发明的陶瓷没有低共熔体微观结构特征。

在一些实施方式中，本发明的陶瓷基于陶瓷的总重量，进一步包括最高达 30wt% (在一些实施方式中，15~30wt%  $ZrO_2$  和/或  $HfO_2$ ) 的  $ZrO_2$  和/或  $HfO_2$ 。

取代络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物（例如，络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$  和/或络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ （例如表现出石榴石晶体结构的铝酸钇））中的部分铝阳离子也在本发明的范围内。例如，络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$  中的部分  $\text{Al}$  阳离子可被至少一种选自：Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si, Co 及其组合的元素的阳离子取代。例如，络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$  中的 Y 阳离子可被选自如下元素的至少一种阳离子取代：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, 及其组合。进一步，络合的  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$  中的部分稀土阳离子可被至少一种选自 Y, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr 及其组合的元素的阳离子取代。如上所述的阳离子取代可以影响陶瓷的性能（例如硬度、韧性、强度，导热性等）。

关于陶瓷（包括玻璃和玻璃陶瓷）的另外细节（包括组成，制备，用途和性能），及其制造方法见 2001 年 8 月 2 日申请的现已放弃的美国专利 09/922,526, 09/922,527, 09/922,528, 和 09/922,530, 2002 年 8 月 2 日申请的 10/211,597, 10/211,638, 10/211,629, 10/211,598, 10/211,630, 10/211,639, 10/211,034, 10/211,044, 10/211,628, 10/211,491, 10/211,640, 和 10/211,684; 2003 年 2 月 5 日申请的 10/358,772, 10/358,765, 10/358,910, 10/358,855, 和 10/358,708; 和 2003 年 12 月 18 日申请的 10/740,262, 10/794,420, 10/739,440, 10/740,096, 10/739,441, 10/739,624, 和 10/739,439。

通过热处理无定形材料以提供本发明玻璃陶瓷的实施方式而形成的晶体例如可为针状等轴的，圆柱的或扁平薄片状特征。

本发明一些实施方式的玻璃和玻璃陶瓷，和用于制造这种玻璃陶瓷的玻璃，基于玻璃或玻璃陶瓷的总重量分别地包括，至少 75（在一些实施方式中至少 80, 85 或甚至至少 90；在一些实施方式中，为 75~90）wt % 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，至少 0.1（在一些实施方式中至少 1，至少 5，至少 10，至少 15，至少 20，或 23.9；在一些实施方式中，为 10~23.9，或

15 至 23.9) wt% 的  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 至少 1 (在一些实施方式中至少 5, 至少 10, 至少 15, 至少 20, 或 24.8; 在一些实施方式中, 为 10~24.8) wt% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 和至少 0.1 (在一些实施方式中, 至少 1, 至少 2, 至少 3, 至少 4, 至少 5, 至少 6, 至少 7, 或甚至 8; 在一些实施方式中, 为 0.1~8 或 0.1~5, 或 0.1~2 ) wt% 的  $\text{MgO}$ 。

本发明一些实施方式的玻璃和玻璃陶瓷, 和用于制造这种玻璃陶瓷的一些玻璃, 基于玻璃陶瓷或玻璃的总重量, 分别地包括至少 75 (在一些实施方式中, 至少 80, 85, 或甚至至少 90; 在一些实施方式中为 75~90) wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 和至少 1 (在一些实施方式中, 至少 5, 至少 10, 至少 15, 至少 20, 或甚至 25; 在一些实施方式中, 为 10~25, 15~25) wt% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

本发明一些实施方式的玻璃和玻璃陶瓷, 和用于制造这种玻璃陶瓷的一些玻璃, 基于玻璃陶瓷或玻璃的总重量, 分别地包括至少 75 (在一些实施方式中, 至少 80, 85 或甚至至少 90) wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 和至少 10 (在一些实施方式中, 至少 15, 20, 或甚至至少 25) wt% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

本发明一些实施方式的玻璃和玻璃陶瓷, 和用于制造这种玻璃陶瓷的一些玻璃, 基于玻璃陶瓷或玻璃的总重量分别地包括  $\text{ZrO}_2$  和/或  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  和/或  $\text{HfO}_2$  存在的量可为至少 5, 10, 15 或甚至至少 20 wt%。

尽管本发明的玻璃或玻璃陶瓷等可为本体材料的形式, 在本发明的范围内也提供包括本发明的玻璃, 玻璃陶瓷等的复合物。这种复合物可以包括, 例如, 分散于本发明的玻璃, 玻璃陶瓷等中的相或纤维 (连续的或不连续的) 或粒子 (包括晶须) (例如金属氧化物粒子, 硼化物粒子, 碳化物粒子, 氮化物粒子, 金刚石粒子, 金属粒子, 玻璃粒子及其组合), 或层状复合结构 (例如, 玻璃陶瓷到用于制造所述玻璃陶瓷和/或玻璃陶瓷不同组成层的玻璃的梯度)。

本发明的某些玻璃可具有例如，约 750°C ~ 约 950°C 的 Tg。

本发明材料的平均硬度可以如下确定。将样品的部分安装在装置树脂上(例如以商品名" TRANSOPTIC POWDER "从 Buehler, Lake Bluff, IL 得到的)，所述树脂通常为直径约 2.5 cm 高度约 1.9 cm 的圆柱树脂。使用常规的抛光技术用抛光剂（例如以商品名" EPOMET 3 "得自 Buehler, Lake Bluff, IL 的) 制备被安装的部分。用包括 125 微米金刚石的金刚石砂轮抛光样品约 3 分钟，随后用 45, 30, 15, 9, 3, 和 1 - 微米的各种浆分别抛光 5 分钟。使用配备有 Vickers 压头的常规显微硬度计(例如以商品名" MITUTOYO MVK-VL "得自 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 的那些），使用 100 克压印载荷，进行微硬度测量。根据 ASTM Test Method E384 Test Methods for Microhardness of Materials (1991)的指导进行微硬度测量。硬度为 10 次测量的平均值。

本发明的某些玻璃可具有，例如至少 5 GPa (在一些实施方式中，至少 6 GPa, 7 GPa, 8 GPa, 或 9 GPa; 通常约 5 GPa ~ 约 10 GPa)的平均硬度，本发明的结晶陶瓷至少 5 GPa (在一些实施方式中，至少 6 GPa, 7 GPa, 8 GPa, 9 GPa, 10 GPa, 11 GPa, 12 GPa, 13 GPa, 14 GPa, 15 GPa, 16 GPa, 17 Gpa 或 18 GPa; 通常约 5 Gpa~约 18 GPa), 和本发明的玻璃陶瓷或包括玻璃和结晶陶瓷的本发明陶瓷至少 5 GPa (在一些实施方式中，至少 6 GPa, 7 GPa, 8 GPa, 9 GPa, 10 GPa, 11 GPa, 12 GPa, 13 GPa, 14 GPa, 15 GPa, 16 GPa, 17 GPa, 或 18 GPa (或更多); 通常约 5 Gpa~约 18 GPa)。本发明研磨粒子的平均硬度至少 15 GPa，在一些实施方式中至少 16 GPa，至少 17 GPa，或甚至至少 18 GPa。

本发明的某些玻璃可具有，例如在至少 25°C ~ 约 900°C 的温度范围，约  $5 \times 10^{-6}$ K ~ 约  $11 \times 10^{-6}$ K 的热膨胀系数。

通常，和希望地，本发明陶瓷的（真实的）密度，有时称为比重，通常至少为理论密度的 70%。更希望地，本发明陶瓷的（真实）密度

是理论密度的至少 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5% 或甚至 100%。本发明的研磨粒子具有理论密度的至少 85%, 90%, 92%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5% 或甚至 100% 的密度。

可使用本发明陶瓷制备的制品，例如填料，增强材料，和/或基质材料。例如，本发明的陶瓷可以为适用于复合物（例如，陶瓷，金属或聚合物（热固或热塑性的））中的增强材料的粒子和/或纤维形式。粒子和/或纤维可以例如，增加基质材料的模量，耐热性，耐磨性，和/或强度。尽管用于制造复合物的粒子和/或纤维的尺寸，形状和量可以基于例如具体的基质材料和使用的复合物，但是增强粒子的尺寸通常为约 0.1~1500 微米，更通常 1~500 微米，和希望地 2~100 微米。用于聚合应用的粒子的量通常约 0.5 %~约 75wt%，更通常约 1 ~约 50wt%。热固性聚合物的例子包括：酚醛树脂，三聚氰胺，脲醛树脂，丙烯酸酯，环氧树脂，氨基甲酸酯聚合物等。热塑性聚合物的例子包括：尼龙，聚乙烯，聚丙烯，聚氨脂，聚酯，聚酰胺等。

用于增强聚合物材料用途的例子（即，分散于聚合物中的本发明增强粒子）包括防护层，例如混凝土，家具，地板，道路，木材，类木材的材料，陶瓷等，以及防滑涂层和注射模压塑料部件和组件。

另外，例如本发明的陶瓷可被用作基质材料。例如，本发明的陶瓷可被用作陶瓷材料等的粘合剂，例如金刚石，立方 BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiC。有用制品的例子包括包括复合物基材涂层，切割刀具刀刃的研磨聚结体，和例如陶瓷砂轮的粘合的研磨制品。本发明的陶瓷可被用作粘合剂，例如，以增加复合制品的模量，耐热性，耐磨性和/或强度。

本发明的研磨粒子通常包括结晶陶瓷（例如，至少 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 或甚至 100 体积% 的结晶陶瓷）。另一个方面中，本发明提供具有粒度分布从细微到粗

糙的多个粒子，其中所述多个粒子的至少一部分是本发明的研磨粒子。另一个方面中，本发明实施方式的研磨粒子通常包括本发明的玻璃陶瓷（例如，至少 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5，或甚至 100 体积%）。

本发明的研磨粒子可以使用现有技术中已知的方法筛选和分级，包括使用行业认可的分级标准例如 ANSI (American National Standard Institute), FEPA (Federation Europeenne des Fabricants de Products Abrasifs), 和 JIS (Japanese Industrial Standard)。本发明的研磨粒子可以大范围的粒度使用，通常约 0.1 ~ 约 5000 微米，约 1 ~ 约 2000 微米，约 5 ~ 约 1500 微米，或甚至，在一些实施方式中，约 100 ~ 约 1500 微米。

在给定的粒度分布中，将有从粗糙粒子到微粒的粒度范围。在研磨剂领域中，有时该范围称为"粗糙的"，"控制的"和"细小的"的级分。根据研磨剂行业接受的分级标准分级的研磨粒子，对于各种标称等级的粒度分布指定在具体的数值范围之内。这种行业接受的分级标准包括被称为 American National Standards Institute, Inc. (ANSI) 标准, Federation of European Producers of Abrasive Products (FEPA) 标准, 和 Japanese Industrial Standard (JIS) 标准的那些。ANSI 级别标识(即，具体标称级别) 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 的那些。FEPA 级别标识包括 P8, P12, P16, P24, P36, P40, P50, P60, P80, P100, P120, P150, P180, P220, P320, P400, P500, P600, P800, P1000, 和 P1200。JIS 级别标识包括 JIS8, JIS12, JIS16, JIS24, JIS36, JIS46, JIS54, JIS60, JIS80, JIS100, JIS150, JIS180, JIS220, JIS240, JIS280, JIS320, JIS360, JIS400, JIS600, JIS800, JIS1000, JIS1500, JIS2500, JIS4000, JIS6000, JIS8000, 和 JIS 10,000。

压碎和筛分之后，其中通常会有大量不同的研磨粒子粒度分布或等级。这些许多的等级可能与制造者或供应者在特定时间的需要不符。为最小化库存量，可能将不满足需要的等级再循环到熔融体以形成玻璃。该再循环可能在压碎之后发生，其中粒子是大块或小块（有时称为"细微"），其没有被筛分成特殊的分布。

另一个方面中，本发明提供制造研磨粒子的方法，所述方法包括热处理玻璃粒子或含有本发明玻璃的粒子，以提供包括本发明玻璃陶瓷的研磨粒子。例如，可选择地，本发明提供制造研磨粒子的方法，所述方法包括热处理本发明的玻璃，和压碎得到的热处理材料，以提供包括本发明玻璃陶瓷的研磨粒子。压碎时，与压碎显著结晶的玻璃陶瓷或结晶物质相比，玻璃往往提供更尖锐的粒子。

另一个方面中，本发明提供聚结的研磨粒子，每个包括通过粘合剂结合在一起的本发明多个研磨粒子。另一个方面中，本发明提供研磨制品（例如，涂覆的研磨制品，粘合的研磨制品（包括玻璃化，树脂状的，和金属粘合的砂轮，切割砂轮，安装位点，和镗磨油石），无纺的研磨制品，研磨刷），其包括粘合剂和多个研磨粒子，其中研磨粒子的至少一部分是本发明的研磨粒子（包括其中研磨粒子是聚结体的情况）。制造这种研磨制品和使用研磨制品的方法对本领域技术人员是熟知的。此外，本发明的研磨粒子可被用于利用研磨粒子的研磨应用，例如研磨化合物浆（例如，抛光化合物），研磨介质，喷砂介质，振动球磨介质等。

涂覆的研磨制品通常包括背衬，研磨粒子，和将研磨粒子保持在背衬上的至少一种粘合剂。背衬可为任何适当的材料，包括布，聚合物膜，纤维，无纺网，纸，其组合，和其处理后的形式。适当的粘合剂包括无机的或有机粘结剂（包括热可固化的树脂和射线可固化的树脂）。研磨粒子可以存在于涂覆的研磨制品的一层或两层中。

涂覆的研磨制品的一个例子显示于图 7。参照图 7，涂覆的研磨制品 1 具有背衬（基材）2 和研磨层 3。研磨层 3 包括通过制造涂层 5 和尺寸涂层 6，而固定到背衬 2 主表面的本发明研磨粒子 4。在有些情况下，使用特大尺寸的涂层（没有显示）。

粘合的研磨制品通常包括通过有机的，金属的，或玻璃化粘合剂而结合在一起的成形的研磨粒子块。这种成形的块，例如可为轮的形式，例如砂轮或切割砂轮。砂轮的直径通常约 1 厘米～大于 1 米；切割砂轮的直径约 1 厘米～大于 80 厘米（更通常 3 厘米～约 50 厘米）。切割砂轮厚度通常约 0.5 毫米～约 5 厘米，更通常约 0.5 毫米～约 2 厘米。成形的块也可以为例如，镗磨油石，分段，安装位点，圆盘（例如双盘磨机）或其他常规的粘合的研磨形状的形式。粘合的研磨制品，基于粘合的研磨制品的总体积，通常包括约 3-50 体积%的粘合材料，约 30-90 体积%的研磨粒子（或研磨粒子共混物），高达 50 体积%的添加剂（包括研磨助剂），和高达 70 体积%的孔隙。

示例性砂轮示于图 8。参照图 8，显示砂轮 10，其包括本发明的研磨粒子 11，模制成为轮，并安装在中心 12 上。

无纺的研磨制品通常包括开放多孔的膨松聚合物长丝结构，其具有分布在整个结构的本发明的研磨粒子，并通过有机粘结剂牢固地粘合于其中。细丝的例子包括聚酯纤维，聚酰胺纤维和芳族聚酰胺纤维。示例性无纺研磨制品示于图 9。参照图 9，放大约 100 倍的示意图，显示典型的无纺研磨制品，包括作为基材的纤维垫 50，在其上通过粘合剂 54 粘合本发明的研磨粒子 52。

有用的研磨刷包括具有多个刷毛与背衬的那些（见，例如美国专利号 5,427,595 (Pihl 等人), 5,443,906 (Pihl 等人), 5,679,067 (Johnson 等人), 和 5,903,951 (Ionta 等人))。希望地，这样的刷子通过注塑成型聚合物和研磨粒子的混合物而制造。

用于制造研磨制品的适当有机粘结剂包括热固性有机聚合物。适当的热固性有机聚合物的例子包括酚醛树脂，脲醛树脂，三聚氰胺-甲醛树脂，聚氨酯树脂，丙烯酸酯树脂，聚酯树脂，具有侧  $\alpha$ ,  $\beta$  不饱和羰基的氨基塑料树脂，环氧树脂，丙烯酸酯化的聚氨酯，丙烯酸酯化的环氧树脂，及其组合。粘合剂和/或研磨制品也可包括添加剂，例如纤维，润滑剂，润湿剂，触变材料，表面活性剂，颜料，染料，抗静电剂（例如，炭黑，氧化钒，石墨，等），偶合剂（例如，硅烷，钛酸盐，锆铝酸盐，等），增塑剂，悬浮剂等。选择这些任选添加剂的量以提供所需性能。偶合剂可提高对研磨粒子和/或填料的粘合。粘合剂化学物可为热固化的，辐射固化的或其组合。粘合剂化学物的另外细节记载于美国专利号 4,588,419 (Caul 等人)，4,751,138 (Tumey 等人)，和 5,436,063 (Follett 等人)。

更具体地说，关于表现出无定形结构且通常为硬的玻璃化粘合的研磨剂、玻璃化粘合材料，是现有技术已知的。一些情况下，玻璃化粘合材料包括结晶相。本发明粘合的玻璃化研磨制品可为轮（包括切割砂轮），镗磨油石，安装位点或其他常规粘合的研磨剂形状。在一些实施方式中，本发明的玻璃化粘合的研磨制品为砂轮的形式。

用来形成玻璃化粘合材料的金属氧化物的例子包括：二氧化硅，硅酸盐，氧化铝，苏打，氧化钙，氧化钾，二氧化钛，氧化铁，氧化锌，氧化锂，氧化镁，氧化硼，硅酸铝，硅酸硼玻璃，硅酸铝锂盐，其组合，等。通常，玻璃化的粘合材料可以由包括 10~100% 玻璃粉的组合物形成，尽管更通常所述组合物包括 20%~80% 的玻璃粉，或 30%~70% 的玻璃粉。剩余部份的玻璃化粘合材料可为非玻璃料材料。可选择地，玻璃化粘合剂可以源于含非玻璃料的组合物。玻璃化的粘合材料通常在约 700°C~约 1500°C 的温度范围熟化，通常在约 800°C~约 1300°C 的范围，有时在约 900°C~约 1200°C 的范围，或甚至在约 950°C~约 1100°C 的范围。粘合剂熟化的实际温度基于例如，具体的粘合

剂化学物。

在一些实施方式中，玻璃化粘结合材料包括含有二氧化硅，氧化铝（希望地，至少 10wt% 氧化铝），和氧化硼（希望地，至少 10wt% 氧化硼)的那些。在大多数情况下，玻璃化粘合材料另外包括碱金属氧化物（例如， $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$ ）（有时至少 10wt% 的碱金属氧化物）。

粘合剂材料也可包括填料物质或研磨助剂，通常以粒子材料的形式。通常，粒子材料为无机材料。对于本发明有用的填料的例子包括：金属碳酸盐（例如，碳酸钙（例如，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），二氧化硅（例如，石英，玻璃珠，玻璃泡和玻璃纤维）硅酸盐（例如，滑石，粘土，（蒙脱石）长石，云母，硅酸钙，偏硅酸钙，铝硅酸钠，硅酸钠）金属硫酸盐（例如，硫酸钙，硫酸钡，硫酸钠，硫酸铝钠，硫酸铝），石膏，蛭石，木屑，三水合铝，炭黑，金属氧化物（例如，氧化钙（石灰），氧化铝，二氧化钛），和金属亚硫酸盐（例如，亚硫酸钙）。

通常，加入研磨助剂增加研磨制品的使用寿命。研磨助剂为对磨损的化学和物理过程具有显著影响的材料，其得到提高的性能。尽管不希望限于理论，认为研磨助剂会(a)降低研磨粒子和待研磨工件之间的摩擦，(b)阻止研磨粒子“封顶”（即，阻止金属粒子焊在研磨粒子的顶部），或至少降低研磨粒子封顶的趋势，(c)降低研磨粒子和工件之间的界面温度，或(d)降低研磨力。

研磨助剂包括多种的不同材料，并可基于无机的或有机的。研磨助剂的化学基团的例子包括蜡，有机卤化物化合物，卤化物盐和金属与它们的合金。有机卤化物化合物通常在磨损期间破裂，并释放氢卤酸或气态的卤化物。这种材料的例子包括氯化蜡，如四氯化萘，五氯化萘，和聚氯乙烯。卤化物盐的例子包括氯化钠，钾冰晶石，钠冰晶石，铵冰晶石，四氟化碳酸钾，四氟化碳酸钠，氟化硅，氯化钾和氯

化镁。金属的例子包括锡，铅，铋，钴，锑，镉和铁钛。其他不同性质的研磨助剂包括硫，有机硫化合物，石墨和金属硫化物。使用不同的研磨助剂的组合也在本发明的范围内，在有些情况下这可能产生协同效应。

研磨助剂可以特别地用于涂覆的研磨剂和粘合的研磨制品。涂覆的研磨制品中，研磨助剂通常以特大涂层的方式使用，其应用于研磨粒子的表面上。然而，有时，研磨助剂被加入尺寸涂层。通常，引入涂覆的研磨制品的研磨助剂的量为约 50-300 g/m<sup>2</sup> (希望地，约 80-160 g/m<sup>2</sup>)。在玻璃化粘合的研磨制品中，研磨助剂通常渗入到制品的孔中。

研磨制品可包括 100% 的本发明研磨粒子，或这种研磨粒子与其他研磨粒子和/或稀释剂粒子的共混物。然而，研磨制品中至少约 2wt%，希望地至少约 5wt%，更希望地约 30~100wt% 的研磨粒子应该为本发明的研磨粒子。在有些情况下，本发明的研磨粒子可以与别的研磨粒子和/或稀释剂粒子以 5~75wt%，约 25~75wt%，约 40~60wt%，或约 50%~50wt% (即，重量等量) 的比例掺合。适当的常规研磨粒子的例子包括熔融氧化铝 (包括白色熔融的刚玉，热处理的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，熔融氧化铝-氧化锆，并且溶胶-凝胶衍生的磨料粒子，等。溶胶-凝胶衍生的磨料粒子可为晶种或非晶种。同样地，溶胶-凝胶衍生的磨料粒子可为随机的形状，或具有与其相关的形状，例如圆条或三角形。溶胶凝胶研磨粒子的例子包括记载于以下的那些：美国专利 Nos. 4,314,827 (Leitheiser 等人), 4,518,397 (Leitheiser 等人), 4,623,364 (Cottringer 等人), 4,744,802 (Schwabel), 4,770,671 (Monroe 等人), 4,881,951 (Wood 等人), 5,011,508 (Wald 等人), 5,090,968 (Pellow), 5,139,978 (Wood), 5,201,916 (Berg 等人), 5,227,104 (Bauer), 5,366,523 (Rowenhorst 等人), 5,429,647 (Larmie), 5,498,269 (Larmie), 和 5,551,963 (Larmie)。涉及通过使用氧化铝粉作为原料源制造的烧结氧化铝研磨粒子的另外细节也可参考，例如，美国专利 5,259,147 (Falz),

5,593,467 (Monroe) 和 5,665,127 (Moltgen)。涉及熔融研磨粒子的另外细节，可以参见例如美国专利 1,161,620 (Coulter), 1,192,709 (Tone), 1,247,337 (Saunders 等人), 1,268,533 (Allen), and 2,424,645 (Baumann 等人), 3,891,408 (Rowse 等人), 3,781,172 (Pett 等人), 3,893,826 (Quinan 等人), 4,126,429 (Watson), 4,457,767 (Poon 等人), 5,023,212 (Dubots 等人), 5,143,522 (Gibson 等人), 和 5,336,280 (Dubots 等人), 和 2000 年 2 月 2 日申请的美国申请 09/495,978, 09/496,422, 09/496,638 和 09/496,713; 2000 年 7 月 19 日申请的 09/618,876, 09/618,879, 09/619,106, 09/619,191, 09/619,192, 09/619,215, 09/619,289, 09/619,563, 09/619,729, 09/619,744, 和 09/620,262; 和 2001 年 1 月 30 日申请的 09/772,730。关于陶瓷研磨粒子的另外细节参见 2001 年 8 月 2 日申请现已放弃的美国申请 09/922,526, 09/922,527, 09/922,528, 和 09/922,530; 2002 年 8 月 2 日申请的 10/211,597, 10/211,638, 10/211,629, 10/211,598, 10/211,630, 10/211,639, 10/211,034, 10/211,044, 10/211,628, 10/211,491, 10/211,640, 和 10/211,684, 和 2003 年 2 月 5 日申请的 10/358,772, 10/358,765, 10/358,910, 10/358,855, 和 10/358,708。

在有些情况下，与包括 100% 每种类型研磨粒子的研磨制品相比，研磨粒子的共混物可以产生表现出改善研磨性能的研磨制品。

如果具有研磨粒子的共混物，形成共混物的研磨粒子类型可为相同尺寸的。可选择地，研磨粒子类型可为不同的粒子尺寸。例如，大尺寸的研磨粒子可为本发明的研磨粒子，小尺寸的粒子为其他类型的研磨粒子。相反地，例如，较小尺寸的研磨粒子可为本发明的研磨粒子，较大尺寸的粒子为其他类型的研磨粒子。

适当的稀释剂粒子的例子包括大理石，石膏，燧石，二氧化硅，氧化铁，硅酸铝，玻璃（包括玻璃泡和玻璃珠），氧化铝泡，氧化铝珠和稀释剂聚结体。

本发明的研磨粒子也可以结合于研磨剂聚结体中，或与其结合。研磨剂聚结体粒子通常包括多个研磨粒子，粘合剂和任选的添加剂。粘合剂可为有机和/或无机的。研磨剂聚结体可为随机形状或具有与其相关的预定形状。所述形状可为块，圆柱，锥体、硬币性、正方形等。研磨剂聚结体粒子的粒度通常为约 100 ~ 约 5000 微米，通常约 250 ~ 约 2500 微米。关于研磨剂聚结体粒子的另外细节可参见，例如美国专利 Nos. 4,311,489 (Kressner), 4,652,275 (Bloecher 等人), 4,799,939 (Bloecher 等人), 5,549,962 (Holmes 等人) 和 5,975,988 (Christianson)，和 2000 年 10 月 16 日申请的美国申请 09/688,444 和 09/688,484；2000 年 10 月 16 日申请的 09/688,444, 09/688,484 和 09/688,486；和 2001 年 10 月 5 日申请的 09/971,899, 09/972,315 和 09/972,316。

研磨粒子在研磨制品中可为均匀分布的或集中于研磨制品的选定区域或部分。例如，在涂覆的研磨剂中，具有双层的研磨粒子。第一层包括除本发明研磨粒子之外的研磨粒子和第二（最外面的）层包括本发明的研磨粒子。同样地在粘合的研磨剂中，砂轮具有两个不同的部分。最外面的部分可包括本发明的研磨粒子，而最内部的部分不包括。可选择地，本发明的研磨粒子可以在整个粘合的研磨制品中均匀分布。

关于涂覆的研磨制品的更多细节参见，例如，美国专利 4,734,104 (Broberg), 4,737,163 (Larkey), 5,203,884 (Buchanan 等人), 5,152,917 (Pieper 等人), 5,378,251 (Culler 等人), 5,417,726 (Stout 等人), 5,436,063 (Follett 等人), 5,496,386 (Broberg 等人), 5,609,706 (Benedict 等人), 5,520,711 (Helmin), 5,954,844 (Law 等人), 5,961,674 (Gagliardi 等人)，和 5,975,988 (Christianson)。关于粘合的研磨制品的更多细节参见，例如，美国专利 4,543,107 (Rue), 4,741,743 (Narayanan 等人), 4,800,685 (Haynes 等人), 4,898,597 (Hay 等人), 4,997,461 (Markhoff-Matheny 等人), 5,037,453 (Narayanan 等人), 5,110,332 (Narayanan 等人)，和 5,863,308 (Qi 等人)。关于玻璃化粘合的研磨剂

的更多细节参见，例如，美国专利 4,543,107 (Rue), 4,898,597 (Hay 等人), 4,997,461 (Markhoff-Matheny 等人), 5,094,672 (Giles Jr. 等人), 5,118,326 (Sheldon 等人), 5,131,926 (Sheldon 等人), 5,203,886 (Sheldon 等人), 5,282,875 (Wood 等人), 5,738,696 (Wu 等人), and 5,863,308 (Qi)。关于无纺的研磨制品的更多细节可以参见，例如，美国专利号 2,958,593 (Hoover 等人)。

本发明提供研磨表面的方法，所述方法包括使至少一种本发明的研磨粒子与工件表面接触；和至少移动研磨粒子或接触面其中之一，以用研磨粒子研磨所述表面的至少一部分。用本发明的研磨粒子研磨的方法包括打磨（即，高压高切削）以抛光（例如，用涂覆的研磨带抛光医用植入物），其中后者通常用细微等级的研磨粒子（例如，ANSI 220 和更细的）进行。研磨粒子也可用于精确研磨应用，例如用玻璃化粘合的轮研磨凸轮轴。用于具体研磨应用的研磨粒子的尺寸对于本领域技术人员是显而易见的。

用本发明研磨粒子的研磨可以干燥地或湿润地进行。对于湿润研磨，可以引入以薄雾到完全冲洗形式提供的液体。所用液体通常的例子包括：水，水溶性油，有机润滑剂和乳液。液体可用于降低与研磨相关的热，和/或作为润滑剂。液体可包括少量的添加剂，例如杀菌剂，消泡剂，等。

本发明的研磨粒子可以用于，例如，研磨工件，例如铝金属，碳钢，低碳钢，工具钢，不锈钢，硬化钢，钛，玻璃，陶瓷，木材，类木材的材料（例如，夹板和碎料板），涂料，涂覆的表面，有机涂覆的表面等。研磨期间施加的力通常为约 1 到约 100 千克。

通过下列非限制性实施例进一步说明本发明的优点和实施方式，但是这些实施例中所述的具体材料和量及其他条件和细节，不应该解释为过度地限制本发明。除非另外指出，所有的份数和百分比以重量

计。除非另有说明，所有例子均不包含大量的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。

### 实施例 1-14

向 250 ml 的聚乙烯瓶（直径 7.3 cm）中加入 50 克各种粉末（如下表 1 所示，原材料源列于表 2），75 克异丙醇，和 200 克氧化铝研磨介质(圆柱形，高度和直径都为 0.635 cm; 99.9% 氧化铝；得自 Coors, Golden CO) 的混合物。在 60 转/分钟 (rpm)的速度，研磨聚乙烯瓶的内含物 16 小时。研磨之后，除去研磨介质，所述浆倒入温热的（约 75 °C）玻璃("PYREX") 锅，并在室温下（约 25°C）干燥。借助于漆刷，通过 70 目筛（212 微米孔尺寸）筛分干燥的混合物。

筛分之后，研磨的进料粒子的混合物慢慢地（0.5 克/分钟）进料到氢/氧焊炬火焰以熔融所述粒子。用于熔融粒子，从而产生熔融微滴的火炬是得自 Bethlehem Apparatus Co.Hellertown, PA 的 Bethlehem 试验台燃烧器 PM2D Model B。火炬的氢和氧流速如下。对于内环，氢流速是 8 标准升/分钟 (SLPM) 和氧流速是 3.5 SLPM。对于外环，氢流速是 23 SLPM 和氧流速是 12 SLPM。干燥的和分级的粒子慢慢地（0.5 克/分钟）进料到焊炬火焰中，其熔融所述粒子并将它们直接地运送到 19 升（5 -加仑）圆筒形容器（30 厘米直径×34 厘米高），其连续地循环湍流水以快速地淬冷熔融的微滴。火焰冲击水的角度为约 45°，火焰长度，燃烧器到水表面，直径为约 18 厘米(cm)。在锅中收集得到的熔融和淬冷的粒子，并在 110°C 干燥。粒子是球形的（以下简称"珠"），且大小从几微米到高达 250 微米不等，或者是透明的（即，无定形的）和/或不透明的(即晶体)，珠与珠之间不同。

由得到的火焰形成珠的-100+120 筛孔尺寸部分（即，在 150 微米孔尺寸和 125 微米孔尺寸筛之间收集的部分）计算无定形的百分产率。通过以下方式进行测量。将单层珠铺展在载玻片上。用光学显微镜观察所述珠。使用光学显微镜目镜中的十字准线作为参考，基于它们的

光学透明性（即，如果透明是无定形的），在沿直线位置计数为无定形或晶体。计数总共 500 个珠，通过无定形珠的量除以计数的全体珠确定无定形的百分产率。

通过差示热分析（DTA）确定相组成（无定形/晶体）。如果材料的相应 DTA 图包括放热的结晶情况( $T_x$ )，那么材料分为无定形类。如果相同的图在低于  $T_x$  温度处也包括吸热情况( $T_g$ )，其被认为包括玻璃相。如果材料的 DTA 图不包含这种情况，被认为包括结晶相。

用以下方法，在实施例 1 的珠上进行差示热分析（DTA）。可使用-140+170 篮孔尺寸部分（即，105 微米孔尺寸和 90 微米孔尺寸的篮之间收集的部分）进行 DTA 试验（使用例如以商品名" NETZSCH STA 409 DTA/TGA "得自 Netzsch Instruments, Selb, Germany 的仪器）。各种篮分样品的量置于 100 微升的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品容器中。在氮气氛中，以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率，将各种样品从室温（约  $25^\circ\text{C}$ ）加热到  $1100^\circ\text{C}$ 。

在约  $870^\circ\text{C}$ ，实施例 1 制备的珠的 DTA 图显示出吸热的情况，如图曲线的向下变化所证明的。认为该情况是由于玻璃材料的玻璃化转变( $T_g$ )。相同的材料在约  $920^\circ\text{C}$  表现出放热的情况，如图中的尖峰所证明的。认为该情况是由于材料的结晶( $T_x$ )。因此所述材料被确定为玻璃状的。

如上所述在实施例 2- 15 上进行 DTA。相应的玻璃化转变( $T_g$ )和结晶( $T_x$ )温度列于下表 1。

表1

实施例	母料量g	组分的重量百分数	无定形的百分产率	玻璃化转变温度 °C	玻璃结晶温度 °C	氮含量 wt. %
对比例A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.49 ZrO <sub>2</sub> : 9.6 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.98 ZrO <sub>2</sub> : 18.12 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.9				ND
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.46 AlN: 2.5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.42 ZrO <sub>2</sub> : 8.61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38.92 AlN: 5.0 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38.84 ZrO <sub>2</sub> : 17.22	NM	863	932	0.26
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24.7 AlN: 2.5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 49.4 AlN: 5 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45.6	NM	858	926	0.21
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15.8 AlN: 6.4 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.0 ZrO <sub>2</sub> : 8.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 31.6 AlN: 12.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38.0 ZrO <sub>2</sub> : 17.7				NM
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 13.3 AlN: 8.9 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.0 ZrO <sub>2</sub> : 8.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 26.6 AlN: 17.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38.0 ZrO <sub>2</sub> : 17.7	85	NM	NM	0.54
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18.3 AlN: 3.9 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19 ZrO <sub>2</sub> : 8.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36.6 AlN: 7.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38.0 ZrO <sub>2</sub> : 17.7	94	NM	NM	NM
			84	NM	NM	

实施例	母料量g	组分的重量百分数	无定形的百分产率	玻璃化转变温度 °C	玻璃结晶温度 °C	氮含量 wt. %
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18.3 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.2 ZrO <sub>2</sub> : 9 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36.6 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.4 ZrO <sub>2</sub> : 18.0 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 5.0	88	NM	NM	NM
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5.3 Al: 8.4 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 23.2 ZrO <sub>2</sub> : 10.4 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10.5 Al: 16.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 46.4 ZrO <sub>2</sub> : 20.7 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 5.7	93	832	915	NM
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5.3 Al: 8.3 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.7 ZrO <sub>2</sub> : 10.3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 1.5 SiC: 1.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10.5 Al: 16.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 46.4 ZrO <sub>2</sub> : 20.7 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.9 SiC: 2.9	96	832	918	NM
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.5 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.5 ZrO <sub>2</sub> : 8.6 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 39.0 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 39.0 ZrO <sub>2</sub> : 17.1 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 5.0	95	867	923	NM
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.5 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.5 ZrO <sub>2</sub> : 8.6 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 1.3 SiC: 1.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 39.0 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 39.0 ZrO <sub>2</sub> : 17.1 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.5 SiC: 2.5	91	NM	NM	NM
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17.1 Al: 9 AlN: 4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 19.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 34.1 Al: 18.0 AlN: 8.4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 39.4	88	NM	NM	NM

实施例	母料量g	组分的重量百分数	无定形的百分产率	玻璃化转变温度 °C	玻璃结晶温度 °C	氮含量 wt. %
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10.1 Al: 16.0 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.7 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 6.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.1 Al: 32.0 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 41.5 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 6.4	97	857	905	NM
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 16.1 Al: 8.5 AlN: 3.9 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18.6 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 2.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 32.1 Al: 17.0 AlN: 7.9 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 37.2 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 5.8	95	NM	NM	NM
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10.1 Al: 16.0 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.7 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 1.6 SiC: 1.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.1 Al: 32.0 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 41.5 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 3.2 SiC: 3.2	95	851	910	NM

ND -- 未确定

NM - 未测量

表 2

原材料	来源
氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粒子	以商品名“A16SG”得自 Alcoa Industrial Chemicals, Bauxite AR
铝 (Al) 粒子	得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA
氮化铝 (AlN) 粒子	得自 H. C. Stark, Newton, MA
氧化钆 ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) 粒子	得自 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 粒子	得自 Molycorp Inc., 并在母料混合之前于 700°C 煅烧 6 小时
碳化硅 (SiC) 粒子	得自 Sperior Graphite Co., Chicago, IL
氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 粒子	得自 H. C. Stark
氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 粒子	得自 H. C. Stark
氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 粒子	(以商品名“DK-2”得自 Zirconia Sales, Inc., Marietta, GA )

实施例 1, 2 和 4 含氮量的定性分析用 X-射线荧光如下进行。在碳化硼臼中用乙醇研磨各种样品的一部分。得到的浆应用至黄铜圆，并将圆盘置于不锈钢 XRF 样品固定器中。使用配备有铑 X-射线源、真空气氛和 25 mm 直径测量面积的 X-射线荧光分光计波长色散 X-射线(以商品名" RIGAKU ZSX-100e "得自 Rugaku, Japan)，对各个制备的样品进行硼(B)到铀(U)的定性和半定量分析。软件程序(SQX 软件包括在分光计中) 用于半定量的 XRF 元素分析，其中所述软件将单独的元素强度数据除以每种样品观察到的总强度，并使用基本参数算法计算吸收/增强效果。结果归一化到在所用元素范围之内的 100% (这种情况下，从硼到铀)。相应的 N 量列于上表 1。

实施例 3-5 和 11-14 的无定形珠通过在电阻-加热炉中在流动氮气气氛中，以 15°C/分钟的升温速度，在 1300°C 热处理 15 分钟而结晶。由热处理得到的珠是不透明的，如使用光学显微镜观察到的那样（热处理之前，珠是透明的）。热处理的珠的不透明被认为是珠结晶的结果。由于缺乏光散射中心例如晶界，非晶体材料通常主要地是透明的，而结晶粒子由于晶界的光散射效果是不透明的。如以上对于实施例 1, 2 和 4 所讨论的，结晶的实施例 4 珠的含氮量发现为 0.52wt%。

### 实施例 15

将约 25 克实施例 4 的无定形珠置于石墨模具中，并使用单轴挤出装置（以商品名" HP-50 "得自 Thermal Technology Inc.,Brea CA）热压。在氮气氛和 13.8 兆帕(MPa) (2000 磅/平方英寸(2 ksi))的压力进行所述热压。热压炉以 25°C/分钟的速度升温到 970°C。得到的透明圆盘为约 34 毫米 (mm) 直径和 6mm 厚度，通过使用" Chipmunk "颚式压碎机(由 BICO Inc. Burbank, CA 制造的 Type VD) 压碎成粒子，并分级，保留-30+35 部分(即在 600 微米孔尺寸和 500 微米孔尺寸筛之间收集的部分) 和- 35+40 筛分部分 (即，在 500 微米孔尺寸和 425 微米孔尺寸筛收集的部分)。

如上实施例 1-14 中所述的进行 DTA 绘图，以证实热压方法之后实施例 15 仍是无定形的。热压的材料显示出玻璃状的结构，如由玻璃化转变 (T<sub>g</sub>) 和结晶 (T<sub>x</sub>) 温度所证实。

通过在电加热炉中在 1300°C 热处理 15 分钟结晶压碎的和分级的粒子，以提供研磨粒子。由热处理得到的粒子是不透明的，如使用光学显微镜观察的那样（热处理之前，粒子是透明的）。热处理的粒子的不透明被认为是粒子结晶的结果。由于缺乏光散射中心例如晶界，非晶体材料（包括玻璃状的材料）通常主要地是透明的，而结晶粒子由于晶界的光散射效果是不透明的。

使用比重瓶（以商品名" Accupyc 1330 "得自 Micromeritics, Norcross, GA）测量研磨粒子的密度。密度发现是 3.92 g/cm<sup>3</sup>。

一部分结晶粒子安装在装置树脂上(例如以商品名" TRANSOPTIC POWDER "由 Buehler, Lake Bluff, IL 得到的)，所述树脂通常为直径约 2.5 cm 高度约 1.9 cm 的圆柱树脂。使用常规的抛光技术用抛光剂（例如以商品名" EPOMET 3 "得自 Buehler, Lake Bluff, IL 的）制备被安装

的部分。用包括 125 微米金刚石的金刚石砂轮抛光样品约 3 分钟，随后用 45, 30, 15, 9, 3 和 1 -微米的各种浆分别抛光 5 分钟。使用配备有 Vickers 压头的常显微硬度计（例如以商标" MITUTOYO MVK-VL "得自 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 的那些），使用 100 克压印载荷，进行微硬度测量。根据 ASTM Test Method E384 Test Methods for Microhardness of Materials (1991)的指导进行微硬度测量。基于 10 次测量平均值，实施例 16 结晶的（热处理的）硬度发现是 18.8 GPa。

对本领域技术人员不离开本发明的范围和精神的各种修改和变化是明显的，很清楚本发明不过度地局限于本发明中的示例性实施方式。

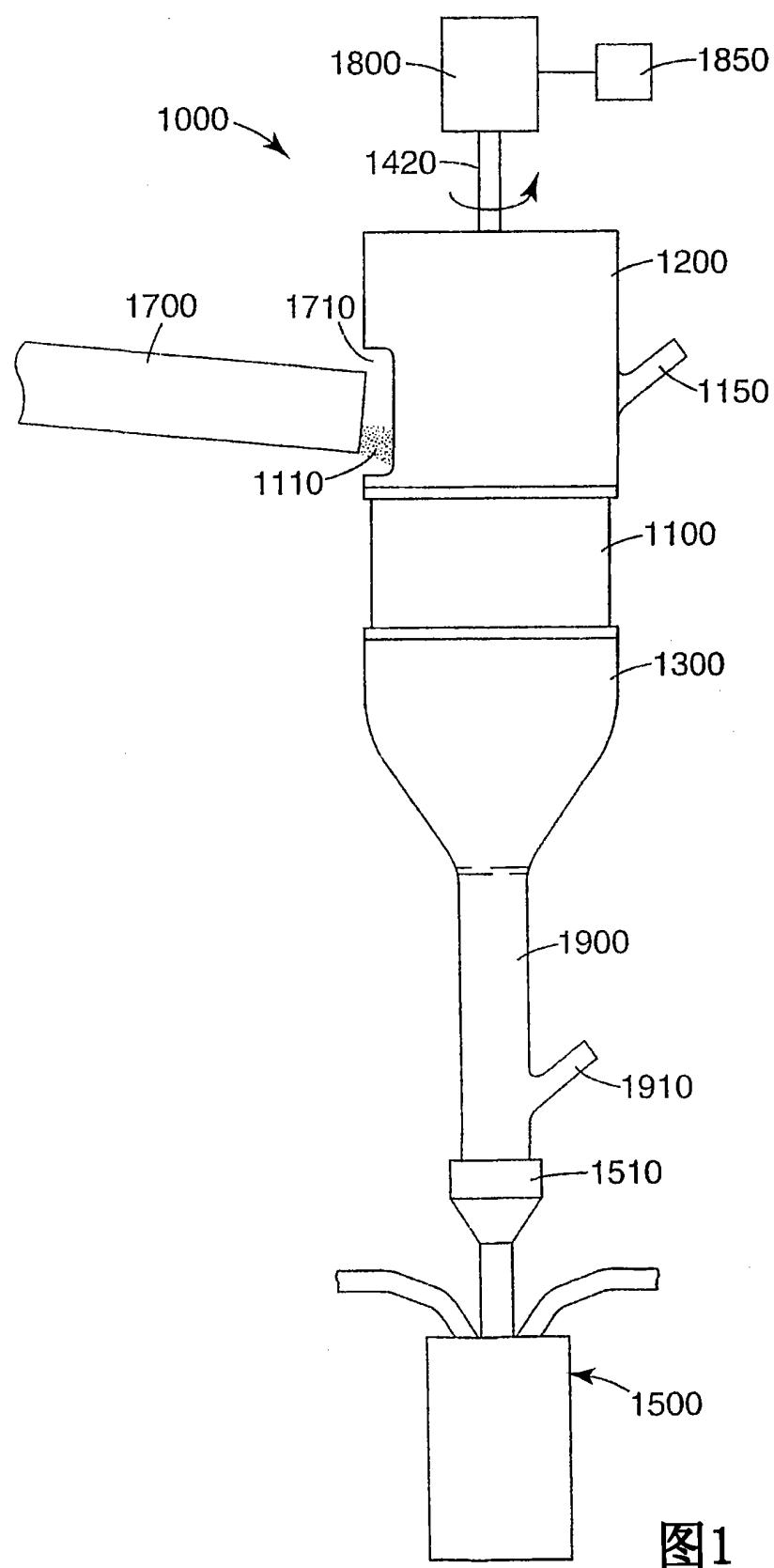


图1

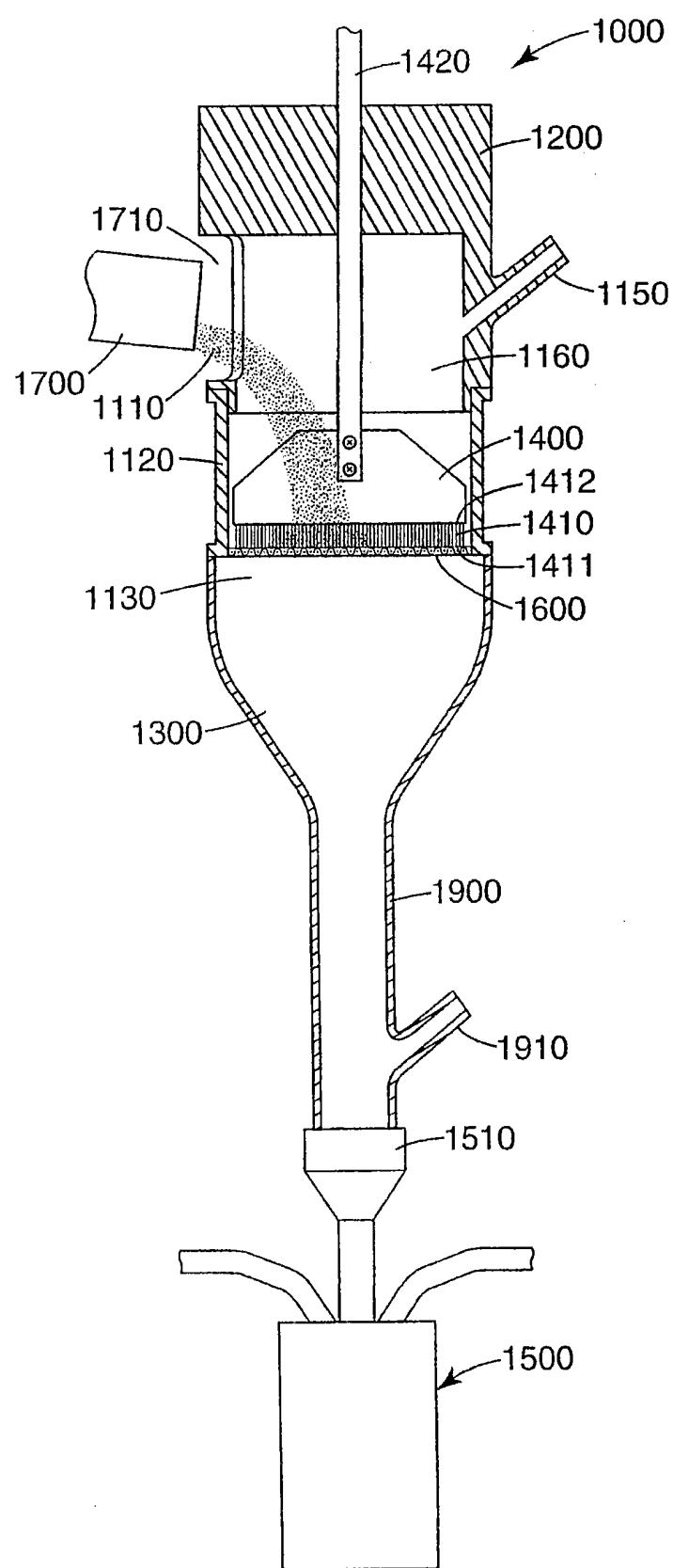


图2

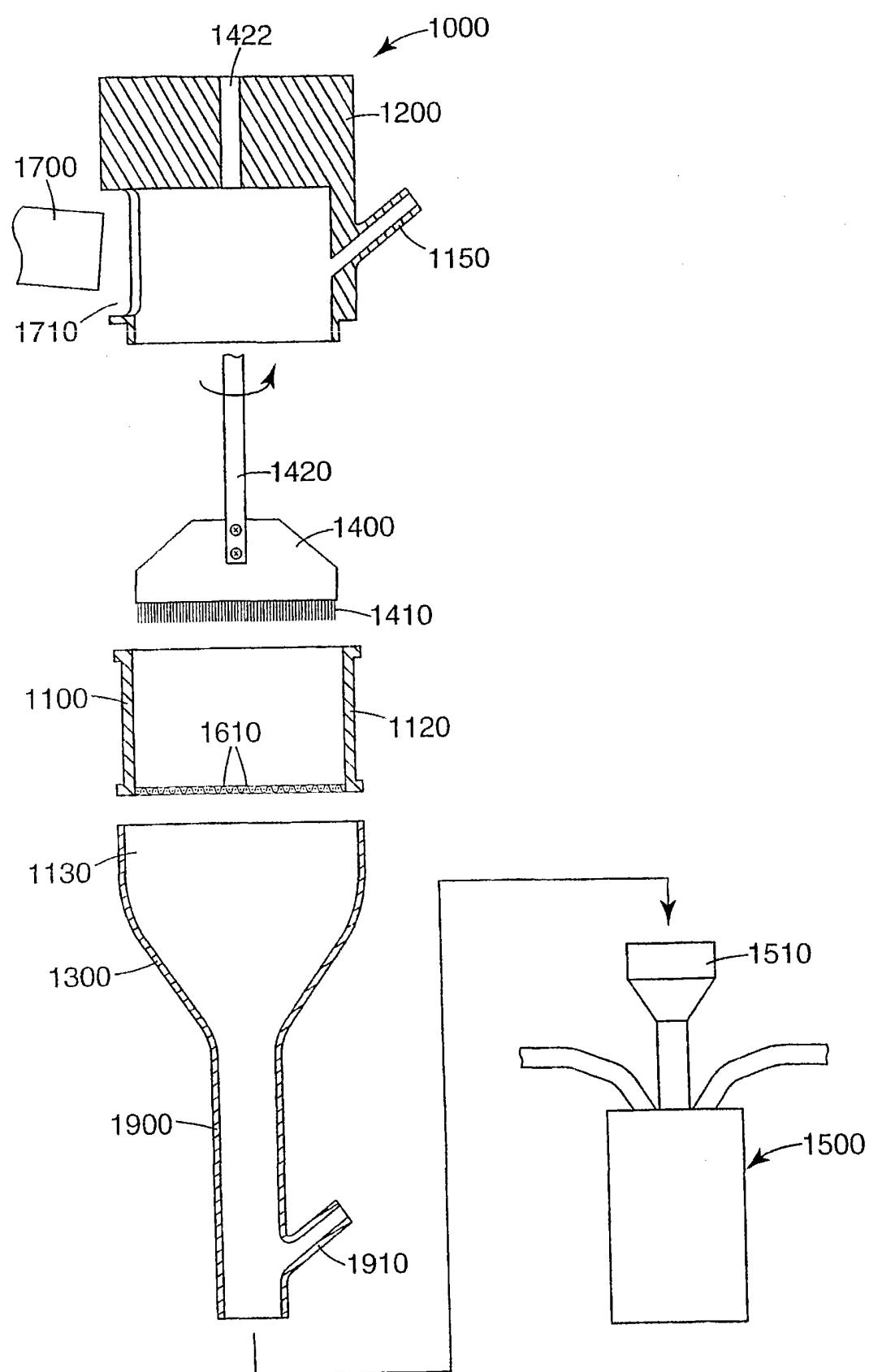


图3

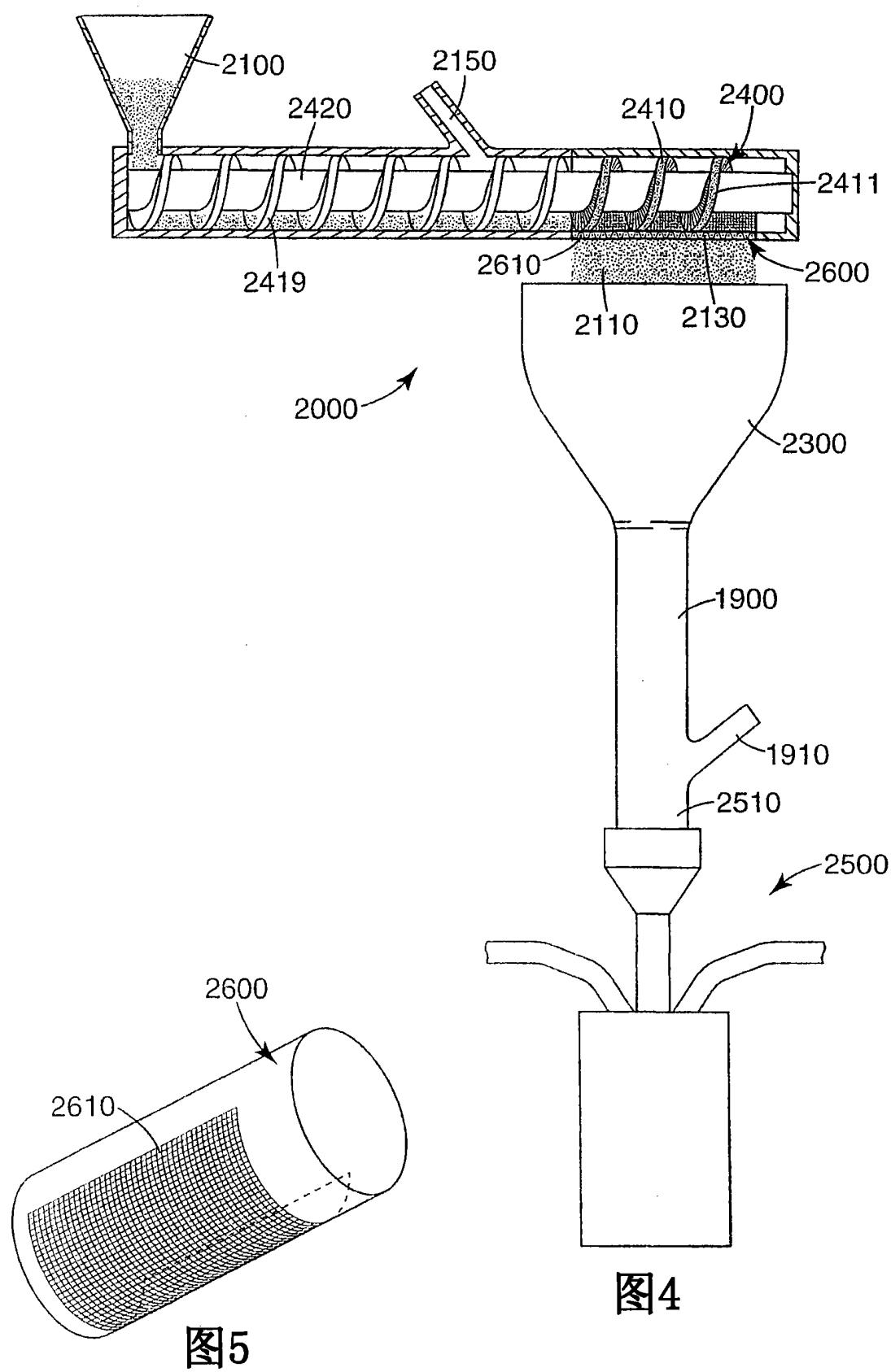


图4

图5

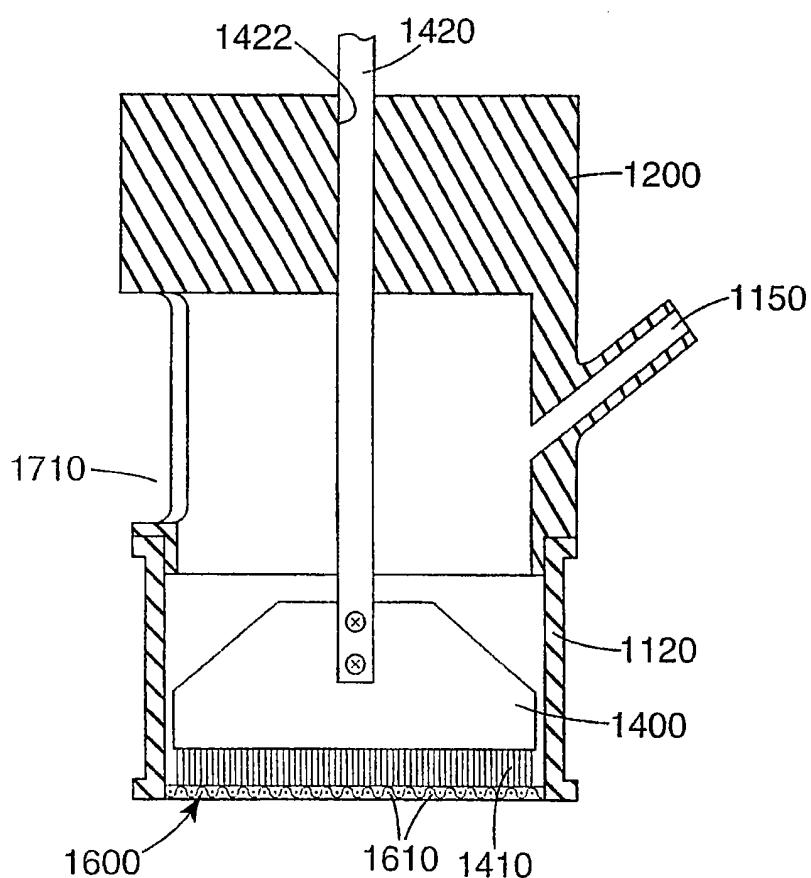


图6

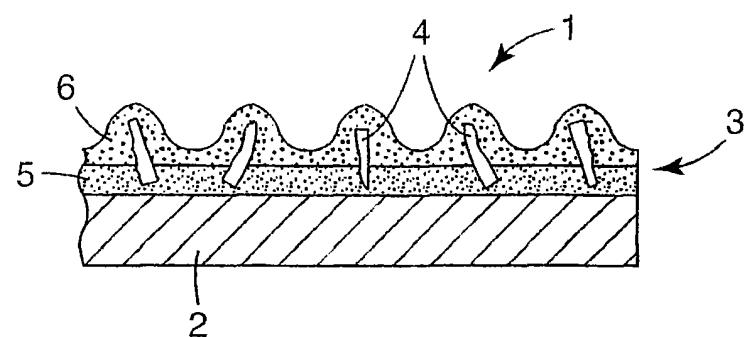


图7

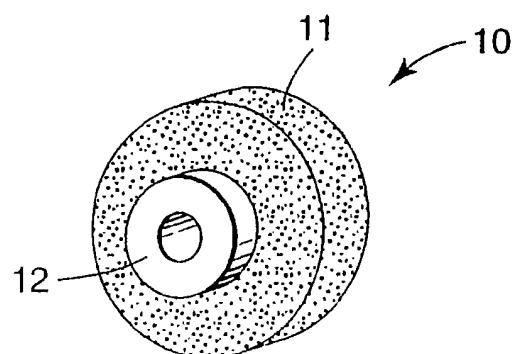


图8

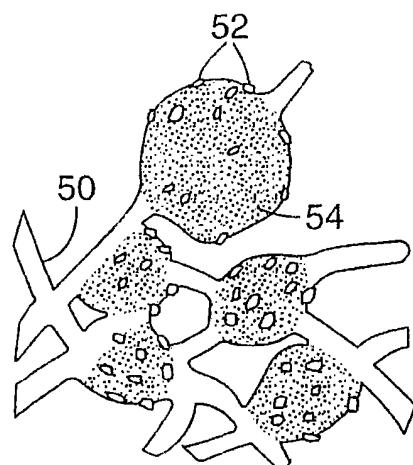


图9