

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96144165

※申請日期：96 年 11 月 21 日

※IPC 分類：C04B 35/63 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

C04B 35/48 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 金屬和金屬氧化物的顆粒

(英) Granules of metals and metal oxides

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街一之十一號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

2. 姓 名：(中) 法蘭荷夫 職工債權研究公司

(英) FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E. V.

代表人：(中) 1. 哈爾蒙特 史契伯特

(英) 1. SCHUBERT, HELMUT

地 址：(中) 德國慕尼黑漢莎街二十七 c

(英) Hansastrasse 27c, 80686 Munchen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 莫尼卡 奧斯沃

(英) OSWALD, MONIKA

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 克勞斯 戴勒

(英) DELLER, KLAUS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3.姓 名：(中)塔希羅 摩瑞茲
(英)MORITZ, TASSILO
國 籍：(中)德國
(英)GERMANY

4.姓 名：(中)曼菲德 內貝蘭
(英)NEBELUNG, MANFRED
國 籍：(中)德國
(英)GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利☐主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國 ; 2006/11/24 ; 102006055975.4 ☒有主張優先權

3.姓 名：(中) 塔希羅 摩瑞茲
(英) MORITZ, TASSILO
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

4.姓 名：(中) 曼菲德 內貝蘭
(英) NEBELUNG, MANFRED
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/11/24 ; 102006055975.4 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備氧化或非氧化金屬化合物顆粒的方法及關於顆粒本身。

【先前技術】

在工業陶瓷領域中，許多期望係關聯於奈米尺度粉末的使用以改良機械，摩擦學，光學，表面化學和結構等性質。

爲了造成奈米粉末在三維組件中帶來正面效應，必須滿足兩項根本的要求。

奈米粉末通常具有非常低的體密度及有限的流動性。由於顆粒的微細度，發現壓製程序爲困難者，因爲壓製模塑件的粗糙度大於粉末的粒徑，其造成高摩擦值之故。不僅如此，在粉末內通常存在的高空氣含量會在壓密中呈現問題。

奈米尺度結構即使在燒結之後仍應保存於組件中，以使陶瓷可滿足對其所施加的預期。由於高度顆粒成長的結果導致結構的粗化對於奈米級起始粉末的使用及相較於傳統粉末的使用所需處理彼等的努力都帶來問題。

早在 1993 年，就能夠顯示出奈米級粉末，例如 TiO_2 ， Y_2O_3 和 ZrO_2 ，可在比傳統粉末遠較爲低的溫度下燒結。不過，此等益處僅在坯體（green body）中可建立均質無黏聚體結構下才有效 [Hahn, H.: Nanostructured

materials 2 (1993) , 251-265; Hahn, H.: Unique Features and Properties of Nanostructured Materials. Advanced Engineering Materials 5 (2003) 5, 277-284] 。

WO 01/030702 揭示一種二氧化鋯溶膠，其中具有小於 20 奈米的平均初級粒子尺寸的二氧化鋯顆粒係以基本上未黏聚的形式存在。該溶膠係從聚醚鋯化合物經由水熱法而得。在 WO 01/030702 中得到的溶膠具有小於 5 重量 % 的固體含量。要增加濃度到最高 20 重量 % 是費力的。由於低的二氧化鋯濃度，該溶膠不適合用於製造陶瓷模塑件。

DE-A-19547183 揭示一種製備疏水化的二氧化鋯粉末之方法，其中係對具有鹼性或兩性的特性且在表面上的氫氧基之二氧化鋯顆粒用醯化劑於惰性水不可混溶的溶劑中處理。使用該疏水化的二氧化鋯粉末可以製備具有 30 至 60 重量 % 固體含量的穩定水性分散液並可特別地進一步加工成為板條。DE-A-19547183 也敘述包括未以陰離子或陽離子分散劑予以疏水化或穩定化的二氧化鋯顆粒之分散液僅能導致低固體含量。此等分散液不適合用於製造陶瓷體。

先前技藝顯示出對二氧化鋯陶瓷和起始材料之積極興趣。業經提及利用分散液作為起始材料，但彼等的二氧化鋯含量太低或需要使用經事先表面改質的二氧化鋯顆粒來製備分散液。

【發明內容】

因此本發明的一項目的為提供一種方法，其提供一分散液，其形式為適合用於製造模塑件且其中可避免先前技藝的缺點。特別者，可由該方法獲得的形式應適合用於乾燥壓製。

本發明提供一種製備氧化或非氧化金屬化合物顆粒的方法，其特徵在於將包含水和氧化或非氧化金屬化合物的顆粒及至少一種分散劑之分散液予以噴霧乾燥，

-其中該氧化或非氧化金屬化合物的比例為 40 至 70 重量%，且水和顆粒的比例之總和為至少 70 重量%，以及

-該等顆粒具有 20 至 150 平方米/克的 BET 表面積和小於 100 奈米的粒徑中間值，

-其中該分散劑在該分散液中的存在比例為以該氧化或非氧化金屬化合物為基準計之 0.25 至 10 重量%且

-其中該噴霧乾燥係利用空氣依併流原則或噴泉原則之霧化而實施，且選定空氣入口溫度為 170 至 300 °C 以及空氣出口溫度為 90 至 130 °C。

本發明方法中的重要特徵為分散液的使用，其中該氧化或非氧化金屬化合物具有高含量和小粒徑。

在本發明方法中，可使用非氧化金屬化合物顆粒或氧化金屬化合物顆粒。

合適的非氧化金屬化合物為，例如，碳化物例如碳化鎢，碳化鈦，碳化鈮，氮化物例如氮化硼，氮化矽，氮化鋁，硼化物例如硼化鋁，硼化鋯，硼化鎢，和矽化物。

不過，較佳者係使用氧化金屬化合物，特別是金屬氧化物。特定言之，可以使用氧化鋁，氧化鋇，氧化鈣，氧化鈦，氧化銅，氧化鎂，二氧化矽，二氧化鈦，鈦酸鹽類，氧化鉍，氧化錫，二氧化鋇，及/或彼等的混合氧化物。

更佳地，可使用熱生成之金屬氧化物。彼等的特徵為其不具有內表面部位。彼等可由火焰水解法或火焰氧化法獲得。

非常特別較佳者係使用熱生成之二氧化鋇。此可為經穩定化的二氧化鋇，特別是經以二氧化鋇為基準計 3 至 15 重量%，更佳地 5 ± 0.5 重量%，的氧化鉍予以穩定化的二氧化鋇。存在於分散液中的二氧化鋇粉末也包括可含 1 至 4 重量%作為二氧化鋇的伴物之二氧化鈣的二氧化鋇。

使用於分散液中的金屬氧化物顆粒可較佳地具有 40 至 90 平方米/克的 BET 表面積。

使用於分散液中的粒徑中間值係小於 100 奈米。粒徑可較佳地為 10 至 100 奈米且更佳地 40 至 70 奈米。顆粒包括初級顆粒和聚集的初級顆粒。

用於本發明方法中的分散液包含至少一種分散劑。可較佳地使用具有低至中等分子量的甲基丙烯酸和丙烯酸的聚合物和共聚物及彼等的鹽。

也可使用順丁烯二酸酐共聚物。其他分散劑可為檸檬酸和膦酸基丁烷三羧酸及彼等的鹽類，或多元酸的鹽類，特別是羧基酸，具有多價陽離子且仍可隨意地包含完整酸

基。

經由，例如，用適當的多元酸，特別是多元羥基酸，與具有比將所有存在的酸性氫原子完全交換所需者較少量的多價陽離子反應，可以得到具有多價陽離子的多元酸之鹽類。在酸類和陽離子的化學計量用量之情況中，獲得不再包含任何完整酸基的鹽類。

於本發明方法中，使用的分散劑可較佳地為至少一種多元羧酸及/或多元羧酸的鹽。更佳者，可使用 Dispex® 和 Dolapix®。

此外，在本發明方法中，所用分散液可含以氧化和非氧化金屬化合物的量為基準計之 0.5 至 5 重量%，更佳地 1.5 至 4 重量%的有機黏合劑。

在塑型之後，黏合劑可增加陶瓷坯體的強度，使得其可經脫模，加工或運輸。黏合劑可增加粉末顆粒間的接觸並促進彼等的內聚。

合適的黏合劑可為多醣類，甲基纖維素，聚乙稀醇，聚丙烯酸，聚乙稀酸及/或蠟，特佳者為聚乙稀醇。

此外，在本發明方法中，所用分散液可含以氧化和非氧化金屬化合物的量為基準計之 1 至 15 重量%的潤滑劑。

潤滑劑可用來減少材料的內部摩擦或材料在壁上的摩擦。此可增加陶瓷體的均質性及降低對機器的磨損。

合適的潤滑劑具有高黏著強度但是低的剪切強度。常用的黏著劑為石蠟，聚乙二醇（PEGs），硬脂酸丁酯，硬脂酸，及鉍，鋁，鋰，鎂，鈉及鋅的硬脂酸鹽，油酸，石

墨及/或氮化硼。更佳地，可用硬脂酸和硬脂酸鹽。

特別較佳者為一種下述方法：其中所用分散液含有 1.5 至 3.5 重量 % 的聚乙烯醇及 4 至 6 重量 % 的硬脂酸鹽，其於每一情況中係以氧化和非氧化金屬化合物的量為基準計。

於本發明方法中，也可使用下述分散液：其包含一或多種選自鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物，氨，胺類例如甲胺，二甲基胺，三甲基胺，乙胺，二苯基胺，三苯基胺，甲苯胺，伸乙二胺，二伸乙三胺及/或四烷基銨氫氧化物例如氫氧化四甲銨或氫氧化四乙銨所組成的群組中之鹼。

在所用分散液中所含的二氧化鋯粉末也包括含有 1 至 4 重量 % 作為二氧化鋯伴隨物的二氧化鉛之二氧化鋯。此外，二氧化鋯可呈由金屬氧化物予以穩定化的形式。特別者，此可為氧化釔，其含量為以二氧化鋯為基準的 3 至 15 % 重量 %，更佳地 5 ± 0.5 重量 %。

特佳者係本發明方法的一具體實例，其中所用分散液
- 含有熱生成二氧化鋯，其具有 60 ± 15 平方米/克的 BET 表面積和 70 至 100 奈米的粒徑中間值，

- 含有 45 至 55 重量 % 的二氧化鋯顆粒，

- 含有以二氧化鋯為基準，2 至 5 重量 %，的聚羧酸及/或其鹽類，且

- 該分散液的 pH 值為 9 至 11。

熱生成二氧化鋯顆粒可為經氧化釔予以穩定化的顆粒

所用分散液針對沉降，結塊或稠化的情形而言，可安定至少 2 個月，通常至少 6 個月。在 1 至 1000 秒⁻¹範圍的剪切速率和 23 °C 的溫度中，該分散液較佳地具有小於 1000 mPas 的黏度且更佳地小於 100 mPas 的黏度。

特佳者也為下述本發明方法的一具體實例，其中所用分散液

- 含有熱生成二氧化鋯，其具有 60 ± 15 平方米/克的 BET 表面積和 70 至 100 奈米之粒徑中間值，

- 含有 50 ± 5 重量 % 的二氧化鋯顆粒，

- 含有以二氧化鋯為基準計 2 至 5 重量 % 的聚羧酸及 / 或其鹽類，及

- 1.5 至 3.5 重量 % 的聚乙二醇，及

- 4 至 6 重量 % 的硬脂酸鹽。

所用分散液可經由下述而得：將氧化或非氧化金屬化合物的粉末於分散液的存在中在小於 200 千焦耳/立方公分的能量輸入下預分散於水中並將所得預分散液分成至少兩道副流，將此等副流透過高能磨機中的噴嘴在至少 500 巴的壓力下減壓，並讓彼等於氣體或液體填充的反應室內對碰且同時研磨彼等，且若適當時隨後用其他分散劑及 / 或黏合劑、潤滑劑或黏合劑和潤滑劑的混合物將彼等調整到所欲含量。

本發明進一步提供一種氧化或非氧化金屬化合物的顆粒，由根據本發明可獲得者。

特佳者係一種二氧化鋯顆粒，其具有下列特性：

-40 至 80 微米的平均粒徑 d_{50} ，

-0.6 至 1 克/立方公分的體密度，

-0.2-1.5 MPa 的平均顆粒強度，

-及，在 50 至 200MPa 的壓縮下，

-65 至 85% 的力量傳遞，

-0.11 至 0.20 的壁摩擦係數

-2 至 4 MPa 的劈裂抗拉強度。

本發明進一步提供本發明金屬或非金屬化合物顆粒的用途，其係供製造陶瓷模塑件，特別是經由乾式壓製者。

【實施方式】

實施例

原料

二氧化鋯粉末：使用的先質溶液：1271 克/小時由 24.70 重量 % 的辛酸鋯（以 ZrO_2 計算），39.60 重量 % 的辛酸，3.50 重量 % 的 2-（2-丁氧基乙氧基）乙醇和 32.20 重量 % 的汽油所組成的溶液，和 29 克/小時由 30.7 重量 % 的硝酸鉍 $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 和 69.3 重量 % 的丙酮組成的溶液之混合物，經利用空氣予以噴霧（ $3.5 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ ）。產生的液滴具有 5 至 15 微米的液滴尺寸範圍 d_{30} 。將該液滴在於一反應室內於一從氫（ $1.5 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ ）和初級空氣（ $12.0 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ ）形成的火焰中燃燒。將 $15.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的（

次級) 空氣也導到反應室內。隨後，於一冷卻區中，將熱氣體和固體產物冷卻。將所得經鈮穩定化的二氧化鋯沉積於濾器中。

該二氧化鋯粉末具有 47 平方米/克的 BET 表面積，13.7 奈米的平均初級粒子直徑，111 奈米的平均聚集物直徑，94.5 重量%的 ZrO_2 含量，5.4 重量%的 Y_2O_3 含量，<0.05 重量%的氯化物含量和 0.12 重量%的碳含量。

二氧化鋯分散液：在一批式容器內於初始填充入 42.14 公斤的去礦質水和 1.75 公斤的 Dolapix® CE64 (得自 Zschimmer and Schwarz) 且隨後，在剪切條件下施加 Ystral Conti-TDS 3 抽吸管 (靜子開孔：4 毫米環和 1 毫米環，轉子/靜子距離約 1 毫米)。加入前面製備的二氧化鋯粉末。在摻加結束之後，關閉抽吸噴嘴並於 3000 rpm 繼續剪切 10 分鐘。將此預分散液透過 Sugino Ultimaizer HJP-25050 高能磨機於 2500 巴的壓力以 0.3 毫米直徑的的菱型噴嘴進行五個通程。其具有 49.74 重量%的鋯混合氧化物粉末含量，99 奈米的中間值，9.6 的 pH 值和 27 mPas 的 $1000 \text{ s}^{-1}/23^\circ\text{C}$ 之黏度。其針對沉降，結塊和增稠作用可穩定至少 6 個月。

本發明顆粒的製備

將二氧化鋯分散液與在表 1 所給量的黏合劑和潤滑劑摻合。所得分散液的物化數據經報告於表 1 中。

在添加有機添加劑之後，於 240 秒^{-1} 的剪切速率下測量之該分散液的黏度為 31.6 mPas (實施例 D4) 和 29.0 mPas (實施例 D6)。增加量的添加劑可在黏度的輕微增加上看出。在僅有 6% 的有機物含量之下，該分散液具有 29.0 mPas (實施例 D3) 和 20.3 mPas (實施例 D5) 的黏度。

來自實施例 D2 的黏合劑-潤滑劑配對導致分散液中黏度的增加且因此減低所欲粒徑範圍中的壓製顆粒之產率，但是提供非常好的壓製結果。來自實施例 D3 和實施例 D5 的配對，就壓製行為而論，僅少量地低於實施例 D2 配對之值，但提供明顯較佳的分散液性質和較佳的可噴霧能力。

表 1：分散液 (D) 的組成和性質

實施例	ZrO ₂ 含量 重量%	黏合劑含量 重量%	潤滑劑含量 重量%	pH
D0	49.7	0	0	9.6
D1	45.3	丙烯酸酯分散液 2	硬脂酸鹽 4	10.2
D2	45.1	PVA Moviol 20-98 2	硬脂酸鹽 4	10.2
D3	45.2	PVA Moviol 4-88 2	硬脂酸鹽 4	10.1
D4	44.9	PVA Moviol 4-88 2.5	硬脂酸鹽 5	10.3
D5	45.3	PAF35 2	硬脂酸鹽 4	10.2
D6	44.8	PAF35 2.0	硬脂酸鹽 5	10.2

噴霧乾燥係利用空氣依併流原則的霧化實施且係於 280 °C 的空氣入口溫度和 120 °C 的空氣出口溫度實施。

所得顆粒的物化性質報告於表 2 中。

表 2：顆粒（G）的性質

實施例	殘留溼度	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	%	微米	微米	微米
G0	1.16	16	39	81
G1	0.52	17	33	63
G2	1.36	23	51	96
G3	0.63	19	40	78
G4	0.38	16	33	65
G5	0.63	17	36	71
G6	0.38	16	33	65

*於 50 °C

來自實施例 G1 至 G6 的顆粒之性質，儘管以固體含量為基準計有總共 7.5% 的高有機物含量，但其相較於有機物含量僅 6% 的批料，仍實質地保持沒有改變。

以乾式壓製法製造坯體

將實施例 G1 至 G6 的顆粒壓製。檢驗參數可取自表 3

表 3：檢驗參數

- 檢驗機器：UMP Zwick Z250/SN5A
- 壓製工具：來自 Dresden Technical University 的

裝有儀表的變體，18 號模頭（具有排料槽），上沖孔隙（punch play）32 微米，下沖孔隙 54 微米

- 工具材料：210Cr46 硬化工具鋼，HRC 62±3
- 工具直徑：20 毫米
- 方法：路徑控制高達 2 kN，接著強迫控制高達 150 MPa，100 MPa，50 MPa 剛性模頭 ELVW=47 毫米
- 模塑件質量：18 克
- 負載速率：1.4 kN/s
- 負載移除速率：1.4 kN/s
- 氣候條件：22 °C，40%相對空氣溼度

壓製後坯體的物化性質可取自表 4。

於顆粒中，從負載到排出的所有壓製相都沒有黏著-滑動機制形式上的不均勻性或壓製噪音。

壓製模塑件具有無缺點外觀，具有高度光澤的外表面，且沒有軸向色梯度和磨損。

表 4：壓製坯體（GB）之物化性質

實施例	$F_2/F_1^{a)}$	$\mu_w^{b)}$	F 黏著/滑動 ^{c)}	$r^{d)}$	$S_{sp}^{e)}$
	%		kN	克/立方公分	牛頓/平方毫米
GB1	69.7	0.198	6.0/6.6	2.7	2.18
GB2	70.9	0.187	5.8/7.0	2.73	2.88
GB3	75.2	0.155	4.6/4.8	2.75	3.13
GB4	71.2	0.187	6.3/6.3	2.74	3.06
GB5	69.5	0.198	6.2/7.0	2.72	2.79
GB6	76.1	0.147	4.5/5.5	2.73	2.94

a) 壓力傳遞；b) 壁摩擦；c) 排出力；d) 壓製密度；

e) 劈裂抗拉強度

針對劈裂抗拉強度所測得的值都為非尋常地高程度，且在添加劑系統中進行的改變甚至導致強度的增加。

結果為所有摩擦特異性參數都展現出在有利的方向上之明顯趨勢（表 4）。參數隨著時間的數據變化全部都具有對良好壓製行為具重要性的特性，即，高的力傳遞，在負載移除時模塑件從模壁的及時且無誤的斷裂，和低的保留殘力和應力。

改善的摩擦特異性參數帶來對壓製瑕疵相關的剪應力之進一步降低，及在軸向和徑向中的壓力應力梯度上之減低。

燒結體的製造

將實施例 G4 的顆粒利用單軸壓製法壓製成為片（ $\varnothing$ 12 毫米）和碟（60×60×7 毫米）。所選定的壓力為 50，100 和 150 MPa。

此外，對於要用 40 MPa 的低壓力等壓再增密所用的碟和片都施以單軸預壓，其中除了雙側壓之外，也採用單側壓。

在片上於 500，700 和 1000 MPa 下實施等壓再增密，而在碟上係於 250 和 350 MPa 下實施。隨後測定壓製體的坯密度（green density）。

在經由溫度處理移除有機添加劑之後，利用汞侵入法及用氮吸附法測定該等體的細孔尺寸分布。

無壓燒結係在不同溫度的空氣下實施。

燒結的進展係經由利用靜流力測重通過密度測量予以監測。然後產生燒結樣本的拋光表面影像和破裂表面影像。

在燒結區的測定之後（其中可達到一封閉孔隙度），進行一熱等壓壓密步驟以產生完全壓密的樣本。

該樣本隨後藉由密度測量，結構磨損的定量影像評估和機械特性（根據 DIN-EN 853-1 的 4 點撓性破裂耐性，根據 DIN-ENV 853-2 的彈性模量，根據 EN 843-4 的維氏硬度（Vickers hardness）HV10）的測定及壓力蠕變檢驗而予以特性化描述。

破裂韌度係根據 Niihara, Anstis 和 Shetty 的模型利用在維氏硬度壓痕上的對角線長度和破裂長度之計算來測定。

結果：

對於 1 GPa 的等壓壓力，在片中達到 3.75 克/立方公分的坯體密度，此相當於 61.8% 的相對密度。

於 350 MPa，對方形厚片利用單軸預壓和等壓後壓縮，達到 3.16 克/立方公分的坯體密度（52% 相對密度）。

試片不具有碎屑或龜裂等形式的缺陷。本發明顆粒可以非常有效地壓縮。

細孔尺寸分布係利用汞孔隙度測量法所測定，顯示隨著壓力提升的孔徑減小（影像 3）。在 350 MPa 的等壓壓

力下，分布的中間值為 9 奈米。

隨著施加的壓力高於 350 MPa，細孔尺寸分部偏移到低於汞侵入法的偵測限值之下的範圍內。因此使用氮氣吸附法來鑑定該樣本。於 500 MPa (- - - -)，750 MPa (———) 和 1000 MPa (———) 等壓地壓密過的樣本的細孔尺寸分布係從解吸附曲線 (圖 1) 計算出。

圖 1 中的分布曲線 (以毫升/克 (ml/g) 計算的累積細孔容積對以奈米 (nm) 計算的細孔容積) 顯示也可在高壓達到細孔尺寸的進一步減少。在 1 GPa 壓力下的分布中間值為 6.5 奈米。

從已經用圖 2 (以克/立方公分 (g/cm³) 計算的燒結密度對以 °C 計算的溫度) 中所示不同壓力壓製的樣本所具壓縮輪廓清楚可知也可以在不同的溫度用較高的壓力達到相對高的燒結後密度及因此較高的坯密度。即使在較高的燒結溫度下也不會造成壓密上的不足。

此等效用的肇因可在因較高壓力下黏聚物和顆粒片段的完全破壞之結果導致坯體中的較高均勻性中發現。雖然等壓壓密已知會導致坯體結構較高的均勻性，在比較於 50 MPa 單軸壓製的樣本和等壓壓密的樣本之間的曲線時，可辨識出其等壓壓密樣本的燒結密度係明顯地低於單軸壓密樣本 (圖 2)。

此差異為下述事實之顯示：存在於壓製顆粒中的空氣在單軸壓製中能夠比在等壓壓密的情況中較好的逸散。對於此等理由而言，單軸預壓比等壓成型較為有利。

利用靜流力測重進行燒結樣本的密度之測量展示出開放孔隙度已經非常實質地從 1300 °C 的燒結溫度排除。當採用 1400 °C 的燒結溫度時，對於已經在 >250 MPa 的壓力下壓密過的所有樣本利用周圍壓力燒結可達到 6.02 至 6.04 克/立方公分的燒結密度。對於熱等壓後壓製而言，係採用於 1200 °C 或 1300 °C 預燒結的樣本。

預燒結樣本的 HIP 處理帶來在密度上進一步的增加到 6.07 克/立方公分，此對應於理論材料密度。實際完全壓密的達成係由圖 3 中的 FESEM 結構影像所支持（已經於 1200 °C 周圍壓力預燒結並隨後利用 HIP 燒結，而於 750 MPa 等壓地後壓密之樣本的 FESEM 結構影像）。

利用結構影像定量影像評定（圖 4）所得燒結結構內的粒徑分布結果測得約 180 奈米的分布中間值。百分之五的顆粒小於 76 奈米；95% 係小於 356 奈米。

燒結體的機械性質數據可取自表 5。

表 5：機械性質^{a)}

4 點撓性強度 [MPa]	1152±206
彈性模量 [GPa]	203
Weibull 模量	6...7
K _{IC} (ANSTIS) [MPa m ^{1/2}]	3.4
K _{IC} (NIIHARA HP) [MPa m ^{1/2}]	5.1
K _{IC} (NIIHARA PQ) [MPa m ^{1/2}]	4.5
K _{IC} (SHETTY) [MPa m ^{1/2}]	5.5
維氏硬度 [HV10]	1372 ± 36

a) 單軸壓製，等壓後壓密，熱等壓燒結

在高於 1000 °C 的溫度下，在轉變區之後，樣本展現穩定的蠕變行為，此可歸因於顆粒介面滑動程序及顆粒介面擴散程序。在高溫彎曲檢驗中對樣本研究此等性質時，樣本從 1200 °C 明顯地彎曲而沒有破壞試片。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示在施加不同的壓力下的分布曲線（以毫升 / 克計算的累積細孔容積對以奈米計算的細孔容積）。

圖 2 顯示在不同壓製條件下的數值曲線（以克 / 立方公分計算的燒結密度對上以 °C 計算的溫度）。

圖 3 顯示經預燒結且隨後施以 HIP 處理的樣本之 FESEM 結構影像。

圖 4 顯示利用結構影像的定量性影像評定所得燒結結構中的顆粒粒徑分布之結果。

五、中文發明摘要

發明之名稱：金屬和金屬氧化物的顆粒

一種製備氧化或非氧化金屬化合物的顆粒之方法，其特徵在於將包含水，氧化或非氧化金屬化合物和至少一種分散劑的分散液予以噴霧乾燥，

-其中該氧化或非氧化金屬化合物的比例為 40 至 70 重量%，且水和顆粒的比例之總和為至少 70 重量%，及

-該等顆粒具有 20 至 150 平方米/克的 BET 表面積和小於 100 奈米的粒徑中間值，

-其中該分散劑在該分散液中的存在比例為以該氧化或非氧化金屬化合物為基準計之 0.25 至 10 重量%且

-其中該噴霧乾燥係利用空氣依併流原則或噴泉原則之霧化而實施，且選定空氣入口溫度為 170 至 300 °C 以及空氣出口溫度為 90 至 130 °C。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Granules of metals and metal oxides

Process for preparing granules of oxidic or nonoxidic metal compounds, characterized in that a dispersion which comprises water, oxidic or nonoxidic metal compounds and at least one dispersant is spray-dried,

- where the proportion of oxidic or nonoxidic metal compounds is 40 to 70% by weight and the sum of the proportions of water and the particles is at least 70% by weight and
- the particles have a BET surface area of 20 to 150 m²/g and a median of the particle size of less than 100 nm,
- where the dispersant is present in the dispersion with a proportion of 0.25 to 10% by weight based on the oxidic or nonoxidic metal compounds and

where the spray-drying is performed by atomization with air in the cocurrent principle or fountain principle, and an air inlet temperature of 170 to 300°C and an air outlet temperature of 90 to 130°C are selected.

十、申請專利範圍

1.一種製備氧化或非氧化金屬化合物顆粒之方法，其特徵在於將包含水和氧化或非氧化金屬化合物的粒子及至少一種分散劑之分散液予以噴霧乾燥，

— 其中該氧化或非氧化金屬化合物的比例為 40 至 70 重量%，且水和粒子的比例之總和為至少 70 重量%，以及

— 該等粒子具有 20 至 150 平方米/克的 BET 表面積和小於 100 奈米的粒徑中間值，

— 其中該分散劑在該分散液中的存在比例為以該氧化或非氧化金屬化合物為基準計之 0.25 至 10 重量%且

— 其中該噴霧乾燥係利用空氣依併流原則或噴泉原則之霧化而實施，且選定空氣入口溫度為 170 至 300 °C 以及空氣出口溫度為 90 至 130 °C。

2.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氧化金屬化合物係選自氧化鋁，氧化鋇，氧化鈣，氧化鈹，氧化銅，氧化鎂，二氧化矽，二氧化鈦，鈦酸鹽類，氧化錫，二氧化鋯及/或彼等的混合氧化物所組成的群組。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用的該氧化金屬化合物為熱生成的二氧化鋯。

4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該二氧化鋯粉末係以氧化釔穩定化的二氧化鋯粉末。

5.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該金屬氧化物顆粒的 BET 表面積為 40 至 70 平方米/克。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用粒

徑的中間值為 10 至 100 奈米。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該分散劑為至少一種聚羧酸及/或聚羧酸的鹽。

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用分散液含有以該氧化或非氧化金屬化合物的量為基準計 0.5 至 5 重量%的有機黏合劑。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用分散液含有以該氧化或非氧化金屬化合物的量為基準計 1 至 15 重量%的潤滑劑。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用分散液含有以該氧化或非氧化金屬化合物的量為基準計 1.5 至 3.5 重量%的聚乙烯醇和 4 至 6 重量%的硬脂酸鹽。

11.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用分散液包含一或多種選自鹼金屬氫氧化物，鹼土金屬氫氧化物，氨，胺類及/或四烷基銨氫氧化物所組成的群組鹼。

12.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該分散液，作為粒子者，

- 含有熱生成的二氧化鋯粒子，其具有 60 ± 15 平方米/克的 BET 表面積和 70 至 100 奈米的粒徑中間值，

- 含有 45 至 55 重量%的二氧化鋯粒子，

- 含有以二氧化鋯為基準計 2 至 5 重量%的聚羧酸及/或其鹽類，且

- 該分散液的 pH 為 9 至 11。

13.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該分散液，作為粒子者，

- 含有熱生成的二氧化鋯粒子，其具有 60 ± 15 平方米/克的 BET 表面積和 70 至 100 奈米的粒徑中間值，

- 含有 50 ± 5 重量 % 的二氧化鋯粒子，

- 含有以二氧化鋯為基準計 2 至 5 重量 % 的聚羧酸及其鹽類，

- 1.5 至 3.5 重量 % 的聚乙烯醇，及

- 4 至 6 重量 % 的硬脂酸鹽。

14.一種藉由申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法可得到之氧化或非氧化金屬化合物顆粒。

15.根據申請專利範圍第 14 項的顆粒，其中該金屬化合物為二氧化鋯且其具有下列特性：

- 40 至 80 微米的平均顆粒直徑 d_{50} ，

- 0.6 至 1 克/立方公分體密度，

- 平均顆粒強度 0.2-1.5 MPa，

- 及，在 50 至 200 MPa 的壓縮下，

- 65 至 85 % 力傳遞

- 0.11 至 0.20 的壁摩擦係數

- 2 至 4 MPa 的劈裂抗拉強度。

16.一種申請專利範圍第 14 和 15 項中任一項之氧化或非氧化金屬化合物顆粒之用途，其係供製造陶瓷模塑件。

圖 1

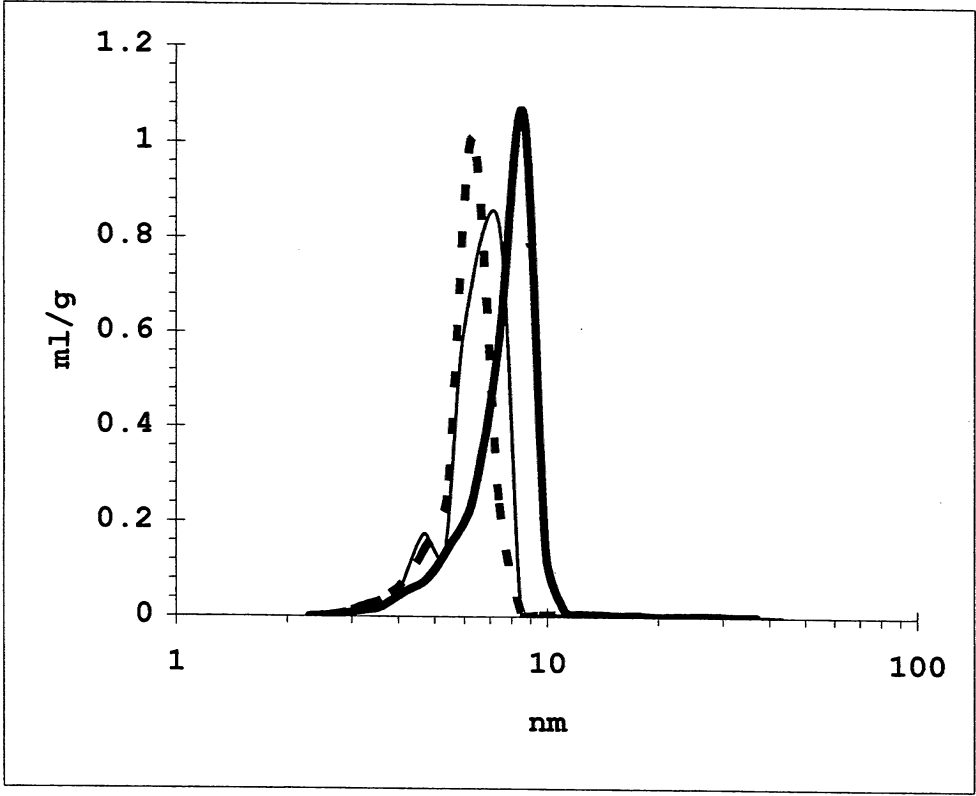
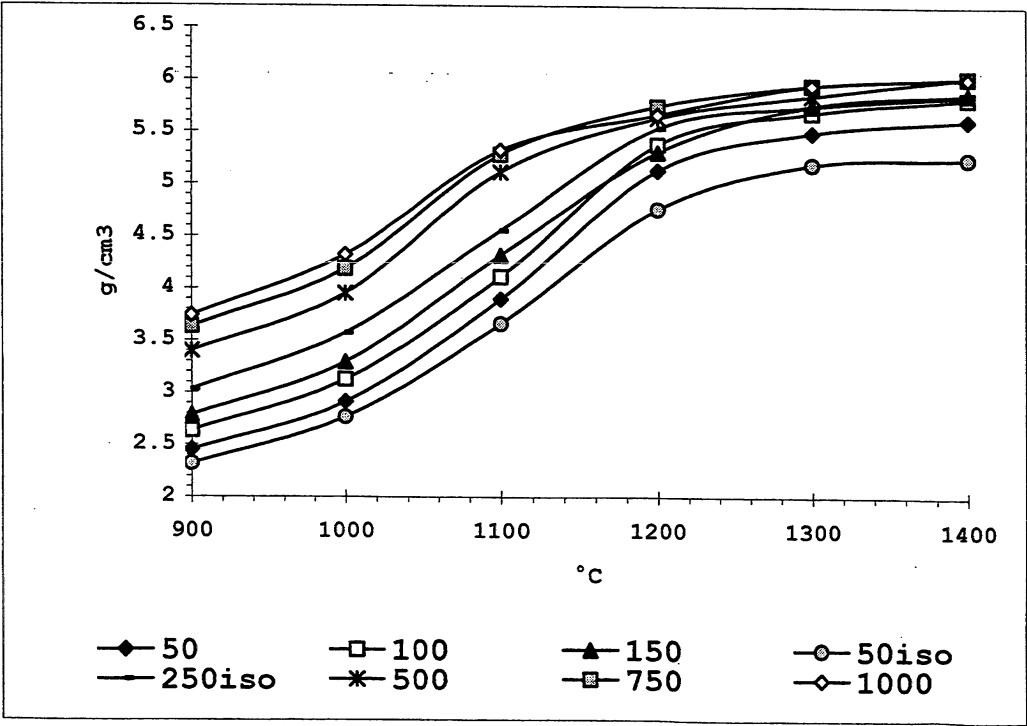


圖 2



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (2) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無