(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102584259 B
(45)授权公告日 2014.06.18

(21)申请号 201110443990.2
(22)申请日 2005.12.21
(30)优先权数据
60/640,686 2004.12.30 US
(62)分案原申请数据
200580045395.6 2005.12.21
(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
(72)发明人 C·W·坦纳 H·T·戈达德
M·M·瓦伦 E·M·惠勒
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 沙永生
(51)Int.Cl.
C04B 35/66(2006.01)
C03B 17/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2002/0189496 A1,2002.12.19, 全文.
US 4888313 ,1989.12.19, 全文.
US 4925816 ,1990.05.15, 全文.

审查员 陈胜尧

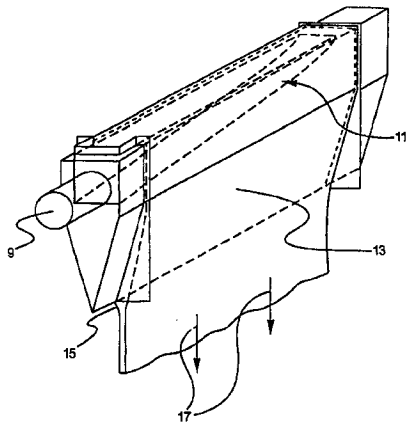
权利要求书1页 说明书33页 附图22页

(54)发明名称

耐火材料

(57)摘要

制备了含P_2O_5/R_2O_3组分和/或V_2O_5/R'_2O_3组分的耐火材料，其中R为钇、钪、铒、镥、镱、铥、钬、镝、铽、钆或它们的组合，R′为钇、钪、一种或几种稀土元素或它们的组合。在某些实施方式中，该耐火材料为磷钇矿类材料和/或磷钇矿稳定的锆石类材料。该耐火材料可用于制造玻璃和玻璃-陶瓷。例如，该耐火材料，尤其是含P_2O_5/R_2O_3组分的耐火材料，可用作制造玻璃平板的熔化过程中的成型结构（“异形管”），其中所述玻璃平板可以是在平板显示器的制造过程中所用的基片。



CN 102584259 B

1. 一种用于制备玻璃或玻璃 - 陶瓷制品的设备，所述的设备包含适合与熔融状态的玻璃或玻璃 - 陶瓷接触或适于引导熔融玻璃流或熔融玻璃 - 陶瓷流的耐火物体，所述的耐火物体：

(a) 具有适于熔化、调节或成型熔融玻璃或熔融玻璃 - 陶瓷的构造；

(b) 所述耐火物体在接触或引导熔融玻璃流或熔融玻璃 - 陶瓷流以后保持与所述玻璃或玻璃陶瓷制品分离；和，

(c) 含有下列相中的至少一种的耐火材料，所述的至少一种下列相在使用该设备制备玻璃或玻璃 - 陶瓷制品过程中接触熔融的玻璃或熔融的玻璃 - 陶瓷：

一个相，称为相 I，以氧化物为基准其包含：

(i) 至少 30 摩尔 % 的 P_2O_5；和

(ii) 至少 30 摩尔 % 的 Y_2O_3，其中 P_2O_5 与 Y_2O_3 的摩尔比在 0.9 和 1.1 之间；

以及 / 或

一个相，称为相 II，以氧化物为基准其由以下组成：

(iii) 2.5-13.0% 摩尔的 P_2O_5；

(iv) 2.5-13.0% 摩尔的 Y_2O_3，其中 P_2O_5 与 Y_2O_3 的摩尔比在 0.9 和 1.1 之间；和

(v) 该相中剩余部分是 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或它们的组合；

其中 (iii) 和 (iv) 溶解在 (v) 中。

2. 根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述的耐火材料至少占物体体积的 50%。

3. 根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述的设备是熔融下拉法的异形管。

4. 根据权利要求 3 所述的设备，其特征在于，所述的设备由磷钇矿类材料组成。

5. 根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，

(i) 所述设备具有芯体及芯体上的涂层，所述的芯体与涂层具有不同的组成；

(ii) 适合与熔融的玻璃或熔融的玻璃 - 陶瓷接触的表面为所述涂层的表面或一部分表面；和

(iii) 所述耐火材料包含至少一部分所述涂层。

6. 根据权利要求 5 所述的设备，其特征在于，

(a) 所述芯体包含第二种耐火材料，和

(b) 所述第二种耐火材料是氧化铝、氧化镁、尖晶石、氧化钛、氧化钇或它们的组合、锆石、碳化硅或氧化锆。

7. 一种制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的方法，其特征在于，它包括：

(I) 提供权利要求 1 所述的设备；

(II) 使至少一部分所述表面与熔融状态的玻璃或玻璃 - 陶瓷接触。

8. 根据权利要求 7 所述的制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的方法，其特征在于，所述设备的工作温度高于 1280℃。

耐火材料

[0001] 本申请是国际申请号为 PCT/US2005/046453，国际申请日为 2005 年 12 月 21 日的 PCT 国际专利申请进入中国阶段后的国家申请号为 200580045395.6，发明名称为“耐火材料”的中国专利申请的分案申请。

I. 技术领域

[0002] 本发明涉及耐火材料，尤其是包含 P_2O_5/R_2O_3 组分或包含 V_2O_5/R'_2O_3 组分的的耐火材料，其中 R 为钇、钪、铒、镥、铽、铥、钬、镝、铕、钆或它们的组合，R′ 为钇、钪、一种或几种稀土元素或它们的组合。

[0003] 本发明中的耐火材料可以应用于多种场合，其中尤为优选的应用为用于玻璃和玻璃－陶瓷的制造。作为一个实例，该耐火材料，尤指含有 P_2O_5/R_2O 组分的耐火材料，可以在制作玻璃平板的熔化过程中用作成型结构（异形管 (isopipe)），其中该玻璃平板可以是平板显示器的制造过程中所用的基片。

[0004] II. 定义

[0005] 如说明书和权利要求所用，下述术语包含以下含义：

[0006] (1)“第一组分”表示 P_2O_5；

[0007] (2)“第二组分”表示 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合（缩写成“R_2O_3”）

[0008] (3)“第三组分”表示 SiO_2；

[0009] (4)“第四组分表示 ZrO_2，HfO_2，ThO_2 或它们的组合（缩写成“AO_2”）；

[0010] (5)“磷钇矿类材料”表示 YPO_4，$ScPO_4$，$ErPO_4$，$LuPO_4$，$YbPO_4$，$TmPO_4$，$HoPO_4$，$DyPO_4$，$TbPO_4$，$GdPO_4$ 或它们的组合（缩写成“RPO_4”）；

[0011] (6)“锆石类材料”表示 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或它们的组合（缩写成“$ASiO_4$”）；

[0012] (7)“磷钇矿稳定的锆石类材料”表示包含第一、第二、第三和第四组分的材料，其分解温度高于不含第一和第二组分的相同材料；

[0013] (8)“RP 耐火材料”指至少包含第一和第二组分且可能包含第三和第四组分的材料；

[0014] (9)“钒酸盐类材料”指 YVO_4，$ScVO_4$，$ErVO_4$，$LuVO_4$，$YbVO_4$，$TmVO_4$，$HoVO_4$，$DyVO_4$，$TbVO_4$，$GdVO_4$，$LaVO_4$，$CeVO_4$，$PrVO_4$，$NdVO_4$，$SmVO_4$，$EuVO_4$ 或它们的组合（缩写成“$R'VO_4$”）；

[0015] (10)“钒酸盐稳定的锆石类材料”（也称为“R′ V 耐火材料”）指一种材料，其包含：

[0016] (i) V_2O_5（“钒酸盐第一组分”）

[0017] (ii) Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3，La_2O_3，Ce_2O_3，Pr_2O_3，Nd_2O_3，Sm_2O_3，Eu_2O_3 或它们的组合（“钒酸盐第二组分”）；

[0018] (iii) 第三组分和

[0019] (iv) 第四组分

[0020] 其中该材料比不含钒酸盐第一组分和钒酸盐第二组分的相同材料具有更高的分

解温度。

[0021] (11)“稳定的锆石类材料”为磷钇矿稳定的锆石类材料，钒酸盐稳定的锆石类材料或它们的组合。

[0022] (12)锆石类材料或稳定的锆石类材料的“分解温度”指高于该温度时，液体硅酸盐在加热下形成。

[0023] (13)特定温度和特定压力下的“弯曲蠕变率”指用三点测验所测得的蠕变率；

[0024] (14)耐火材料的“长期使用温度”指该耐火材料可在该特定的温度下使用一周以上。

[0025] 根据文献报道，锆石($ZrSiO_4$)通常含有部分$HfSiO_4$，其含量低于6.0％质量。因此，当本发明中所用的RP或R′ V耐火材料的第三和第四组分含有不超过6.0％质量的$HfSiO_4$，且该耐火材料中第三组分和第四组分的摩尔比（以氧化物为基准）在0.9和1.1之间时，它们基本上符合$ZrSiO_4$的组成通式。

[0026] 当RP耐火材料中P_2O_5和Y_2O_3的摩尔比（以氧化物为基准）在0.9和1.1之间时，RP耐火材料中第一组分和第二组分充分符合YPO_4的组成式。

[0027] 说明书和权利要求中所述的“异形管”通常指一个物体，其具有合适的构造，可在熔融下拉法中用作玻璃成型结构，而与该物体的具体形状、该物体的形成过程是否涉及到等静压形成无关。

背景技术

[0028] A. 平板显示器的玻璃基板

[0029] 平板显示器，如液晶显示器的制造商，使用玻璃基板同时制造多台显示器，如同时制造六台或更多的显示器。玻璃基板的宽度限制了单一基板上可制造的显示器的数量，因而较宽的基板对应于较大的规模经济。同样，显示器制造商需要更宽的基板以满足日益增长的对更大尺寸显示器的需求。

[0030] 此外，这些制造商们寻找可以与多晶硅元件联用的玻璃基板（以后以“多硅设备”指代），而该多晶硅元件需在更高的温度下进行加工。尤其需要在显示器制造过程中不发生压缩的高应变点玻璃组合物。这样的玻璃通常需要更高的成型温度，从而需要可在平板制造工艺（如熔制法）中的临界点使用的改良耐火材料。

[0031] B. 熔制法

[0032] 熔制法是玻璃制造领域中用于产生平板玻璃的一项基本技术。例如参见Varshneya,Arun K.,″ Flat Glass,″ Fundamentals of Inorganic Glasses(“平板玻璃”无机玻璃原理,)Academic Press,Inc.,Boston,1994,20章,4.2章,534-540。与浮法和槽拉法之类本领域中已知的其它方法相比，熔制法产生表面平整度和光滑度更好的玻璃平板。因此，熔制法在用于制造平板显示器设备，如液晶显示器(LCD)的玻璃基板的制备中至关重要。

[0033] 熔制法，尤其是溢流下拉熔制法(overflow downdraw fusion process)，是共同转让的Staurt M.Dockerty的美国专利3,338,696和3,682,609的主题，其内容在本文被引用。图1列出了上述专利方法的示意图。如其所示，该系统包括供应管9，其向接收槽11提供在耐火容器——即所述的“异形管”中形成的熔化的玻璃。

[0034] 一旦达到操作稳态，熔化的玻璃从供应管流向接收槽并溢出槽沿（即槽顶部两沿），从而形成两块沿着异形管外壁向下向内流动的玻璃平板。两块平板在异形管底部或根部 15 会合，并在此熔合成单块平板。该单块平板随后送入拉制装置（以箭头 17 表示），根据其拉离根部的速率控制其厚度。

[0035] 施加在异形管上的垂直温度梯度被用来调节玻璃的粘度。在异形管的根部，玻璃粘度的典型范围为 100 到 300kP 间。

[0036] 由图 1 可见，最终的玻璃平板的外表面在该方法的任何部分都不与异形管外表面的任意部位相接触。更确切的说，这些表面只与周围的空气相接触。构成最终平板的两半个平板的内表面的确与异形管相接触，但该内表面在异形管的底部熔合在一起，从而包埋在最终平板的内部。从而得到终平板外表面优越的性质。

[0037] 根据前述清晰可见，由于在玻璃的成型过程中异形管 13 与玻璃直接接触，因而异形管 13 对于熔制法的成败至关重要。因此，异形管需要满足严格的化学和机械要求，从而具备不太短的寿命，并产生优良的平板玻璃产品。例如，异形管不应该为玻璃中的瑕疵所迅速侵蚀，或成为其源泉。同时，其应可以经受垂直的温度梯度，如使用过程中的 100℃，以及加热过程中更高的瞬时温度梯度。另外，在使用温度下由于蠕变而引起的挠曲率应较低。

[0038] 特别的是，异形管的尺寸稳定性十分重要，这是由于异形管几何结构的改变会影响到整个熔制法的成功与否。例如可参见 Overman，美国专利 3,437,470，和日本专利公开 11-246230。

[0039] 值得注意的是，异形管使用时的条件使之更易于发生尺寸变化。因此，异形管在约 1000℃以上的高温环境中工作。此外，异形管在该高温下工作的同时还需支撑其本身的重量和溢出其边沿和槽 11 的熔化玻璃的重量，以及至少部分熔化的玻璃在拉制时传递给异形管的张力。根据所需生产的玻璃平板的宽度，异形管可能有两米或更长的无支撑长度。

[0040] C. 由市售的锆石组成的异形管

[0041] 为满足上述条件，异形管 13 已由等压压制的耐火材料块料制成（因此命名为“异形管”）。特别的是，等压压制的锆石耐火材料，如 St.Gobain-SEFPRO 公司（路易斯维尔，肯塔基）所售的锆石耐火材料（此后以“SG 锆石相关材料”或仅仅“SG 材料”表示），已被用来制造熔制法中的异形管。

[0042] 锆石异形管的使用通过以下两种方式限制熔制法。首先，锆石在异形管堰部较高温度区域溶解入玻璃中，然后在异形管根部较凉的区域析出，形成二级锆石晶体。见美国专利公开 2003/0121287，2003 年 6 月 3 日出版，本文以参考文献的形式包含其内容。这些晶体可被玻璃流折断而成为平板中的内含物。包含在拉 制玻璃中的二级晶体为可见的瑕疵。具有这些瑕疵的平板为不合格。通过把堰 - 底温差控制在 100℃以内可以控制二级锆石的析出，从而把熔制形成的玻璃控制于显示器生产商要求的玻璃质量的高标准，这是因为只能使用在该温度范围内具有特定粘度性质的玻璃。

[0043] 其次，由于其高温蠕变特性，锆石也限制了异形管的寿命和工作温度范围。如下面详细描述，锆石在高温时分解成液体二氧化硅 (silica liquid) 和氧化锆。颗粒边缘处的液体二氧化硅可增加其蠕变率。这使得耐火材料的烧制成为其微结构性质和蠕变特性间的平衡。异形管上拉制的具有过度蠕变形变的显示器玻璃不能满足均一厚度的要求，这是由于槽堰变形，改变异形管上的质量分布，从而超出了传统操作工具的补偿能力。

[0044] 因此，即使锆石被认为是高性能的耐火材料，但在实际应用中由市售的锆石构成的异形管具有尺寸变化，从而限制其使用寿命。

[0045] D. 固有蠕变率

[0046] 鉴于上述原因，需要降低任何用作异形管材料的固有蠕变率，以 1) 可以使用更宽的异形管 ;2) 将熔化拉制法应用于高温玻璃（如更适用于多硅显示器制造工艺的高应变点玻璃）;以及 / 或 3) 延长异形管的工作寿命，从而将工序的停机时间和更新成本降至最低。

[0047] 分析表明，异形管的垂伸速度 (rate of sag) 与其长度的四次方成正比，与其高度的平方成反比。异形管长度提高一倍（具有相同的寿命要求和温度能力 (temperature capability)）需要其固有蠕变率降低 16 倍或高度增加 4 倍。目前制造锆石异形管的工艺（冷等压压制后烧结）无法承受其高度增加 4 倍。因此在本领域中用异形管的现有制造技术基本上已达到或在不久的将来达到具有合理工作寿命的异形管的最大长度。因此，现有技术基本上没有满足未来平板显示器制造商关于更大基板要求的能力。

[0048] 如下所述，本发明提供的耐火材料，在其优选的实施方式中，相比市售的锆石具有显著提高的蠕变率，例如在将异形管长度提高一倍的同时，其蠕变率的降低倍数远低于 16 倍。如下所述，优选的材料与制造平板显示器基板所用的玻璃 组成类型相容。因此，这些耐火材料特别适用于通过熔制法制造平板玻璃所用的整个或部分异形管，这是由于它们可以解决目前耐火材料（如市售的锆石）存在的部分或全部关于长度、工序温度、和 / 或垂伸速度的问题。尽管将其用于异形管为本发明中耐火材料的一个优选的应用方式，但应当理解本发明并不局限于该应用方式，而可以应用于许多需要高性能材料的领域。

[0049] 发明概述

[0050] 根据第一方面，本发明提供用于玻璃制造设备的磷钇矿类材料。更具体地，该方面的本发明提供用于制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的设备（如熔化、调节、和 / 或成型设备），所述设备具有适合接触熔化状态时玻璃或玻璃 - 陶瓷的表面（如指引熔融的玻璃或玻璃 - 陶瓷流的表面），该设备的至少一部分（如 50％ -100 体积％）由耐火材料组成，该耐火材料按氧化物计包含 ：

[0051] (i)1-50 摩尔％的 P_2O_5（第一组分）和

[0052] (ii)1-50 摩尔％的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合（第二组份）。

[0053] 在这一方面，至少一部分的第一和第二组分可共同构成晶体结构，其拥有 I41/amd 空间群。

[0054] 作为一个实例，所述设备可以是熔制法中的成型槽，其中优选的成型槽应拥有高于 1280℃的工作温度，足够的长度以制造宽度至少为 2.5 米的玻璃平板或玻璃 - 陶瓷平板，以及 / 或在低于或等于 1280℃的温度工作时，具有至少 3.5 年的工作寿命。

[0055] 优选地，该耐火材料在 1250℃和 1000psi 时，其弯曲蠕变率低于 $45x10^{-6}$/ 小时。

[0056] 在某些实施方式中，所述耐火材料包含 25-50 摩尔％的第一组分和 25-50 摩尔％的第二组份（以氧化物为基准），其中优选的耐火材料在 1250℃和 1000psi 时弯曲蠕变率小于或等于 $15x10^{-6}$/ 小时，更优选的为小于或等于 $10x10^{-6}$/ 小时，最优选的为小于或等于 $1x10^{-6}$/ 小时。

[0057] 在其他实施方式中，所述耐火材料可以包含 ：

[0058] (i)1-49 摩尔%的 SiO_2(第三组分)和;

[0059] (ii)1-49 摩尔%的 ZrO_2,HfO_2,ThO_2 或它们的组合(第四组分)。

[0060] 与这些实施方式有关,所述耐火材料以氧化物为基准可以包含至少 25 摩尔%的第三组分和至少 25 摩尔%的第四组份,其中优选的耐火材料在 1180℃和 1000psi 时弯曲蠕变率小于或等于 $1.5x10^{-6}$/ 小时的,更优选的为小于或等于 $1.0x10^{-6}$/ 小时,最优选的为小于或等于 $0.5x10^{-6}$/ 小时。仍然与这些实施方式有关,所述耐火材料以氧化物为基准可以包含至少 5 摩尔%的第一组分和至少 5 摩尔%的第二组份,例如所述耐火材料以氧化物为基准可以包含约 13 摩尔%的第一组分和约 13 摩尔%的第二组份。

[0061] 在其它实施方式中,所述耐火材料以氧化物为基准可以包含至少 25 摩尔%的第一组分和至少 25%的第二组份,其中优选的耐火材料在 1250℃和 1000psi 时弯曲蠕变率小于或等于 $15x10^{-6}$/ 小时,更优选的为更优选的为小于或等于 $10x10^{-6}$/ 小时,最优选的为小于或等于 $1x10^{-6}$/ 小时。同样与这些实施方式相关,所述耐火材料以氧化物为基准可以包含至少 20 摩尔%的第三组分和至少 20 摩尔%的第四组份。

[0062] 根据第二方面,本发明提供一种制备玻璃或玻璃-陶瓷的方法,包括:(1) 提供本发明第一方面所述的设备;(2) 使该设备的至少一部分表面与所需生产的熔融状态下的玻璃或玻璃-陶瓷相接触。在本发明该方面的某些实施方式中,熔化的玻璃或玻璃-陶瓷的温度可以为,例如,高于 1280℃。

[0063] 根据第三方面,本发明提供含有磷钇矿类材料的人造/合成耐火物体。更具体地,该方面的本发明提供一种体积至少为 200 立方厘米的耐火物体(如砖、板、管道或软管),所述物体含有 90 体积%的相,该相以氧化物为基准包含:

[0064] (i) 至少 30 摩尔%的 P_2O_5;和

[0065] (ii) 至少 30%摩尔百数的 Y_2O_3,Sc_2O_3,Er_2O_3,Lu_2O_3,Yb_2O_3,Tm_2O_3,Ho_2O_3,Dy_2O_3,Tb_2O_3,Gd_2O_3 或它们的组合。

[0066] 所述耐火物体例如可以具有高于或等于 1650℃的长期使用温度。

[0067] 根据第四方面,本发明提供人造的/合成的耐火物体,其含有磷钇矿稳定的锆石类材料。更具体地,该方面的本发明提供一种体积至少为 200 立方厘米的耐火物体(如砖、板、管道或软管),所述物体含有 90 体积%的相,该相以氧化物为基准由以下组分组成:

[0068] (i)2.5-13.0 摩尔%的 P_2O_5;

[0069] (ii)2.5-13.0 摩尔%的 Y_2O_3,Sc_2O_3,Er_2O_3,Lu_2O_3,Yb_2O_3,Tm_2O_3,Ho_2O_3,Dy_2O_3,Tb_2O_3,Gd_2O_3 或它们的组合;和

[0070] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$,$HfSiO_4$,$ThSiO_4$ 或它们的组合;其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中。

[0071] 所述耐火物体例如可以具有高于或等于 1650℃的分解温度。

[0072] 根据第五方面,本发明提供人造的/合成的耐火物体,其含有磷钇矿稳定的锆石类材料和磷钇矿类材料。更具体地,该方面的本发明提供一种体积至少为 200 立方厘米的耐火物体(如砖、板、管道或软管),所述物体包含:

[0073] (A) 第一相,该相以氧化物为基准由以下组分组成:

[0074] (i)2.5-13.0 摩尔%的 P_2O_5;

[0075] (ii)2.5-13.0 摩尔%的 Y_2O_3,Sc_2O_3,Er_2O_3,Lu_2O_3,Yb_2O_3,Tm_2O_3,Ho_2O_3,Dy_2O_3,Tb_2O_3,

Gd_2O_3 或它们的组合 ;和 and

[0076] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$ 或它们的组合 ;

[0077] 其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中 ;和

[0078] (B) 第二相,该相以氧化物为基准包括 :

[0079] (i) 至少 30 摩尔%的 P_2O_5 ;和

[0080] (ii) 至少 30 摩尔%的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合 ;

[0081] 其中第一相和第二相共占所述物体体积的至少 90%。

[0082] 所述耐火物体例如可以具有高于或等于 1650℃的分解温度。

[0083] 根据第六方面,本发明提供用于制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的设备,其包含可适用作熔制下拉法中玻璃成型结构的物体。所述物体包含一个相,以氧化物为基准,其包含 :

[0084] (i) 至少 30 摩尔%的 P_2O_5 ;和

[0085] (ii) 至少 30 摩尔%的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合。

[0086] 该相例如可以占所述物体的至少 90%的体积。

[0087] 在在某些实施方式中,所述物体可以包含第二相,以氧化物为基准,其可以由以下组成 :

[0088] (a)2.5-13.0 摩尔%的 P_2O_5 ;

[0089] (b)2.5-13.0 摩尔%的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合 ;和

[0090] (c) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$ 或它们的组合 ;其中 (a) 和 (b) 溶解在 (c) 中。

[0091] 根据第七方面,本发明提供用于制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的设备,其包含可适用作熔制下拉法中玻璃成型结构的物体。所述物体包含一个相,以氧化物为基准,其由以下组成 :

[0092] (i)2.5-13.0 摩尔%的 P_2O_5 ;

[0093] (ii)2.5-13.0 摩尔%的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合 ;和

[0094] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$ 或它们的组合 ;其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中。

[0095] 该相例如可以占所述物体的至少 90%的体积。

[0096] 在某些实施方式中,所述物体可以包含第二相,以氧化物为基准,其可以包含 :

[0097] (i) 至少 30 摩尔%的 P_2O_5 ;和

[0098] (ii) 至少 30 摩尔%的 Y_2O_3, Sc_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Yb_2O_3, Tm_2O_3, Ho_2O_3, Dy_2O_3, Tb_2O_3, Gd_2O_3 或它们的组合。

[0099] 根据第八方面,本发明提供用于制造玻璃或玻璃 - 陶瓷的设备,其包含可适用作熔制下拉法中玻璃成型结构的的物体。所述物体包含 :

[0100] (A) 第一相,以氧化物为基准,其由以下组成 :

[0101] (i)2.5-13.0 摩尔%的 P_2O_5 ;

[0102] (ii)2.5-13.0 摩尔％的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合；和

[0103] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或它们的组合；其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中；并且

[0104] (B) 第二相，以氧化物为基准，其包含：

[0105] (i) 至少 30 摩尔％的 P_2O_5；和

[0106] (ii) 至少 30 摩尔％的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合。

[0107] 第一相和第二相例如可共占所述物体体积的至少 90％。

[0108] 根据本发明中第六、第七、第八方面的某些实施方式中，所述物体可以在例如高于 1280℃的温度下运作。同时，本发明中这些方面的任一方面中的优选物体应具有足够的长度以制造宽度至少为 2.5 米的玻璃平板或玻璃 - 陶瓷平板，以及 / 或在低于或等于 1280℃的温度工作时，具有至少 3.5 年的工作寿命。

[0109] 根据第九方面，本发明提供一种制造体积至少为 200 立方厘米的耐火部件的方法，其包括：

[0110] (a) 形成用于所述部件的生坯（如通过包括单轴压制、等压压制、挤压、滑动铸模、凝胶铸造或它们的组合在内的方法）；和

[0111] (b) 在高于 1590℃的温度下烧制所述生坯（如通过包括气压烧制、热单轴压制、热等压压制或它们的组合在内的方法）；

[0112] 其中烧制的生坯包括：

[0113] (A) 一个相，以氧化物为基准其由以下组成：

[0114] (i)2.5-13.0 摩尔％的 P_2O_5；

[0115] (ii)2.5-13.0 摩尔％的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合；和

[0116] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或它们的组合；其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中；和 / 或

[0117] (B) 一个相，以氧化物为基准其包含：

[0118] (i) 至少 30 摩尔％的 P_2O_5；和

[0119] (ii) 至少 30 摩尔％的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合。

[0120] 在本发明该方面的某些实施方式中，用于形成生坯的最大压力优选为 10,000psi，烧制的生坯的密度至少为其最大理论密度的 85％。

[0121] 在另一些实施方式中，所述部件可通过烧制的生坯加工而成。

[0122] 在进一步的实施方式中，步骤 (B) 中的烧制过程在铂或氧化锆上进行。

[0123] 在另外的实施方式中，当烧制的物体主要包含相 (B) 时，步骤 (b) 的优选进行温度为高于 1650℃。

[0124] 根据第十方面，本发明提供一种已形成预定形状的未烧制的物体（如通过单轴压制、等压压制、挤压、滑动铸模、凝胶铸造或它们的组合在内的方法）；所述形状的体积至少为 200 立方厘米；所述物体至少包含一个无机组分，以氧化物为基准，其包含：

[0125] (i) 至少 1.0％质量的 SiO_2 ；

[0126] (ii) 至少 2.0％质量的 ZrO_2，HfO_2，ThO_2 或它们的组合 ；

[0127] (iii) 至少 1.0％质量的 P_2O_5 和

[0128] (iv) 至少 2.0％质量的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合。

[0129] 根据第十一方面，本发明提供一种已形成预定形状的未烧制的物体（如通过单轴压制、等压压制、挤压、滑动铸模、凝胶铸造或它们的组合在内的方法）；所述形状的体积至少为 200 立方厘米；所述物体包含无机组分，以氧化物为基准，其包含 ：

[0130] (i) 至少 5.0％质量的 P_2O_5 ；和

[0131] (ii) 至少 10.0％质量的 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或它们的组合。

[0132] 在本发明第十方面和第十一方面的某些实施方式中，未烧制的物体还可以包含粘合剂。

[0133] 在这些方面的其他实施方式中，使未烧制物体形成预定形状所需的最大压力可以是 10,000psi。烧制后物体的密度至少为其最大理论密度的 85％。

[0134] 根据第十二方面，本发明提供一种用于提高含 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或其组合的耐火材料的分解温度的方法，该方法包括在该耐火材料加入足够量的第一和第二组分，以提高该耐火材料的分解温度（如高于 1590℃），其中第一组分包含 P_2O_5，第二组分包含 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或其组合。

[0135] 在本发明该方面的某些实施方式中，该耐火材料中第一组分和第二组分以氧化物为基准的浓度至少各为 5 摩尔％，例如，第二组分和第二组分在该材料中以氧化物为基准的浓度可以各约为 13 摩尔％。

[0136] 根据第十三方面，本发明提供一种烧结含 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或其组合的物体的方法，其包括 ：

[0137] (a) 使所述物体包含第一组分和第二组分，其中第一组分包含 P_2O_3，第二组分包含 Y_2O_3，Sc_2O_3，Er_2O_3，Lu_2O_3，Yb_2O_3，Tm_2O_3，Ho_2O_3，Dy_2O_3，Tb_2O_3，Gd_2O_3 或其组合。

[0138] (b) 通过将其暴露在高于 1590℃的温度下至少 10 分钟，烧结所述物体。

[0139] 在本发明该方面的某些实施方式中，该耐火材料中第一组分和第二组分的浓度以氧化物为基准至少各为 5 摩尔％，例如，第二组分和第二组分在该材料中以氧化物为基准的浓度可以约各为 13 摩尔％。

[0140] 根据第十四方面，本发明提供一种体积至少为 200 立方厘米的耐火物体（如砖、板、管道或软管），所述物体包含至少占 90％体积的相，其以氧化物为基准由以下组成 ：

[0141] (i)1.0-20.0 摩尔％的 V_2O_5 ；

[0142] (ii)1.0-20.0 摩尔％的 Y_2O_3，Sc_2O_3，RE_2O_3，其中 RE 指一种稀土金属或它们的组合 ；和

[0143] (iii) 该相中剩余部分可以是 $ZrSiO_4$，$HfSiO_4$，$ThSiO_4$ 或它们的组合 ；其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中。

[0144] 在本发明该方面的某些实施方式中，所述物体例如可以具有高于或等于 1650℃的分解温度。

[0145] 本发明的其它特征和优点将在后续的详细描述中阐述，根据该描述本领域的技术人员可以轻易理解，并通过实践该发明而对其认可。

[0146] 需要了解的是，前述的概括性描述和后续的详细描述仅作为本发明的示例，用于提供一个纵览或框架，以理解本发明的内涵和特征。同样，上面列出的本发明的各个方面以及优选的实施方式和下面将讨论的其它实施方式，可以单独使用或任意组合使用。

[0147] 包含的附图可提供对本发明的进一步认识，其编入并组成了该说明书的一部分。附图阐明了本发明中的多个实施方式，与描述一起对本发明的原理和操作进行了说明。

[0148] 附图简述

[0149] 图 1 为阐明在生产平板玻璃的溢流下拉熔制法中所用的异形管示意结构的示意图。该示意图并不表示标尺或所示部件的相关比例。

[0150] 图 2 为氧化锆 - 氧化硅二元系统的相图，阐明了锆石 ($ZrSiO_4$) 在 1650℃左右时的分解。锆石的形成动力学十分缓慢，所以就所有实际用途而言这种分解为不可逆的。（见 R.G.J.Ball, M.A.Mignanelli, T.I.Barry, and J.A.Gisby,“The Calculation of Phase Equilibria of Oxide Core-Concrete Systems,”(“氧化物芯体 - 混凝土系统相平衡计算”), J.Nucl.Mater.,201238-249(1993))

[0151] 图 3 为氧化钇 - 氧化磷系统的二元相图，表明了磷钇矿 (YPO_4) 在 2150℃的同成分熔化。（见 W.Szuszkiewicz and T.Znamierowska,“Phase Equilibria in the SystemY_2O_3-P_2O_5,”(“Y_2O_3-P_2O_5 系统相平衡”), Pol.J.Chem.,63[4-12]381-391,1989)

[0152] 图 4A 和 4B 为 YPO_4 的 X 射线衍射曲线，其通过在 600℃（图 4A）和 1000℃（图 4B）煅烧硝酸钇六水合物和磷酸的反应沉淀物而得（表 1 第二批）。

[0153] 图 5A,5B,5C 和 5D 为在 1750℃烧制 4 小时后通过水溶液反应途径合成的磷酸钇组合物的扫描电镜照片。图 5A,5B,5C 和 5D 分别对应于表 1 中的第一批至第四批。氧化钇第二相在图 5C 中可见。

[0154] 图 6 包括两张照片，比较了 Corning Incorporated 的 EAGLE 2000 玻璃在 1600℃与 YPO_4（右图）和 SG 锆石对照材料（左图）接触 4 天后的起泡情况。

[0155] 图 7 为显示器玻璃 (EAGLE 2000 玻璃）中 Y_2O_3 和 P_2O_5 浓度对起泡试验中样品垂直移离玻璃 -YPO_4 界面的位置所作的图。起泡试验在 1600℃下持续 96 小时。

[0156] 图 8 为条带梯度测试 (strip gradient test) 中在相应于约 1328℃温度的位置处的磷酸钇和玻璃界面照片 (125 倍）。

[0157] 图 9A 和 9B 为搅拌失透测试中样品（移动的玻璃）的玻璃 - 耐热材料界面处的光镜图（见实施例 6)。图 9A 为玻璃 - 磷钇矿界面（磷钇矿样品 D),图 9B 为玻璃 - 锆石界面 (SG 材料）。注意 :锆石界面有脱离锆石表面的初级粒子，而在磷钇矿界面中则观察不到这种粒子脱落现象。

[0158] 图 10 为 1750℃烧制的磷钇矿样品 D 在蠕变测试中挠度对时间所作的图。（第一组）

[0159] 图 11 为 SG 锆石对照材料在蠕变测试中挠度对时间所作的图。（第一组）

[0160] 图 12 为蠕变测试后的样品照片 :顶部 -SG 锆石对照材料，中间 - 磷钇矿样品 C，底部 - 磷钇矿样品 D。照片中所示的标尺上的主刻度以英寸为单位。

[0161] 图 13 为含磷钇矿样品 C 的蠕变测试样品的磨光纵切电子微探针照片。

[0162] 图 14 为含磷钇矿样品 D 的蠕变测试样品的磨光纵切电子微探针照片。白色的相为富含 Y_2O_3 的相。

[0163] 图 15 为含 SG 锆石对照材料的蠕变测试样品的磨光纵切电子微探针照片。

[0164] 图 16 为与一批具有特别低蠕变率的 SG 锆石对照材料相比，磷钇矿固有蠕变率对温度所作的图。

[0165] 图 17 为不同负载（压力和温度）的蠕变测试后样品 B(YPO_4) 和 SG 锆石对照材料（一批具有特别低蠕变率的样品；$ZrSiO_4$) 的蠕变试样照片。

[0166] 图 18 为由 FACTSAGE 计算所得的锆石 - 磷钇矿假二元体系的相图。纵轴单位为开尔文度。

[0167] 图 19 为相比 SG 锆石对图 25 为锆石稳定的样品 I（含 15m/o 磷钇矿的锆石）在 1750℃烧结后的粉末 X 射线衍射曲线。

[0168] 图 20A 和 20B 为锆石稳定的样品 E 在经研磨后而挤压前（图 20A）以及 1760℃烧制 4 小时后（图 20B）的粉末 X 射线衍射图。

[0169] 图 21A 和 21B 为 SG 锆石对照材料在分别 1650℃（图 21A）和 1760℃（图 21B）烧制 4 小时后的粉末 X 射线衍射图。

[0170] 图 22 为锆石稳定的样品 E 和 SG 锆石对照材料经 1760℃烧制 4 小时后的电子显微探针照片。

[0171] 图 23 为相比 SG 锆石对照材料，锆石稳定的样品 E（锆石中含 50m/o 磷钇矿）中结晶相的体积分数与烧结温度所作的图。

[0172] 图 24 为锆石稳定的样品 I（锆石中含 15m/o 磷钇矿）在 1475℃烧结后的粉末 X 射线衍射图。

[0173] 图 24 为锆石稳定的样品 I（含 15m/o 磷钇矿的锆石）在 1750℃烧结后的粉末 X 射线衍射曲线。

[0174] 图 26 为单轴压制的锆石稳定的样品 I 经 1750℃烧结 12 小时后的电子探针 X- 射线微量分析图。

[0175] 图 27A，27B，27C 和 27D 分别为单轴压制的锆石稳定的样品 I 经 1750℃烧结 12 小时后，电子探针 X- 射线微量分析所得到的 Zr、Si、Y 和 P 的复合映射。

[0176] 图 28A 和 28B 为起泡试验样品中玻璃区域的光镜图，其中图 28A 为锆石稳定的样品 I 而图 28B 为 SG 锆石对照材料。两个样品均在 1600℃进行测试。

[0177] 本发明的详细讨论及其优选的实施方式

[0178] 根据上述讨论，在某些方面中，本发明涉及含有第一组分 (P_2O_5) 和第二组分 (R_2O_3) 的 RP 耐火材料。在某些优选的实施方式中，第一组分和第二组分为该耐火材料中含量最高的组分。在其它优选的实施方式中，第一组分和第二组分与第三组分 (SiO_2) 和第四组分 (AO_2) 联合使用，以生产磷钇矿稳定的锆石类材料。在其它方面，提供包含钒酸盐稳定的锆石类材料的耐火材料。

[0179] RP 耐火材料中的第一和第二组分（如 P_2O_5 和 R_2O_3）以氧化物为基准各占该耐火材料的 1-50 摩尔％。第一组分和第二组分各自的含量高于或等于 25 摩尔％时，相应的耐火材料一般主要以磷钇矿类材料为特征。而当第一组分和第二组分各自的含量较小时（如小于或等于 13 摩尔％），相应的耐火材料一般是用磷钇矿类材料稳定的锆石类材料。

[0180] 主要以磷钇矿类材料为特征的 RP 耐火材料与用磷钇矿类材料稳定锆石类材料的耐火材料相比，通常具有更好的耐火性能。例如，主要为磷钇矿类材料的耐火材料在相同温度和压力下，其蠕变率至少为磷钇矿稳定的锆石类材料的 10 倍。同样，主要为磷钇矿类的材料的熔化温度通常高于 1900℃，而磷钇矿稳定的锆石类材料的分解温度在 1800℃左右。此外，就玻璃相容性而言，主要为磷钇矿类的材料相比锆石类材料，具有更低的在耐火材料 / 玻璃界面生长晶体的倾向。这些改善的性质使主要为磷钇矿类的材料相比其他磷钇矿稳定的锆石类材料具有更高的长期工作温度。

[0181] 当使用第三和第四组分时（如 SiO_2 和 AO_2），其含量以氧化物为基准，分别占耐火材料的 1-49 摩尔％。当材料为磷钇矿稳定的锆石类材料时，第三和第四组分各自优选占该耐火材料的 25-49 摩尔％，例如，所述耐火材料可以分别含有约 37 摩尔％的第三组分和第四组分。同样地，当材料为钒酸盐稳定的锆石类材料时，第三和第四组分各自以氧化物为基准，优选为所述耐火材料的 25-49 摩尔％，例如其分别占该材料的 42 摩尔％。

[0182] 本发明的耐火材料包含至少一个相，一般为多于一个相。例如，RP 耐火材料可以包含下述相中的一个或两者：

[0183] (A) RPO_4 相，以氧化物为基准其由下列组成：

[0184] (i) 至少 30 摩尔％的 P_2O_5；和

[0185] (ii) 至少 30 摩尔％的 R_2O_3；和 / 或

[0186] (B) $RPO_4/ASiO_4$ 相，以氧化物为基准其由下列组成：

[0187] (i) 2.5-13.0 摩尔分数的 P_2O_5；

[0188] (ii) 2.5-13.0 摩尔分数的 R_2O_3；和

[0189] (iii) 剩余组分为 $ASiO_4$；

[0190] 其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中 .

[0191] 上述相为 RP 耐火材料中的优选相，但也可以包括生产耐火材料所用原材料的局部反应产物或分解产物（如在稳定步骤中锆石类材料的分解）所产生的其它相。例如，可以有一种或多种富含磷的相，一种或多种富含 R_2O_3 的相，以及 / 或在磷钇矿稳定的锆石类材料中的 $ASiO_4$ 相，一种或多种其它含二氧化硅的相，以及 / 或一种或多种其它含 AO_2 的相。

[0192] 通常在 P_2O_5 相和 R_2O_3 相之中，就烧结和相应的最终材料的蠕变率而言，优选的是 R_2O_3 相。尽管不希望受任何特定的操作理论的限制，R_2O_3 相被认为可以在烧结过程中充当晶粒边界杂质收集器。特别的是，现已发现含有 0.5 质量％ R_2O_3 的耐火材料在烧结后会具有较低的孔隙度。

[0193] R′ V 耐火材料可以含有 R′ $VO_4/ASiO_4$ 相，以氧化物为基准其由以下组成：

[0194] (i) 1.0-20.0 摩尔％的 V_2O_5；

[0195] (ii) 1.0-20.0 摩尔％的 R′ $_2O_3$；和

[0196] (iii) 剩余组分为 $ASiO_4$，

[0197] 其中 (i) 和 (ii) 溶解在 (iii) 中 .

[0198] R′ V 耐火材料中也可以包含其它相，包括：一种或多种富含 V_2O_5 的相，一种或多种含 R′ $_2O_3$ 的相，$ASiO_4$ 相，一种或多种含二氧化硅的相，以及 / 或一种或多种含 AO_2 的相。

[0199] 当 RP 或 R′ V 耐火材料中含有 $ASiO_4$ 相和 / 或 AO_2 相时，由于 ThO_2 在 ZrO_2 中溶解度有限，因而 ThO 和 ZrO_2 的混合物局限于其允许的溶解度，这为本领域所熟知。相同地，

ZrO_2、HfO_2 和 ThO_2 的混合物亦只能在其溶解度范围内存在。

[0200] 多种相的存在使第一、第二、第三和 / 或第四组分（第一组分为钒酸盐，第二组分为钒酸盐，第三和第四组分为 R′ V 耐火材料）的总含量通常为非化学计量的。因此，RP 耐火材料的总体组成通常不能准确符合第一组分和第二组分中 RPO_4 的组成式。类似地，R′ V 耐火材料的总体组成通常不能准确符合钒酸盐第一组分和钒酸盐第二组分中 R′ VO_4 的组成式。同样，含有第三、第四组分的 R′ V 耐火材料和 RP 耐火材料，其总体组成通常不能准确符合第三组分和第四组分中 $ASiO_4$ 的组成式。考虑到非化学计量的可能性，上述的和权利要求中所述的摩尔分数范围对应于单一组分，而非反应组分。

[0201] 本发明中的耐火材料可以通过多种方法制得。例如，以组分氧化物的混合粉末为原料，加热使之反应形成耐火材料。其它制造本发明中所述耐火材料的方法包括溶胶 - 凝胶法或火焰裂解技术。当制造更大批量的耐火材料时，重要的是保证充足的反应时间和温度，以完成原料间所需的反应。

[0202] 由于氧化磷为挥发性，优选的方法为首先将组分加热到中间温度，使氧化磷受到其它组分的封闭，随后加热到反应温度，如优选的温度范围为约 1200℃到约 1500℃。加热步骤优选在有盖坩埚中进行，以避免氧化磷组分的流失。反应结束后，使反应物冷却，研磨（如球磨），过筛，使具有需要的粒径，如 -325 目。

[0203] 所得的粉末可以通过传统的陶瓷加工技术制造耐火材料的配件，例如参见 Reed, James S., Principles of Ceramics Processing（陶瓷加工原理），第二版，Wiley Interscience，纽约，1995。例如，可以通过包括单轴压制、等压压制、挤压、滑动铸模、凝胶铸造或它们的组合在内的方法，将所述粉末制成生坯。特别的是，可以通过等压压制、低压等压压制或不通过等压压制制得生坯，使其具有合适的应用。生坯一旦形成，可以通过包括气压烧制、热单轴压制、热等压压制或它们的组合在内的方法进行烧制。当耐火材料主要为磷钇矿类材料时，烧制过程优选在至少为 1650℃的温度下进行。为尽量减少本发明中的耐火材料粘附于烧制过程中所用的耐火架子上，由铂或氧化锆所组成的耐火架子是优选的。

[0204] 当选用稳定的锆石类材料而不是以四个组分为原料时，可以以锆石类材料的粉末为原料，使其与第一和第二组分反应，当选用磷钇矿稳定的锆石类材料时，或钒酸盐第一组分和钒酸盐第二组分，在选用钒酸盐稳定的锆石类材料时。另一种替代方法是使锆石类材料的粉末和磷钇矿类材料或钒酸盐类材料的粉末混合。在这种情况下，混合粉末可以直接形成生坯并烧制，其中稳定步骤在烧制过程中进行。

[0205] 通过烧制后热处理，可以对稳定的锆石类材料的微结构进行修饰。所述热处理包括缓慢降温或在该材料的两相区中某一温度下的热渗透。例如参见 Ruoff, Arthur, Materials Science（材料科学），Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 新泽西，1973, 129-130 页。

[0206] 除基本组分以外，本发明的耐火材料也可以包括各种附加的任选组分。例如，如共同转让的美国专利公开 2004/0055338 中所述，当选用稳定的锆石类材料时，耐火材料可以含有大于 0.2 重量％至小于 0.4 重量％的 TiO_2。其它可任选的组分包括各种烧结助剂。同样地，本发明的耐火材料可以且一般包括原料中的杂质以及制造耐火材料的加工设备。

[0207] 本发明的耐火材料例如可以在高于非稳定的锆石类材料的温度下烧制（或烧结）。因此，在不使用高压等静压成形（如在 10,000psi 的压力下等静压成形）时可以获得

更高的密度，如高于85％最大理论密度的密度。这是本发明在许多应用中的重要优势，如制备熔融玻璃制造过程中所使用的异形管。

[0208] 在实施本发明时，可以选用更多其它的原材料和反应路线，这也为本领域中的技术人员所熟知。上述仅为代表性的例子。例如，就稳定的锆石材料来说，除了使用下面实施例中所用的反应路线，也可使磷酸锆和氧化钇、二氧化硅反应制备稳定材料。更通常地，除了以氧化物为原料，也可使用本领域中熟知的其它反应物，如硅酸盐、硝酸盐等。按相同的路线，除了进行固相反应外，也可使用液相反应。

[0209] 本发明中的RP及R′ V耐火材料可以用于多个用途。其中尤为重要的一个应用为制造玻璃和玻璃－陶瓷。如下所述，已发现RP耐火材料与制造平板显示器如液晶显示器所用的玻璃具有较好的相容性。因此，这些耐火材料可以用于玻璃制造工艺中与熔融玻璃接触的部件。特别的是，RP耐火材料可以用作下拉熔制法中的异形管的全部或一部分。如此使用时，所得显示器玻璃或显示器玻璃－陶瓷中的瑕疵率低于或等于0.1个瑕疵／磅。

[0210] 概括地说，本发明的RP耐火材料可以用于形成玻璃或玻璃－陶瓷制造系统中所用设备的全部或部分。例如，该设备（如异形管）具有芯体和涂层，其中涂层与熔融的玻璃接触并覆盖整个或部分芯体，而本发明中的RP耐火材料可以形成整个或部分芯体或整个或部分涂层。当RP耐火材料用作涂层时，芯体可以是第二种耐火材料。这类芯体的合适材料的例子包括，但不局限于，氧化铝、氧化镁、尖晶石、氧化钛、氧化钇或它们的组合。其它可以用作芯体的耐火材料有锆石、碳化硅和氧化锆。涂层可以用涂覆陶瓷涂层的标准方法进行涂覆，如火焰喷涂或等离子喷涂。

[0211] 当RP材料用作芯体时，涂层可以包括第二种耐火材料如耐火金属、尖晶石、锆石、氧化铝或它们的组合。合适的耐火金属包括铂、钼、铑、铱、铱、锇、钽、钨以及它们的合金。

[0212] 除了用于异形管之外，RP耐火材料也可用于形成玻璃或玻璃－陶瓷制造设备中一般与熔融的玻璃或玻璃－陶瓷接触的下列部件的全部或部分：小管、导管、管道、堰、钟形物、搅拌器、砖、板、门、壁、滚筒、罐、针、套壳、插拴、模具、环、活塞、闸门等。

[0213] 需要注意的是，当RP耐火材料包括大量的锆石类材料时，则对于显示器类玻璃而言可能需要把耐火材料的使用温度保持在1280℃以下，这不是因为蠕变的原因，而是因为锆石在温度高于1280℃时可溶解在这类玻璃中，从而在最终的玻璃平板中形成瑕疵（参见共同转让的美国专利公开号2003/0121287）

[0214] 虽然RP耐火材料可用于与熔融的玻璃或玻璃－陶瓷直接接触的领域时，但现已发现R′ V耐火材料会引起玻璃颜色的变化，至少在显示器玻璃上。因此，当不需要这种颜色变化时，所述耐火材料应优选地用在不与熔融的玻璃或玻璃－陶瓷直接接触的部位，如作为炉顶耐火砖。

[0215] 除了与熔融的玻璃直接接触的用途，RP和R′ V耐火材料均可应用于不与熔融的玻璃直接接触的场合，包括：熔炉顶，胸墙托板，横墙等。除了应用于玻璃制造业，本发明的耐火材料也可用于其它需要耐高温和／或高化学稳定性材料的 产业。特别的是，本发明的耐火材料可以用于需要材料具有高抗蠕变性的领域，尽管它们也可用于其它对抗蠕变性没有严格要求的领域。

[0216] 关于锆石类材料铪质(hafnon)与钍矿，其已被用作核废品玻璃封袋的组分。因此，将经磷钇矿类材料稳定后的材料制成上述玻璃十分有意义。

[0217] 关于优选的材料，优选的锆石类材料为锆石（如 $ZrSiO_4$，其中约含高达 6％质量的 $HfSiO_4$）；优选的磷钇矿类材料为磷钇矿（磷酸钇或 YPO_4）；优选的磷钇矿稳定的锆石类材料为经磷钇矿稳定的锆石（磷钇矿稳定的锆石）；优选的钒酸盐稳定的锆石类材料为经钒酸钇稳定的锆石（如 YVO_4）。在磷钇矿稳定的锆石类材料和钒酸盐稳定的锆石类材料中，优选的是磷钇矿稳定的材料。为了便于陈述，以下讨论，包括实施例，使用优选的材料，如锆石、磷钇矿和磷钇矿稳定的锆石。应注意的是，关于这些优选的材料的讨论仅用于阐述，而并不表明也不应被理解成以任何方式限定本发明的范围。更确切的说，钒酸盐稳定的材料和 / 或在第二部分（定义）中讨论的多种其他类型的材料在本发明的实施中，可以与优选的材料相结合或取而代之。

[0218] B. 锆石

[0219] 锆石 ($ZrSiO_4$) 为天然材料，由于其良好的化学稳定性，广泛应用于玻璃制造中的耐火材料。作为一种材料，锆石具有许多有趣的特性，并已被广泛的研究。例如参见 J.A.Speer，“锆石”，在 Reviews in Mineralogy，Ortho-Silicates（矿物学综述，正硅酸盐），美国矿物学协会出版，5，第三章，67-112，1980；以及 Schaltegger and P.Hoskin，Reviews in Mineralogy，Zircon（矿物学综述，锆石，）美国矿物学协会出版，53，2003。

[0220] 锆石的晶体结构为四角形，属于 I41/amd 空间群。其由平行于晶体 c- 方向的共棱 SiO_4 四面体和 ZrO_8 双锥体交替单元形成的链组成。该链通过共棱的双锥体相互连接。锆石具有高的双折射但较小的膨胀各向异性，其平均热膨胀系数只有约 $42\times10^{-7}K^{-1}$。见 J.A.Speer，Reviews in Mineralogy，Ortho-Silicates（矿物学综述，正硅酸盐），上面已述。

[0221] 通常，在其化学稳定性和低膨胀性能十分重要的场合中，锆石由于下面两原因而不被使用。首先，锆石在温度高于 1650℃时分解。这可为图 2 中氧化锆 - 硅系统的相图所证实。见 R.G.J.Ball et al，J.Nucl.Mater.，上面已述。对锆石的分解也有大量研究，其中的杂质，如可能已存在于天然锆石中的杂质会加速其分解。见，R.S.Pavlik，Jr.and H.J.Holland，“Thermal Decomposition of Zircon Refractories，”（“锆石耐火材料的热分解”），J.Am.Ceram.Soc.，84[12]2930-36，2001；和 J.M.Ayala，L.F.Verdeja，M.P.Garcia，M.A.Llavona，and J.P.Sanchez，“Production of Zirconia Powders from the Basic Disintegration of Zircon，and their Characterization，”（“通过锆石的基础分解制备锆石粉末及其表征”，）J.Mat.Sci.，27[2]458-463，1992。由于氧化锆与二氧化硅反应重新形成锆石的反应动力学缓慢，因而上述分解被认为基本上不可逆。此外，二氧化硅易于从氧化锆中分离出来。锆石不能在高于分解温度时加工或使用。例如，不可能用熔融法生长用于光学用途的双折射单晶体锆石。

[0222] 其次，如地质学家长期公认的，其反应与扩散动力学相当缓慢。例如见 E.B.Watson and D.J.Cherniak，“Oxygen Diffusion in Zircon，”（“锆石中的氧扩散”）Earth and Planetary Letters（地球与行星快报），148 527-544，1997；和 D.J.Cherniak，J.M.Hanchar，and E.B.Watson，“Rare-Earth Diffusion in Zircon，”（“锆石中稀土金属的扩散，”）Chemical Geology，（化学地质学）134 289-301，1997. 当温度低于 950℃时，即使通过溶胶 - 凝胶法，锆石的形成也不易发生。一旦形成，即使借助于冷等压压制以提高生坯密度，锆石也很难烧结成高密度。很难对合成的锆石进行加工，且价格昂贵。

[0223] 尽管具有上述缺点，锆石被用来制造异形管，后者为制造平板显示器玻璃的熔融拉制法中的重要组成部件。该选择在很大程度上归因于锆石与玻璃的相容性；由于异形管和熔融的玻璃在高温需直接接触很长一段时间，这也成为了一个极重要的标准。可能对光造成散射的瑕疵，如气泡、晶体等，其含量应降至最低。

[0224] 锆石在高温时的抗蠕变性也使之成为目前显示器制造业中常用的基板型号与玻璃种类的合适的选择。然而，如上所述，显示器制造商对于更大、更高效性能的基板和玻璃的需求日益增长。更具体的是指在显示器制造工艺过程中对由加 热引起的尺寸变化（如压缩）不太敏感的玻璃的需求日益增长。具有高应变点的玻璃具有良好的尺寸稳定性。然而，由于熔融拉制法在较窄的粘度范围内进行，即在堰部为约 10,100P 而在底部为约 300,000P，因而对高应变点玻璃的改变要求异形管的工作温度也随着升高，以保证高应变点玻璃在堰部和底部具有上述粘度值。

[0225] 虽然以市售锆石制得的异形管仍具有实用的结构（实用高度）和使用寿命，但它不能承受上述高温。例如，观察到当温度从 1180℃升至 1250℃时，市售锆石的固有蠕变率增长了 28 倍。因此，在相同宽度时熔融形成应变点比现有玻璃约高 70℃的玻璃基板需要异形管的高度增加 5.3 倍，以保持其即便是最短的实用寿命。基于上述原因，几乎不可能使用锆石异形管，以熔融形成具有更高应变点的玻璃。

[0226] 同样地，即使在现有显示器玻璃所使用的温度条件下，市售的锆石仍不能用来制造更宽的玻璃基板，除非显著缩短其使用寿命或显著增加其高度。很明显，当用高应变点玻璃制造更大的基板时，市售锆石的缺点进一步暴露出来。

[0227] C. 磷钇矿

[0228] 磷钇矿为天然的矿物，其通常存在于特定的海滩沙砾中；尽管其中经常含有重稀土金属的混合物，但其标称化学式为 YPO_4。在大多数地质环境中它是化学稳定的，且被用作地质学事件的断代标记。据报道，磷钇矿的熔融温度为 2150℃，W. Szuszkiewicz and T. Znamierowska, Pol. J. Chem., 63[4-12]381-391, 1989。

[0229] 与锆石矿物相似，磷钇矿由于含有少量的 Th 和 Ra，也称为 NORM（天然放射性物质）。磷钇矿与锆石 ($ZrSiO_4$) 为晶体同构，其中磷原子和钇原子位于锆原子和硅原子的位点上。磷钇矿和锆石属于四方晶系 I41/amd 空间群，其晶格参数分别为 a = 6.885，c = 5.982 以及 a = 6.604，c=5.979 Å。尽管其晶格大小差距小于 3％且具有相似的晶格参数，磷钇矿和锆石在 1500℃时的互溶度仅为约 12m/o（以氧化物为基准所得的摩尔分数）。它们离子晶格上的差异是其互溶间隙的主要原因。见 Tanner, K. Geisinger, and R. Wusirika, “Temperature and Wavelength Dependence of Refractive Indices of Zircon and Hafnon,”(“锆石与铪质的温度与波长依赖的折射率”), Optical Materials,（光学材料）, 26 305-311, 2004。

[0230] 图 3 为氧化钇 - 氧化磷系统的相图。与氧化锆 - 二氧化硅体系的相图相比（图 2），可以发现两个系统间存在某些重要的差异，这对于阐述磷钇矿是如何被合成、加工和应用具有提示意义。磷钇矿在约 2100℃时同成分熔化，而锆石在 1650℃时分解成氧化锆和二氧化硅。存在多种氧化钇 - 氧化磷化合物，而锆石是氧化锆和二氧化硅形成的唯一化合物。共晶现象同时存在于富含钇 (2000℃) 和钇匮乏 (1450℃) 的磷钇矿中。锆石在其成为固液共存体前就发生分解。锆石的分解过程基本上是不可逆的，如上所述这是由于氧化锆和

硅的反应速率本来缓慢，同时还受到晶体分离的影响。大多数杂质都会降低锆石的分解温度。

[0231] 尽管已对磷钇矿进行了理论研究，但其至今仍未用于市售的耐火材料，尤其是未用于玻璃或玻璃－陶瓷的制造业。在专利文献中有一些关于磷钇矿的参考文献，例如参见美国专利公开号 2002/0189496，2003/0035907 和 2004/0020568。然而，没有一篇文献揭示或提示了磷钇矿或含磷钇矿的材料（或任何其它 RPO_4 或含 RPO_4 的物质）可用作主体耐火材料 (bulk refractory)。为强调这些关于磷钇矿的报道和本发明中特定方面间的区别，采用了关于至少 200 立方厘米的体积要求。该体积为实际使用中主体耐火材料的体积下限，例如其表示了耐火部件或其生坯的实际体积下限。实际上，由本发明中的耐火材料构成的耐火部件一般具有更大的体积。因此，优选至少为 500 立方厘米的体积，更优选至少为 1000 立方厘米的体积。更大的体积也被包括在内。作为一个实施例，一个典型的长度为 2 米的异形管，其体积至少为 400,000 立方厘米或更大。200 立方厘米的体积下限为说明本发明 RP 耐火材料（和 R′ V 材料）作为主体耐火材料的应用提供了合适的规范，所述的应用是指未在文献中报道、公认或提出过的使用。

[0232] 本发明将在下列实施例中进一步阐述，但并不以任何方式局限于这些实施例。

实施例

[0233] 实施例 1

[0234] 通过固相反应途径制备磷钇矿

[0235] 通过设计的步骤制备磷钇矿，以降低 P_2O_5 的腐蚀性、挥发性和吸湿性。以脱步勒机器 (TURBULA) 将纯的 Y_2O_3 和 P_2O_5 粉末混合 60 分钟，在铂坩埚中以 190℃煅烧 24 小时，随后使其在 1200℃反应 24 小时以得到 3 千克烧制后的氧化物。

[0236] 用氧化铝研磨介质研磨所得的粉末并过 -325 目筛，经 X 射线衍射确定为磷钇矿。（在其它实施例中也使用氧化铝研磨介质对粉末进行研磨）将该磷钇矿粉末与 6％的甲基纤维素和水混合，通过直接挤出制成条板。对挤出的条板生坯 (green ribbon) 上冲切块料 (puck)，将所得的块料放在控湿的烘箱中 (95％相对湿度）干燥 48 小时。干燥的块料在 1600℃烧制 4 小时。从每个块料中取出小片用于 X 射线衍射试验，以确定烧结步骤后所需相的形成或保留状况。

[0237] 以合成的锆石 ($ZrSiO_4$) 和 / 或 SG 锆石对照材料为对照，用于下述的多种玻璃相容性和蠕变性的测试。

[0238] 实施例 2

[0239] 通过液相反应途径制备磷钇矿

[0240] 采用液相反应途径制备磷钇矿，以研究基础 YPO_4 组成附近的化学计量的影响。选用液相途径是由于其相比固相途经能更好的控制混合与组成。二元氧化物的化学计量对于处理工序和终产物的性质具有显著的影响。例如，富含 P_2O_5 的组分可能导致高温下液体的形成，从而影响烧结处理过程或导致特定环境下化学稳定性的丧失。

[0241] 选用的液相途经可以通过使硝酸钇六水合物溶液与磷酸反应，在相对较低的温度下制得磷钇矿。通过使 50％的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液和 88％的 H_3PO_4 溶液反应得到 10 克氧化物粉末，制备四批不同类型的批料。表 1 中列出了不同批料在溶液混合顺序和目标终组成

/ 化学计量上的不同之处。

[0242] 每个批料中溶液几乎一混合就可形成沉淀。第一批料中沉淀的形成明显更快。各批料在100℃干燥，所得粉末样品用于X射线衍射分析。四个批料的粉 末在形态上为结晶状，且无显著差异。在JCPDS数据库中无法找到相应的结构配型。然而，猜测干燥的沉淀物可能与石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 具有结构相似性。

[0243] 将每个批料的沉淀物在600℃和1000℃分别再次煅烧4小时后，用于X射线衍射分析。磷钇矿在600℃形成，其中作为第二相的 $YPO_4 \cdot 0.8H_2O$ 只占很小的比重。磷钇矿在1000℃形成完全。这与通过液相途径或溶液－凝胶途径制备锆石时，锆石先于氧化锆形成的情况形成鲜明的对比。在大多数情况下，形成锆石的反应只在温度高于1000℃时才开始进行。

[0244] 如图4所示，在600℃煅烧的第二批料相比1000℃煅烧的第二批料，其X射线衍射峰显著变宽。根据B.D.Cullity报道的方法测量，600℃煅烧时的平均粒径为 160 Å 而1000℃煅烧时的平均粒径为 320 Å。例如参见B.D.Cullity， Elements of X-Ray Diffraction(X射线衍射原理)，第二版，Addison-Wesley出版公司出版，Inc.，Reading，MA，1978，100页和284页。

[0245] 将100℃干燥、1750℃烧制的粉末单轴压制成小丸。图5为烧制样品的扫描电镜图。通过X射线衍射，可见第三批料中的第二相。第二相也在扫描电镜图中可见（见图5C）。根据X射线衍射，该相确定为 Y_2O_3。（值得注意的是该结果与图3中的相图不符合，后者揭示形成 $Y_6P_4O_{19}$）。在其它三批料中，磷钇矿为其中的唯一相。晶格参数无明显改变，表明可能未形成点缺陷。第4批料中过量的磷被认为在烧制过程中挥发完全，从而仅残余 YPO_4。通过比较第1批料和第2批料的结果，表明硝酸钇溶液和磷酸溶液的混合顺序对结果无影响。

[0246] 实施例3

[0247] 磷钇矿的玻璃相容性测试－气泡试验

[0248] 将实施例1所制得的磷钇矿于1600℃在玻璃中浸泡4天，以测试其耐火性与起泡性。随后进行耐火梯度检验（见实施例4），其中将玻璃预先熔化在磷钇矿条带上，并在温度梯度中放置24小时，以评价二级晶体的形成情况。所有的测试均使用Corning Incorporated公司的EAGLE 2000玻璃（见美国专利6,319,867中的实施例14）。上述测试以后进行搅拌失透测验（见实施例6）。

[0249] 在气泡试验中，将直径约为2-3英寸、厚度为1/2英寸的磷钇矿块料置于铂金坩埚底部，并卷曲成一定形状。坩埚的其它部分填充以碎玻璃。随后将样品置于熔炉中，1600℃处理96小时，退火并冷却至室温。

[0250] 对气泡试验中的样品进行光学观察，主要根据形状和表面粗糙度的变化，以证明玻璃中的瑕疵，如气泡或晶体，以及该耐火材料的腐蚀情况。将该玻璃或耐火材料的芯体钻出，并计数刚玉中的气泡数量。发现磷钇矿类耐火材料在测试后仍保持完整。其具有明显的气泡，在相同的测试条件下相比SG锆石对照材料情况更差。

[0251] 图6为透过玻璃所得的 (1) YPO_4 样品的照片（右图）和 (2) 用于相同气泡试验的SG锆石对照材料样品的照片（左图）。其中气泡数量的差异明显。然而，如下详细所述，在搅拌条件下气泡不再可见，而该搅拌条件更确切反映了实际熔融拉制过程中的情况。

[0252] 通过电子微探针分析 YPO_4-EAGLE 2000 的界面。该检查结果表明界面区域气泡清晰可见，耐火材料确实在暴露于玻璃后被保留下来。在垂直和离开界面的方向上的不同位置测定了钇和氧化磷浓度。图 7 为所作的浓度曲线图。采用半无限扩散模型，通过对数据进行回归分析得到两个样品在界面上的扩散常数和饱和浓度。Y_2O_3 和 P_2O_5 的扩散常数分别为 0.0124×10^{-3} 和 1.17×10^{-3} $\mu m^2/s$，而其界面浓度分别为 1.2 和 1.45w/o（以氧化物为基准的质量分数）。

[0253] 为进行对比，在 1100-1350℃温度范围内测定了 Corning Incorporated 公司的 1737 型显示器玻璃中所用锆石中的氧化锆的饱和溶解度和扩散系数。在 1350℃时，氧化锆的溶解度和扩散系数分别为 0.32w/o 和 1.6 $\mu m^2/s$。由于两个原因，无法将这些数值与上述的磷酸钇的相应数值直接进行比较。首先，在不同的玻璃中测量扩散数据。其次，数据在不同的且不相互重叠的温度范围内收集。然而，由于 EAGLE 2000 和 1737 玻璃的相似性，即其均为含有相似含量的氧化硼和氧化铝的硬碱土硅酸盐，因而仍可进行一定的比较。

[0254] 比较发现，1600℃时磷钇矿中 Y_2O_3 和 P_2O_5 在 EAGLE 2000 中的扩散系数和溶解度分别低于 1350℃时氧化锆在 1737 型玻璃中的相应数值。上述结果表明当 应用于异形管时，磷钇矿溶蚀更慢，且在比氧化锆更短的距离内发生玻璃扩散。Y_2O_3 和 P_2O_5 降低的溶解度和更慢的扩散速率进一步表明，相比溶解的氧化锆中锆石的形成情况，所述任意组分中的一级或二级晶体的形成有所降低。特别地，磷钇矿 /EAGLE 2000 系统中形成二级晶体比在锆石 /EAGLE 2000 系统中难得多。

[0255] 实施例 4

[0256] 磷钇矿的玻璃相容性测试－条带梯度测验－

[0257] 通过条带梯度测验，评价静态条件下磷钇矿与 EAGLE 2000 玻璃的相容性与温度的关系。将玻璃与磷钇矿相互接触的样品置于温度梯度中。根据梯度温度图，使样品上的位置与温度相关。梯度的目的在于快速确定在哪个温度时玻璃中可能产生瑕疵，或耐火材料在何处受到腐蚀。

[0258] 用于测试的样品为条形，且同时挤出，其采用的步骤和条件与实施例 3 气泡试验中制备条带所用的完全相同。冲模的横切面为 0.25x0.5 英寸，将样品切成 10 英寸长的片断。

[0259] 采用掺有 0.4w/o ZrO_2 和 0.1w/o SnO_2 的 EAGLE 2000 玻璃进行耐火材料条带梯度测验，以加速二级锆石和锡石的形成。将玻璃固体条带装配在铂舟皿中的耐火材料条带上，1400℃预熔化后在梯度下放置 24 小时。随后将铂舟皿骤冷至室温，并在室温条件下制备穿过耐火材料和玻璃的薄切片，并研究其岩相学性质。表 2 表示了梯度上每个热电偶位置上的温度。

[0260] 岩相学分析中，在整个梯度范围内未见界面上晶体的形成。图 8 对应于 1328℃位置的界面的光镜图。在约 1270℃到最高温度 1469℃的温度范围内存在乳白效应。这种效应看起来像一种真正的含两种液体的乳白玻璃，而不是一种结晶。气泡试验中在 1600℃未见乳白界面，因而液体混合区域没有延伸到该温度。表 3 提供了气泡瑕疵的数量。尽管存在一些气泡，但相比 1600℃时进行的气泡试验，该数量显著降低。气泡被认为是含磷的界面层与主体玻璃相互反应的结果。假如这样的话，这只是静态测试中的人造条件，而不存在于异形管的流动玻璃环境中。

[0261] SG 锆石对照材料在相同条件下产生相似的结果：没有二级晶体或气泡最少。锆石试验发现玻璃中的方英石晶体存在于已知的 EAGLE 2000 玻璃的液相线下方。

[0262] 实施例 5

[0263] 磷钇矿的玻璃相容性测试 - 与显示器玻璃中所用的常见的各种氧化物的相容性

[0264] 衡量磷钇矿与显示器玻璃的相容性所用的第三种方法为考察其与各种玻璃组分间的相互作用。表 4 列出了各种氧化物及其与磷钇矿间可能的反应。使用臼研机和杵将每种该氧化物与磷钇矿直接混合，或在钠和钙的情况下与其碳酸盐混合。本研究中的磷钇矿富含 0.5w/o 的 Y_2O_3，而轻微过量的 Y_2O_3 被认为不会影响本试验的结果。

[0265] 混合物置于氧化铝坩埚中，高温煅烧 / 反应两次，其间进行再次研磨一次。反应后采用 X 射线衍射分析样品，表 4 给出了结果概要。发现磷钇矿在与除 Na_2O 和 CaO 以外的所有氧化物接触时保持稳定。本文未研究的其它碱金属和碱土金属氧化物如 K_2O 或 BaO，可能通过与 Na_2O 和 CaO 相同的方式和磷钇矿发生反应。尽管不希望受任何特定操作理论的限制，但在磷钇矿与显示器玻璃的相互作用中，碱土金属氧化物被认为可能发挥了作用。

[0266] 实施例 6

[0267] 磷钇矿的玻璃相容性测试 - 搅拌失透

[0268] 经过上述试验后，对磷钇矿进行更灵敏的搅拌失透试验。

[0269] 搅拌失透试验模拟玻璃流经异形管根部的情况。将直径为 12 毫米的固定的耐火针（约 6 英寸长）浸于装有 EAGLE 2000 玻璃的坩埚中，将其置于梯度熔炉中，以 0.143rpm 的速率旋转 72 小时。该耐火材料上的温度范围在玻璃表面处的约 1158℃和耐火针下端处的约 1130℃之间。随后将耐火针从玻璃中取出，迅速冷却，纵向切割，检查其界面上的晶体形成。

[0270] 本试验中所用的磷钇矿样品的制备方法为：在直径为 2 英寸、长为 8 英寸的圆柱形模具中将磷钇矿粉末（样品 D；见下文实施例 8）冷等压压制成 20kpsi 的样 品。所得坯段置于 1750℃烧制 4 小时。根据烧制后尺寸测定孔隙度为约 5-8％。用于本试验的耐火针，通过钻孔将其芯体从坯段中取出。

[0271] 如图 9 所示，与 SG 锆石对照材料相同，YPO_4 的界面上无二级晶体形成，且耐火颗粒的分离程度降低。在用于制备磷钇矿粉末的研磨过程中，YPO_4 中的氧化铝遭污染而形成部分莫来石。当温度低于约 1135℃时，磷钇矿和 SG 材料的玻璃中均含有方英石晶体，这是 EAGLE 2000 在标准液态温度时的标准失透相。磷钇矿似乎对 EAGLE 2000 玻璃的液相线无负面影响。在该玻璃移动试验条件下，玻璃中无可见的气泡。这表明了其与 EAGLE 2000 显示器玻璃的相容性。

[0272] 总之，上述四个试验的结果（实施例 3-6）表明磷钇矿所具备的性质可以满足与流动玻璃直接接触的异形管关于相容性的要求。以磷钇矿异形管制备的玻璃制品的质量应至少与以 SG 锆石对照材料制备的产品相当。无论在条带梯度试验或搅拌失透试验中，磷钇矿上均未见二级晶体瑕疵出现。尽管在试验的静态条件下气泡数较高，但在更能反映实际生产条件的搅拌试验的动态条件下则未见气泡。

[0273] 实施例 7

[0274] 磷的挥发

[0275] 文献报道了某些材料在高温条件下，大量的磷从其氧化物组分中挥发出来的情

况。磷的挥发随着温度和环境大气还原性的升高而增加。磷的挥发会影响到这些材料的加工和使用条件。

[0276] 即使在还原气氛中高达 1750℃的烧制温度下，仍观察不到磷钇矿中磷的挥发。在进一步测试中，将磷钇矿暴露于 1700℃的成型气体中 4 小时，通过粉末 X 射线衍射以确定无新的或额外的氧化钇相形成。对以下条件的所有可能组合均进行了考察：粉末状的和烧结过的磷钇矿（富含 0.5w/o Y_2O_3 的 YPO_4；样品 D；下述的实施例 8），铂金和氧化铝坩埚，加盖和不加盖的坩埚。结果表明在各种条件下，所有样品中富含 Y_2O_3 的第二相均未增加。

[0277] 实施例 8

[0278] 用于弯曲蠕变试验的磷钇矿样品的制备

[0279] 尽管使用挤出法制备气泡试验和条带梯度相容性试验中的样品，但这些试验仍可以允许一些内部的瑕疵存在，如大孔，即尺寸远大于该样品形成时所用的氧化物原料的颗粒或团粒的大小的孔隙。大孔形成可能是由不溶解的大块粘合剂如甲基纤维素，脱气不充分，干燥问题等造成的。蠕变样品中的这类瑕疵的存在会导致错误的蠕变率，即高于实际值。

[0280] 用于加工成蠕变测试样品的坯段可以通过如下方法形成：将已有的 YPO_4 粉末在长 8 英寸直径 2 英寸的橡胶模具中进行冷等压压制而得。不使用粘合剂。

[0281] 制得四批磷酸钇，其目标批料尺寸为 2 千克。表 5 列出了四批料，其在化学计量和煅烧温度上分别不同。样品 A 和 C 中钇和磷的比例严格控制在 1 ： 1，而样品 B 和 D 则不足 0.5w/o P_2O_5。随后将化学计量与两个不同的反应温度交叉匹配，即 1200℃和 1475℃。根据图 3 所示的 Y_2O_3-P_2O_5 体系的相图，当温度高于 1475℃时，富含 Y_2O_3 的组分中应不再有液体存在。

[0282] 每批料均以脱步勒机器混合 60 分钟，190℃煅烧 24 小时，随后 (1) 在特定温度反应 24 小时，(2) 研磨，(3) 过 325 目筛。样品以 20kpsi 的压力在上述的橡胶模具中进行冷等压压制，并在 1650℃烧制。所述四批料中均未见液体产生。此外，实施例 2 中由氧化钇和磷酸反应所得的富含磷的组合物在 X 射线衍射和扫描电镜检测中同样未见该液相存在。

[0283] 1650℃烧结的样品中有开放的孔隙。因此将用于蠕变性和其它性质测定的样品的烧结温度升高至 1750℃，以减轻孔隙的负面影响。样品 C 和 D 中坯段的烧结时间为 4 小时。样品 A 和 B 中坯段均在 1650℃烧制 4 小时，并在 1750℃再烧制 4 小时。

[0284] 实施例 9

[0285] 磷钇矿样品的弯曲蠕变测试

[0286] 将样品 C 和 D 加工成 2×4×100 毫米大小，并对样品条进行弯曲蠕变测试。对由 SG 材料制成的废锆石异形管的内部进行加工，以制得用作参照的锆石对照样品。蠕变测试采用标准三点装置。跨度范围为 3 英寸，并在中间点上施加 1000psi 的压力。蠕变试验的操作分别对样品 C、D 和锆石异形管材料的一个试样进行，以及进行两次操作，以确认结果准确性。表 6 总结了该试验的结果。

[0287] 样品 D 的蠕变率相比锆石异形管材料提高了 15 倍。样品 C 的蠕变率约比锆石小了 1/2。图 10 为样品 D 蠕变测试的实际变形曲线，而图 11 为锆石异形管材料蠕变测试的实际变形曲线。图 12 为测试后的试样照片，其中顶部的长条为锆石材料，中间的长条为样品 C，底部的为样品 D。通过分析图 12，样品 D 与锆石异形管材料在最终变形上的差别是十分

明显的。

[0288] 图 13、14 和 15 分别给出了样品 C、样品 D 和锆石异形管材料的扫描电镜图。该三种材料的平均颗粒大小接近，约为 10 微米。其在微结构上的主要差别在于样品 C 试样中有较高的孔隙度以及样品 D 试样中存在少量的基于 Y_2O_3 的第二相。通过图像分析计算得三个样品的孔隙度分别为 25（样品 C），8（样品 D）和 13（锆石）。对样品 D 中富含 Y_2O_3 的微粒的电子微探针分析得出其元素组成分别为：68.7％的 Y，20.2％的 P，0.4％的 Zr，9.8％的 Si 和 0.8％的 Al。尽管不希望受任何特定的操作理论的限制，第二相微粒被认为可从晶粒界面上收集二氧化硅和氧化铝杂质，否则其可能加速蠕变。然后，与样品 D 相比，样品 C 较快的蠕变率很可能由高的孔隙度引起的，这种假定也在后述的进一步的蠕变测试中被证实。

[0289] 开展蠕变试验，以三点装置研究其与样品 B 坯段试样温度间的关系，并在 250 和 1000psi 的压力下进行加速试验。在这种情况下，将样品加工成较大的几何结构，即 150×5×3 毫米。较长的长度可增加变形，从而提高蠕变测试的精确度。通过其质量和体积直接计算得到样品 B 的密度为其理论值的 95％（5％孔隙度）。SG 锆石材料被用作对照（此后称为“低蠕变锆石”），其通常具有特别低的蠕变率。表 7 总结了该结果，图 16 为其对温度所作的图。

[0290] 由图 16 可见，样品 B 在 1000psi 负载与 1180℃左右的温度下的蠕变率相比低蠕变锆石降低了 40 倍。因此，这样的磷钇矿组合物可以使其固有蠕变率降低 16 倍以上，从而在确保其使用寿命的同时将异形管的长度提高 2 倍。表 7 和图 16 中的数据进一步表明了样品 B 在 1320℃的蠕变率比低蠕变锆石在 1180℃的蠕变率更低。因而，磷钇矿异形管可以在更高的温度下使用，从而在现有的异形管长度和确保使用寿命的前提下保证更高应变点玻璃的熔融拉制，这种玻璃适合用于制造多硅显示器。

[0291] 图 17 所示的试样照片阐明了样品 B 和低蠕变锆石，尤其在 1250℃时明显的变形差别。

[0292] 实施例 10

[0293] 磷钇矿样品的热机性能

[0294] 异形管材料的热机性能同时也在其设计、启动程序和使用条件方面发挥重要的作用。因此，测量了其弯曲强度、硬度、弹性模量和热冲击耐性，并与锆石作了比较。所得参数值与锆石较为接近。

[0295] 样品 B 和低蠕变锆石材料的多余蠕变试样被用来测定其四点装置中的断裂模数。将大小为 150×5×3 毫米的蠕变条切成两半，重新抛光其表面以保证其具有平整的、平行的表面。所有表面均通过细研磨进行抛光，斜切其承受张力的边缘。样品的最终尺寸为 73×4.75×2.75 毫米。

[0296] 在室温和 1200℃测定断裂模数。利用声谐振法测定样品 A（1650℃烧制 4 小时后再在 1750℃独立烧制 4 小时）和锆石材料随温度变化的弹性模量。采用共振超声技术测定其室温下的泊松比。最后，在 E.C.Subarao，et al，J.Am.Ceram.Soc.，73[5]1246-52，1990 中报道的许多锆石结构材料的热膨胀系数在本文中用作对照。根据断裂模数（σ_f）、弹性模量（E）和热膨胀系数（α）可以计算得抗热震性能，$\sigma_f/(\alpha E)$。表 8 列出了磷钇矿和锆石间的性质参数并做了比较。由表中可看出，磷 钇矿和锆石具有相似的性质，这与其相似的晶体结构相符。预测的磷钇矿的抗热震性能比锆石略低，表明相比锆石而言，磷钇矿更适合

于温和的加热过程。

[0297] 上述实施例证实了磷钇矿是一种合适的制造显示器玻璃的耐火材料，尤其适合于制造其中所用的异形管。磷钇矿具有杰出的蠕变性质，相比目前所用异形管中的锆石，该性质提高了近两倍。就气泡和二级晶体生长而言，其与碱土金属的硼硅酸盐显示器玻璃相容性好。由于其更难在磷钇矿－玻璃界面上析出二级晶体，因此优于锆石。由于该耐火材料可溶入玻璃，显示器玻璃的液化温度（如方英石液化温度）无明显改变。所有这些性质表明磷钇矿异形管相比锆石异形管可用于更高的温度，从而能熔制成型适用于多硅应用的更高应变点玻璃。

[0298] 更明确地，根据多层面规程，上述实施例表明了磷钇矿的化学稳定性及其与显示器玻璃的相容性，确切的说，即 EAGLE 2000 玻璃。在条带梯度试验或搅拌失透试验中均未见二级晶体瑕疵。在动态搅拌失透试验中，气泡数量与锆石异形管材料相似（尽管高于静态气泡试验中的数量）。最重要的是，其在 1180℃ /1000psi 时的蠕变率为 $0.038\times10^{-6}hr^{-1}$，相比低蠕变锆石异形管材料低了 40 倍。1250℃时，即锆石的最高实际测试温度，磷钇矿的蠕变率降低了 100 倍。1320℃时磷钇矿的蠕变率与锆石在 1180℃时的蠕变率大致相似。仅根据蠕变率，磷钇矿可以在保证使用寿命的同时，达到异形管材料关于制造更宽的平板和更高应变玻璃组合物的要求。在目前的加工过程中，由磷钇矿制得的异形管具有更长的寿命；在后续的加工过程中，将制备具有更长寿命与更低纵横比的异形管。

[0299] 磷钇矿的性质也提示其可用于制造异形管。锆石异形管目前都通过冷等压压制并烧结。冷等压压制可以最大程度地提高生坯（未烧制的）密度，从而允许较低的烧制温度，以避免过量的锆石离解。等压压制装置为大的、圆柱形的压力管。该压力管的尺寸决定了制造出的异形管坯体的长度和高度；其直径很难超过其长度。因此，通过增加异形管的高度以抵消蠕变变形的方法仅为一种有限制的选择。

[0300] 如上所述，不同于锆石，磷钇矿为同成分熔化的化合物，其离解不会限制其烧制温度。磷钇矿样品已在 1800℃左右进行烧制（未给出数据），通常得到的密度为经 20,000psi 压制、1750℃烧制数小时后样品密度的 95％。鉴于可不经等压 压制就烧制得到高密度的磷钇矿，因此可采用各种不限制异形管高度的用于生产异形管的陶瓷成型技术。此外，由于其具有改善的蠕变性能，可以设计具有更低纵横比的磷钇矿异形管（在指定长度下降低其高度），其在相同的工作温度下具有相同的寿命。这表明了使用更长但更小直径异形管的可行性。因此，磷钇矿的使用增加了制作选项，换句话说，增加其尺寸和工艺性能。

[0301] 上述实施例阐明了本发明优选的实施方式，更确切地是磷钇矿作为耐火材料的实施方式。然而，磷钇矿表现出的优点并不仅局限于这种材料，同时也适用于本文揭示和要求的其他磷钇矿类耐火材料。

[0302] 实施例 11

[0303] 磷钇矿对稳定锆石的计算机建模

[0304] 如上所述，磷钇矿与锆石晶体同构。在其结构中，钇原子占据了锆位点，磷原子取代了硅原子。与锆石不同，磷钇矿可同成分熔化 (congruently melt)，这可由图 3 中的氧化钇－氧化磷二元系统的相图所证实。磷钇矿 (YPO_4) 在约 2150℃时同成分熔化。

[0305] 多位作者报道了锆石－磷钇矿伪二元系统中的溶解度。Speer 引用了文献，其中报道了含有 25m/o 磷钇矿的天然锆石。J.A.Speer，“锆石”，Reviews in Mineralogy,

Ortho-Silicates(矿物学综述,正硅酸盐),美国矿物学协会出版,5,第3章,67-112,1980。Vlasov发现磷钇矿仅含几摩尔百分数的锆石,提示其溶解度即使在高温也十分有限。K.M.A.Vlasov,Minerology of Rare Earth Elements,Israel Program for Scientific Translations(稀土元素的矿物学,以色列的科学转化项目),耶路撒冷,II 945,1966。Hanchar等人以助溶剂法生长出掺有少量稀土金属磷酸盐的锆石单晶体,研究了其组成分区,但未测量其溶解度限度。J.M.Hanchar,R.J.Finch,P.W.O Hoskin,E.B.Watson,D.J.Cherniak,and A.N.Mariano,Am.Mineral,86 667,2001;和J.M.Hanchar,R.J.Finch,P.W.O Hoskin,E.B.Watson,D.J.Cherniak,以及A.N.Mariano,Am.Mineral,86 681,2001.Tanner等人通过实验和赝势计算机模型研究了假二元体系中的溶解度。C.Tanner,K.Geisinger,and R.Wusirika,"Temperature and Wavelength Dependence of Refractive Indices of Zircon and Hafnon,"Optical Materials("锆石和铪质的温度和波长依赖的耐火指标",光学材料),26 305-311,2004.。他们发现尽管其具有相似的晶格参数,但存在宽的混溶性区。1500℃时磷钇矿在锆石中的溶解度及锆石在磷钇矿中的溶解度分别为12和14m/o。他们还指出,可以用交互作用参数为0.485eV/阳离子的规则溶液模型来定性地描述该二元系统。他们的结论是,混溶性区的产生由每个位点上离子的化合价差异造成。但该文献中未提到溶解的磷钇矿可以提高锆石的分解温度。

[0306] 使用GTT-Technologies公司(Herzogenrath,德国)开发并出售的FACTSAGE5.1热动学模型软件分析溶解的磷钇矿对锆石分解温度的影响。若数据库中含有所有相关的热动学数据,则FACTSAGE 5.1软件包可以为此类情况提供建模。很可惜,找不到任何关于磷钇矿的数据。为能为该系统提供建模,因此假定磷酸铝($AlPO_4$)可作为磷钇矿(YPO_4)的替代品。磷酸铝和磷酸钇一样可以同成分熔化,且FACTSAGE数据库中收录其相关数据。通过手动输入参数,用于溶液的FACTSAGE二元剩余电势模型,从而在磷酸铝和锆石间产生混溶性区。

[0307] FACTSAGE中所用的二元剩余电势的公式如下:

[0308] $$x_m^i x_n^j (A + BT + CT\ln T) + DT^2 + ET^3 + F/T \qquad (1)$$

[0309] 其中下标m和n代表溶解的物质,T代表温度,i,j,A,B,C,D,E和F为使用者定义的模型参数。溶解度限度以及上述的Tanner等提出的规则溶液模型中的交互作用参数被用作参数选择的起点。但仍决定使用专用于溶解组分的(i = 0,j = 1)电压模型来处理各个主要相,而不使用单一电势公式来同时处理两相中溶解度的规则溶液模型(i = j = 1)。这种方法的优点在于可以独立地调节某一相在另一相中的溶解度限度。表9列出了所用的模型参数。

[0310] 当锆石与磷钇矿接触时,氧化钇在氧化锆中的溶解性可能降低锆石的分解温度。通过向FACTSAGE中输入参数,产生氧化铝(氧化钇的替代品)和锆石之间的溶解度,来解释体系的这种性质。在这种情况下,溶解度模型则不考虑其与氧化钇-氧化锆相图的一致性,而解释了众所周知的氧化钇在氧化锆中的显著的 溶解度。这些参数也在表9中列出。最后,以FACTSAGE熔渣数据对液体进行建模。尽管这种用于锆石-磷钇矿假二元体系的模型远不能达到定量的目的,但其正确的原理确可用于预测。当然,如下列实验数据所示,该模型对于与本发明最为密切相关的固相具有很好的定量作用。

[0311] 图18是利用FACTSAGE软件计算出的相图。为清晰起见,将磷酸铝换成原来的磷

钇矿。该相图预告了磷钇矿的溶解可以提高锆石的分解温度。这可从图中右沿上的三角形状的楔型断面中看出。分解温度的升高与磷钇矿的溶解量成正比。根据该模型，氧化钇在锆石中的溶解量不明显，且其对于锆石的分解温度无影响。如果不使用制备图 18 所用的 FACTSAGE 的含氧化铝熔渣模型，而使用实际样品，如氧化钇的热动学数据，上述结果可能会发生改变。

[0312] 位于纯锆石的分解温度上方的单相稳定区域被两个相域所包围。当磷钇矿浓度较低时，稳定的锆石与氧化锆和二氧化硅共存。第二个区域位于稳定锆石与含部分溶解的锆石的磷钇矿相达到平衡的混溶性区中。三个区域中的任意一个均提供了材料的其他可能应用前景，而不仅局限于高温条件下烧制锆石的能力，在所述高温条件下烧结与颗粒生长动力学更为快速。三个应用前景包括：

[0313] (1) 可热处理的锆石，其中溶液化处理后控制磷钇矿相的沉淀。热处理性提供了对微结构的额外控制，并进一步改善了蠕变强度。

[0314] (2) 可控的分解，以产生液相二氧化硅，用于辅助烧结和增稠。

[0315] (3) 具有可能的最高抗分解能力的磷钇矿 - 锆石复合物，其可用于专业耐火应用领域，如需要在高温或比纯的锆石能承受的更有腐蚀性的化学环境中进行操作的领域。

[0316] 实施例 12

[0317] 以纯氧化物制备磷钇矿稳定的锆石

[0318] 通过实验验证实施例 11 中计算机模型所预示的锆石分解温度的升高与溶解的磷钇矿成正比。

[0319] 将样品分批使其具有下列总体组成：含 15m/o 磷钇矿的锆石（样品 E）和含 50m/o 磷钇矿的锆石（样品 F）。将氧化锆、二氧化硅、氧化钇和氧化磷以脱步勒机器混合 60 分钟，190℃煅烧，1200℃反应 24 小时，干燥研磨后过 -325 目筛，以 6％甲基纤维素挤出成直径为 1/4 英寸的小棒，并在 1650℃ -1760℃的温度范围内烧制（每 10℃为一个温度点），从而制得各个组合物。

[0320] 研磨后收集各个组合物样品，以粉末 X 射线衍射分析，观察其在 1200℃是否发生反应并建立基线。在每个烧制步骤中均加入一片 SG 材料，用作比较样品分解的对照。烧制后的样品用于粉末 X 射线衍射分析。选取 X 射线衍射曲线中每个结晶相中的一个峰，用于测定该相的体积分数。采用 B.D.Cullity 报道的方法计算每个相中选定的峰的体积散射强度，并在表 10 中列出。B.D.Cullity，Elements of X-Ray Diffraction(X 射线衍射原理)，第二版，Addison-Wesley 出版公司，Inc.，Reading，MA，1978，81-143 页。

[0321] 图 19 为与 SG 锆石对照材料相比，样品 E 中观察到的结晶相的体积分数对温度所作的图。图 20 为过 -325 目筛的粉末经研磨后挤出前的样品以及经 1760℃烧结的样品的 X 射线衍射图。

[0322] 如图 19 所示，低温时从氧化锆和二氧化硅中形成锆石的反应进行不完全，随温度向高温移动，反应继续进行。当更多锆石形成时，氧化锆、二氧化硅和磷钇矿的体积分数随之降低。对比之下，锆石对照材料中氧化锆的含量增加，表明其分解与热不稳定性。图 21 为经 1650℃和 1760℃烧制 4 小时的锆石的粉末 X 射线衍射曲线。1760℃时，尽管该温度比锆石的分解温度，即 1650℃约高出 110℃，样品 E 中仍含 86％的锆石相。

[0323] 值得注意的是，尽管氧化锆相和二氧化硅相的含量应该相等，但氧化锆的总体积

分数与二氧化硅的总体积分数并不相等。然而，玻璃态的二氧化硅不能被 X 射线衍射检测到。由于氧化锆是全部二氧化硅的替代品，因此这不是一个严重的复杂因素。

[0324] 图 22 为经 1760℃烧制的样品 E 和 SG 锆石对照材料的显微照片。在对照材料的照片中，氧化锆相与二氧化硅相相互接触，并与锆石相本身接触。纯的锆石 的分解似乎产生在颗粒表面，而不是在颗粒内部。其可能的解释为锆石分解时其体积会膨胀 20％左右。颗粒内部的活化能垒可能高于表面。

[0325] 图 22 所示样品 E 的微结构与锆石对照材料无显著的差异。二氧化硅材料的小区域完全被锆石相包围，并与较大的氧化锆颗粒隔绝。当与 X 射线衍射的结果一起分析时，对照材料的微结构与其分解一致。另一方面，氧化锆相和二氧化硅相被锆石相所物理分离，这表明由于反应过程中的物理分离，导致反应不完全。固态体系中典型存在这种物理分离，而不是锆石在形成后再分解。上述结果表明磷钇矿不仅可稳定已形成的锆石，还能使锆石在其本应分解还非形成的温度条件下形成。

[0326] 图 23 为样品 F 中观察到的晶体相的体积分数曲线图。反应动力学和分解动力学缓慢，因而更难对该数据进行阐述。然而，曲线图表明，随着温度升高形成更大量的锆石相，而锆石对照材料则随之分解。基于上述结果，可判定 15m/o 的磷钇矿足以将锆石的分解温度提升 110℃，而 50m/o 的磷钇矿也能稳定锆石，但由于溶解度缝隙会产生含溶解的锆石的磷钇矿相。这个额外的相本身在高温下稳定。

[0327] 第三组分即样品 G（含 15m/o 锆石的磷钇矿）的结果表明，像期望的一样，磷钇矿为主要相，而仅含少量的锆石、氧化锆和二氧化硅。在 1760℃时，锆石、氧化锆和二氧化硅可以几乎完全地融入磷钇矿。

[0328] 研磨并过 -325 目筛后的样品 E、F 和 G 的 X 射线衍射曲线被用来确定氧化物的反应顺序。在每个组合物中，第一个反应为氧化钇和氧化磷生成磷钇矿的反应。磷钇矿在 1200℃生成完全，这是由于 X 射线衍射图中未见氧化钇批料的任何峰。在 1200℃反应后，三个组合物中均观察不到锆石。

[0329] 样品 E 和 F 中氧化锆和二氧化硅形成锆石的反应在 1200℃和 1650℃温度范围内开始。X 射线衍射曲线表明，在 1650℃和 1760℃温度范围内发生两个反应。图 19 和 23 中所示的总体氧化锆中包括由批料产生的单斜晶氧化锆以及含有溶解的氧化钇的稳定的立方晶氧化锆。单斜晶氧化锆（斜锆石）的存在表明氧化锆与二氧化硅的反应即使在 1760℃仍不完全。一种解释是残留的单斜晶氧化锆和 二氧化硅彼此物理分离，从而使之不易反应。部分分离的氧化锆微粒与磷钇矿接触，并与之反应生成稳定的立方晶氧化锆。

[0330] 实施例 13

[0331] 以锆石和磷钇矿制备磷钇矿稳定的锆石

[0332] 研究了另一种稳定的锆石的固相合成路线。在该路线中，以天然来源的预处理过的锆石代替氧化锆和二氧化硅。批料制备过程包括：以脱布勒机器混合锆石、氧化钇和氧化磷 60 分钟，190℃煅烧 24 小时，1475℃反应 24 小时，干燥研磨并过 -325 目筛，以单轴压制机在 1750℃压制供烧制的样品，或在橡胶模具中以 18,000psi 进行冷等压压制。表 11 列出了其全部组合物。

[0333] 图 24 为经 1475℃反应并研磨过的样品 I 组分的 X 射线衍射图。可见仅有两个晶体相的峰，其分别对应于锆石和磷钇矿相。图 25 为相同材料经 1750℃烧结 24 小时后的粉

末 X 射线衍射图。可见三个晶体相的峰，分别为磷钇矿、锆石和约含 0.7v/o 氧化钇稳定的锆石。可能存在一些 X 射线衍射所不能检测的玻璃态二氧化硅，以说明氧化锆。

[0334] 通过对锆石峰的仔细分析发现，样品中存在两类锆石。在锆石峰和具有相同峰指数的磷钇矿峰中间，存在一个小的肩峰或边峰。该肩峰在 (011) 锆石峰上尤为明显。该肩峰对应于含较高浓度溶解的磷钇矿的锆石。这两种锆石分别为含溶解的磷钇矿的锆石以及不含或含少量溶解的磷钇矿的锆石，或者是未反应的锆石。

[0335] 图 26 为相同试样的原子序数对照的 EPMA 图像。试样颗粒为花边结构所包围。图 27 为图 26 中对应于 Zr，Si，Y 和 P 的区域的组成图谱。

[0336] 在 Y 和 P 的图谱上清晰可见一些磷钇矿颗粒。Y 和 P 的图谱表明磷钇矿仅在颗粒边缘的区域溶入锆石中。在锆石颗粒内部，很少或没有 Y 或 P。也就是说，每个颗粒从边缘到芯体表现出浓度梯度，即颗粒（相）为不均一的。这与 X 射线衍射的结果相一致。在 Zr 和 Si 的图谱中也可见相同的结果。Zr 和 Si 的图谱中同样在不同位置存在明显的强度波动，这表明在颗粒的中央，锆石可能分解成氧化锆和二氧化硅。从表 11 中的其它样品中也可得到相似的结果。

[0337] 尽管相比来自纯的氧化物的合成，外来相更为少见，磷钇矿扩散进入锆石并稳定的过程即使在 1750℃也十分缓慢，且与其分解相互竞争。经扩散形成的稳定的锆石（样品 I）和经氧化锆、二氧化硅和磷钇矿反应得到的稳定的锆石（样品 E），其微结构迥异。在稳定的锆石样品（样品 E）中可见未反应的反应物（未平衡的）。然而，锆石颗粒不像样品 I 中那样呈组成区域分布。

[0338] 实施例 14

[0339] 在 1800℃制备磷钇矿稳定的锆石

[0340] 前述的实施例最终证明了在 1750℃左右，磷钇矿可以稳定锆石。这是一个合适的实验温度，因为可以在惰性的铂金箔上烧制样品并使用最高温度为约 1750℃的熔炉。表 11 所列的组合物的棒以及样品 C 和 D(100m/o 的磷钇矿）的棒在 1800℃烧制 24 小时以达到两个目的：1) 确定溶解的磷钇矿是否仍能稳定锆石；2) 加速扩散是否以利于测量溶解度极限。选用市售熔融的氧化锆耐火材料为耐火架子材料。通过粉末 X 射线衍射、EPMA（电子探针微分析）和 ICP（离子偶联的等离子分析）分析样品的化学组成。

[0341] 1800℃所得的结果如下。首先，即使在纯的磷钇矿样品中氧化锆也可以被 X 射线衍射所检测到。EPMA 检测表明氧化锆在样品 C 和 D 中分布均匀，其含量约为 10-15v/o（体积分数）。两批料材料中或类似的经 1750℃烧制的样品中均未见作为污染物的氧化锆存在。因此，认为氧化锆从耐火架子中迁移到样品中。

[0342] 其次，所有试样表面的外观质量不同于深度为 2-3 毫米的内部。表面层可以被解释为试样与耐火架子发生反应或氧化磷之类组分挥发进入空气而造成流失的结果。样品的元素分析表明钇对磷的原子比例有所增加。

[0343] 磷元素的流失可能有两个原因：1) 磷钇矿可能发生分解，产生挥发性的氧化磷气体。2) 耐火架子中的或作为锆石分解产物的氧化锆与磷钇矿或稳定的锆石发生反应，溶解掉部分的氧化钇，从而向大气中释放部分氧化磷。

[0344] 三个证据可以支持关于磷的挥发是由于样品与耐火架子反应的结论。1) 纯的磷钇矿或稳定的锆石在空气中经 1760℃烧制，或磷钇矿在 6％氢气中经 1700℃ 烧制时均未见

磷的挥发。耐火架子与样品直接接触的部分有脱色现象。3) 样品机械地结合到耐火架子上，并由于热膨胀不一致而在熔炉冷却过程中断裂。

[0345] 尽管其与耐火架子相互作用，磷钇矿对锆石的稳定作用被证实发生于1800℃，其可能接近锆石类材料的最大稳定温度。通过X射线衍射，在所有含磷钇矿的锆石组合物中均可检测到锆石。升高烧结温度并不能显著加速相互扩散的速率。锆石具有肩峰，与图25所示的1750℃烧制的样品相似。围绕锆石和磷钇矿颗粒的扩散圈宽度增加，其尺寸大小足够用于EPMA测试。以EPMA分析锆石中含50m/o磷钇矿的样品K，以测量其溶解度极限。测量出的锆石中磷钇矿的最高浓度约为27m/o。在39m/o时锆石在磷钇矿的溶解度更高。

[0346] 实施例15

[0347] 制备锆石分解率较低的磷钇矿稳定的锆石

[0348] 以上述结果为起始点，可以确定在1600℃-1750℃的临界温度范围内，通过将升温速率从100℃/小时降至10℃/小时可以阻碍或防止与相互扩散过程相竞争的分解反应的进行。在上述条件下烧制的样品中，通过X射线衍射观察不到氧化锆或二氧化硅的存在。

[0349] 选用具有较小的平均粒径分布的批料，可以用于缩短扩散距离，降低不均-性。通常地，锆石颗粒中二级相的存在或组合物的不均一性被认为无损害作用，且不会阻碍稳定的锆石用作耐火材料。因此，尽管通常要求降低不均一性，但在本发明实施中这并没有必要。

[0350] 实施例16

[0351] 磷钇矿稳定的锆石的玻璃相容性

[0352] 采用气泡、梯度-条带和搅拌失透试验研究磷钇矿稳定的锆石与EAGLE 2000显示器玻璃的相容性，并与锆石的典型结果比较。采用上述实施例3、4和6中相同的步骤。

[0353] 选取样品I组合物用于测试。通过将耐火材料粉末单轴压制成直径为2.5英寸，厚为0.25英寸的块料，并在1750℃烧制4小时，以制得气泡试验试样。样品I在1600℃测试96小时，结果表明其气泡数略高于纯的锆石。图28A为透过玻璃观察受试样品的照片。观察结果与纯的锆石和磷钇矿样品（见上面的实施例3）的测试结果一致。单独的磷钇矿含有较高的气泡数。稳定的锆石中存在的磷钇矿被认为是本试验中额外气泡的来源。

[0354] 条带梯度测试的样品是长约为3.5英寸、横截面积为0.25平方英寸的单轴压制的棒条。样品条头尾堆积，总长度为10英寸。与气泡样品一样，样品条在1750℃烧制4小时。梯度条带试验结果表明，第一次可以在玻璃熔浆中检测到晶体的温度是1090℃。该晶体被认为是莫来石或磷酸钇。这对于SG锆石对照材料是一个改良，在SG锆石对照材料中方英石晶体在1150℃以下形成而莫来石晶体在1130℃以下形成。

[0355] 在橡胶模具中，以18,000psi进行冷等压压制，再经1750℃烧制4小时，得到样品I的坯段。从中钻出一个长6英寸、直径1/2英寸的小棒。如上所述，搅拌失透试验通常用来模拟真实的玻璃流动情形，其结果表明，稳定的锆石与EAGLE 2000的玻璃相容性与纯的锆石相当。在搅拌失透实验中，稳定的锆石材料与纯的磷钇矿具有相似的行为（见上述实施例6）。

[0356] 实施例17

[0357] 磷钇矿稳定的锆石的蠕变测试

[0358] 测定了两种稳定的锆石，即样品I和样品K的蠕变率。在橡胶模具中以18,000psi

冷等压压制过-325目筛的粉末，并在1750℃烧制4小时，制得坯段，随后将其加工成大小为3×5×150毫米的蠕变试样。蠕变测试在三点弯曲状态下进行，温度为1180±5℃，施加的压力为1000psi。不同批的等压压制的SG锆石对照材料被用作对照。

[0359] 含15m/o和50m/o磷钇矿的稳定的锆石的固有蠕变率分别为5.2×10^{-6}和1.1×10^{-6}/小时。表12列出了蠕变率。含15m/o磷钇矿稳定的锆石的蠕变率与大多数锆石批次接近，但略有升高。样品K（含50m/o磷钇矿的锆石）的蠕变率甚至低于最好的锆石批次。样品I和样品K中稳定的锆石均通过锆石和磷钇矿反应而得。存在不同数量的不完全相互扩散和不需要的反应产物，其为锆石在1750℃的竞争性分解中产生。尽管如此，稳定的锆石混合物的蠕变率与SG锆石对照材料不相上下，或更为优越。

[0360] 另外的磷钇矿稳定的锆石类材料可以由锆石、Y_2O_3和P_2O_5批料制得。通过选择原料的数量，使最终的耐火材料中含32m/o的磷钇矿。然而，由于降低了Y_2O_3的数量，从而使整个组合物中Y_2O_3含量不足2质量%。该材料中粉末的制备方法同上述样品I材料中粉末的制备方法。然而，以6,000psi和12,000psi进行冷等压压制，代替18,000psi，以制得坯段，用于加工蠕变测试样品。坯段在1750℃烧制4小时。应注意的是，相比样品I，这些样品在更高温度烧制（尤其是指高于锆石的烧结温度）而在更低的压力下压制。选择更高的烧制温度是为弥补等压压制压力的降低。

[0361] 蠕变测试选用3×5×150毫米大小的蠕变试样，测试条件与几何排列（三点测试）同上述条件。压制压力为6,000psi和12,000psi时，测得的蠕变率分别为$4.26x10^{-7}$/小时和$4.01x10^{-7}$/小时。相比表12列出的最好的SG锆石对照材料批次，其蠕变率增加了4倍。

[0362] 试样的孔隙度为15%。预计通过控制粒径分布以优化粒子包装，可以得到较低的孔隙度与更低的蠕变率。

[0363] 上述实施例表明，磷钇矿溶解在锆石中以后，可以使锆石的分解温度至少上升150℃。由于磷钇矿在锆石中的溶解度有限，因此其最大分解温度亦有限。上述实施例同时表明，当磷钇矿存在时，氧化锆与二氧化硅的反应可以发生，且随着温度从其通常报道的分解温度即1650℃上升到1760℃，反应继续进行。X射线衍射(XRD)和电子微探针分析(EPMA)明确表明当其经磷钇矿稳定后，锆石可以在至少1800℃时保持稳定。

[0364] 锆石对热分解的稳定性可以提高其耐火性。最普通地，稳定的锆石可以用作高温环境或苛刻的化学环境中的专业耐火材料，其中纯的锆石通常无法使用。例如，如上所述，稳定的锆石可以显著改善用于熔融拉制的异形管的性能，其为平板显示器玻璃的生产过程中的重要组成部件。

[0365] 同样采用气泡试验、条带梯度试验和搅拌失透试验，研究其与EAGLE 2000显示器玻璃的相容性。结果表明，相比市售的锆石，溶解的磷钇矿不会显著引起额外的瑕疵，因此不太可能对玻璃质量造成负面的影响。稳定的锆石的蠕变率接近或优于市售的等压压制的锆石。

[0366] 市售锆石中的杂质会降低其分解温度，并降低其烧结温度至低于1600℃。因此通过冷等压压制得到的高的生坯密度对于在相对较低的烧结温度下获得良好终密度的样品是必须的。但冷等压设备的成本将最终限制异形管的宽度和横截面积，从而限制其提供更宽显示器玻璃的能力。提高稳定的锆石的分解温度可以通过促进合成、烧结和增稠来解决该问题。

[0367] 例如，可以将简单的成型技术如粉浆涂塑技术，应用于稳定的锆石，而保持其密度大于 4.0g/cm^3。颗粒大小可以部分调节蠕变率。对于相同的材料，一般来说随着颗粒大小的增加，蠕变率降低。见 Kingery，Bowen，and Uhlman，Introduction to Ceramics（陶瓷入门），第二版，John Wiley and Sons，739-745 页，1976。因此，通过优化处理步骤，可以得到比市售锆石的蠕变率更低的磷钇矿稳定的锆石。

[0368] 上述的实施例 11-17 为本发明优选的实施例，更具体地，为利用 YPO_4 稳定锆石的实施例。YPO_4 和锆石所表现出的优点并不仅局限于这些材料，而适用于本文揭示和要求的其它磷钇矿稳定的锆石类材料。相同地，与较高的分解温度和较低的蠕变率相关的优点也适用于本发明中的钒酸盐稳定的锆石类材料。

[0369] 尽管对本发明的具体实施例进行了描述和阐述，但应当理解的是，根据前面的描述，对上述实施例的多种修饰，只要其不背离本发明的范围和精神，均可为本领域中的普通技术人员所接纳。

[0370] 表 1

[0371] 由硝酸钇六水合物和磷酸溶液反应所得的各种 YPO_4 样品的组成和混合情况，及其经 1750℃烧制 4 小时后 XRD 检测到的相

[0372]

批样	混合	目标组分	1750℃后的相
1	H_3PO_4 加入到 $Y(NO_3)_3$	YPO_4	磷钇矿
2	$Y(NO_3)_3$ 加入到 H_3PO_4	YPO_4	磷钇矿
3	$Y(NO_3)_3$ 加入到 H_3PO_4	$Y_{1.05}PO_{4.075}$	磷钇矿和 Y_2O_3
4	$Y(NO_3)_3$ 加入到 H_3PO_4	$YP_{1.05}O_{4.125}$	磷钇矿

[0373] 表 2

[0374] 静态失透试验中的温度梯度

[0375]

Ch 5	Ch 4.5	Ch 4	Ch 3.5	Ch 3	Ch 2.5	Ch 2	Ch 1.5	Ch 1
1469	1457.5	1446	1387	1328	1231	1134	1025.5	917
				异形管范围				

[0376] 表 3

[0377] 静态失透试验中不同温度时的气泡数和气泡尺寸以及对玻璃 - 磷酸钇界面的注解

[0378]

通道	温度	气泡数	大小	放大倍数	评价
5	1469	3	107μm	125X	零星图案
4.75	1463.25	6	40-615μm	125X	零星图案
4.5	1457.5	12	50-125μm	125X	零星图案
4.25	1451.75	13	20μm	125X	零星图案
4	1446				样品瑕疵
3.75	1416.5	40	40μm	125X	玻璃中的条纹-距界面 30μm
3.5	1387	30	30μm	125X	玻璃中的条纹-距界面 30μm
3.25	1357.5	7	110μm	125X	玻璃中 40μm 大小的气泡条纹-距界面 70μm
3	1328	15	40μm	125X	零星图案
2.75	1279.5	11	50μm	125X	零星图案
2.5	1231	5	20-90μm	125X	零星图案
2.25	1182.5	22	20-100μm	125X	零星图案
2	1134	37	60μm	125X	零星图案
1.75	1079.75	38	10-115μm	125X	零星图案
1.5	1025.5	50	10-115μm	125X	零星图案

[0379] 表 4

[0380] 磷钇矿与普通氧化物的可能反应以及在特定温度下反应后经 XRD 测得的产物

[0381]

氧化物	可能的反应	温度(°C)	主要相	次要相
Na_2O	$3/2Na_2O + YPO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 1/2Y_2O_3$	1400	Y_2O_3, Na_3PO_4	-
CaO	$3CaO+2YPO_4 \rightarrow Ca_3P_2O_8 + Y_2O_3$	1400	Y_2O_3,$Ca_{10}P_6O_{25}$	$Ca_3P_2O_8$
MgO	$3MgO + 2YPO_4 \rightarrow Mg_3P_2O_8 + Y_2O_3$	1500	YPO_4,MgO	-
B_2O_3	$B_2O_3 + 2\ YPO_4 \rightarrow 2BPO_4 + Y_2O_3$	1400	YPO_4	YBO_3(3%)
Al_2O_3	$Al_2O_3 + YPO_4 \rightarrow YAlO_3 + AlPO_4$	1500	YPO_4, Al_2O_3	$YAlO_3$
SiO_2	$SiO_2 + 2YPO_4 \rightarrow Y_2SiO_5 + P_2O_5$	1500	YPO_4, SiO_2-	
TiO_2	$2TiO_2 + 2\ YPO_4 \rightarrow Y_2Ti_2O_7 + P_2O_5$	1500	YPO_4, TiO_2	$Y_2Ti_2O_7$
ZrO_2	$ZrO_2 + YPO_4 \rightarrow ZrP_2O_7 + Y_2O_3$	1500	YPO_4, $mZrO_2$	YSZ
Nb_2O_5	$Nb_2O_5 + 2YPO_4 \rightarrow Y_2O_3 + 2NbPO_5$	1400	YPO_4, Nb_2O_5	$YNbO_4$

[0382] 表 5

[0383] 蠕变率、弹性模量、热膨胀和断裂模数测定中所用的磷酸钇组合物的样品组成与反应温度

[0384]

样品	反应物重量 (g)		反应温度 (°C)	用途
	Y_2O_3	P_2O_5		
A	1228.17	779.8	1200	弹性模量
B	1228.17	772.0	1200	蠕变, MOR
C	1228.17	779.8	1475	蠕变
D	1228.17	772.0	1475	蠕变, CTE

[0385] 表 6

[0386] 比较磷酸钇组合物与锆石异形管材料的蠕变率

[0387]

测量批次 #	样品	温度 (°C)	蠕变率 ($\times 10^6$ in/小时)	规格化成锆石的改进
1	D	1183	21.2	14.7
1	C	1186	130	2.39
1	锆石	1181	311	1.00
2	D	1184	16.0	16.0
2	C	1186	144	1.78
2	锆石	1187	256	1.00

[0388] 表 7

[0389] 比较磷钇矿（样品 B）和低蠕变锆石的蠕变率与温度的关系，其中样品 B 采用两个不同的测试压力

[0390]

	温度 (°C)	微应变 (/小时)
样品 B 1000 psi	1187 1250 1320 1390	0.038 0.46 0.94 7.03
低蠕变 锆石 1000 psi	1183 1250	1.57 45.2
样品 B 250 psi	1320 1390	0.45 3.27
低蠕变 锆石 250 psi	1182	0.42

[0391] 表 8

[0392] 磷钇矿和锆石的热机械性质

[0393]

性质	磷钇矿	锆石
晶格参数，a (nm) c (nm)	6.904 6.035	6.605 5.979
密度，ρ (g/cm^3)	4.246	4.669
热膨胀，α_a(ppm/K) α_c (ppm/K) 平均值	5.4 6.0 5.6	3.2 5.4 4.1
弹性模量，E (Mpsi) 25 °C 1200 °C	 23.7 20.5	 28.8 25.7
泊松率，v	0.248	0.266
断裂模数，σ_f (kpsi) 25 °C 1200 °C	 15.1 17.9	 21.5 15.0
热冲击耐性，(°C)	130	160
熔化/分解，Tm (°C)	2150	1650

[0394] *根据 E. C. Subarao 等人的 J. Am. Ceram. Soc.，73[5]1246-52，1990. 得到热膨胀数值

[0395] 表 9

[0396] 用于锆石 - 磷钇矿假二元系统建模的公式 1 所定义的 FACTSAGE 中的二元剩余电势模型参数。公式 1 中所有的系数，除了 A，均设置为 0。

[0397]

主要相 (m)	溶解的成分 (n)	A	i	j
锆石	磷钇矿	18000	0	1
磷钇矿	锆石	18000	0	1
氧化锆	氧化钇	10000	0	1
氧化钇	氧化锆	40000	0	1

[0398] 表 10

[0399] 稳定的锆石样品中的相所对应的峰的体积分散系数。注意斜锆石为单斜晶氧化锆的矿物学名。

[0400]

相	结构	峰 (hkl)	d- 间距	体积强度
方英石	P41212	101	4.039	58.20
斜锆石	P21/c	-111	3.162	89.10
立方晶氧化锆	Fm3m	111	2.930	114.79
锆石	I41/amd	200	3.302	57.52
磷钇矿	I41/amd	200	3.443	54.46

[0401] 表 11

[0402] 通过相互扩散所得的稳定的锆石的组成

[0403]

样品	锆石中磷钇矿的摩尔百分比
H	10
I	15
J	25
K	50
L	75

[0404] 表 12

[0405] 两种稳定的锆石的固有蠕变率 - 与六批 SG 对照材料作对比

[0406]

材料	微应变 (/ 小时)
锆石	4.26
锆石	4.28
锆石	4.83
锆石	1.70
锆石	2.19
锆石	2.11
样品 I(15m/o 磷钇矿)	5.12
样品 K(50m/o 磷钇矿)	1.11

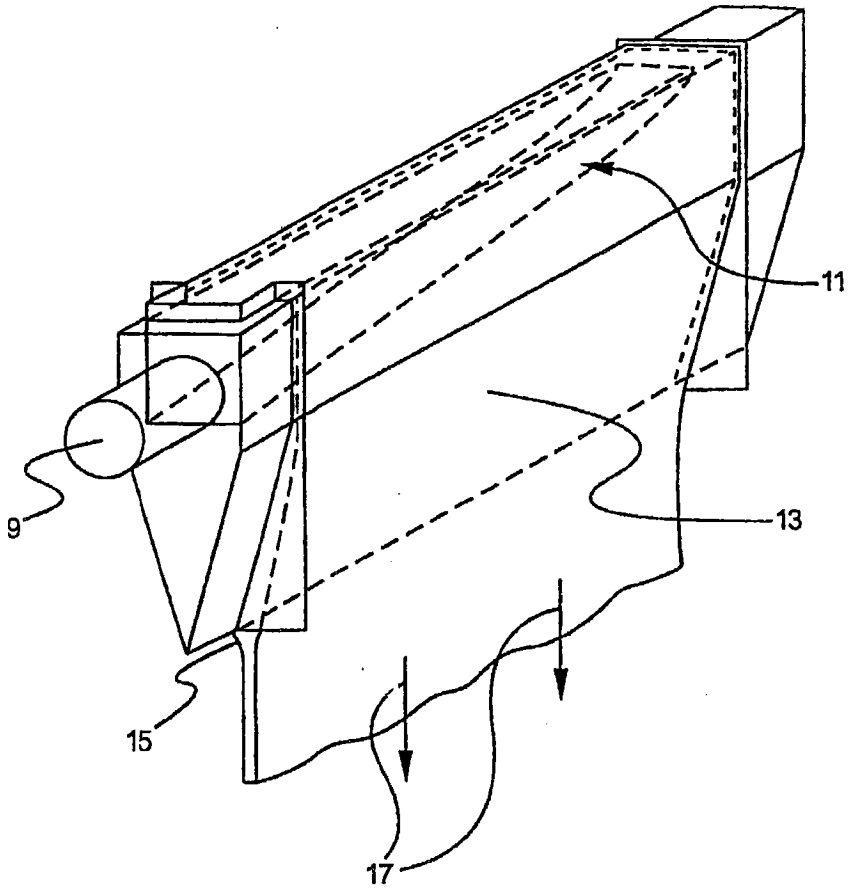

11
9
13
15
17

图 1

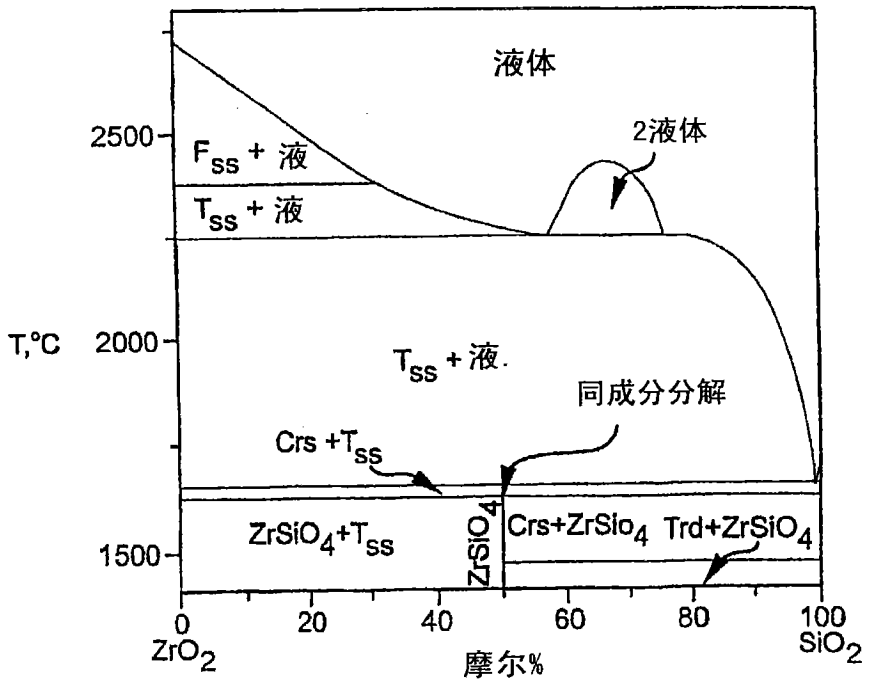

液体
2500
F_{ss} + 液
2液体
T_{ss} + 液
T,°C
2000
T_{ss} + 液.
同成分分解
Crs +T_{ss}
$ZrSiO_4$+T_{ss}
$ZrSiO_4$
Crs+$ZrSio_4$
Trd+$ZrSiO_4$
1500
0
20
40
60
80
100
ZrO_2
SiO_2
摩尔%

图 2

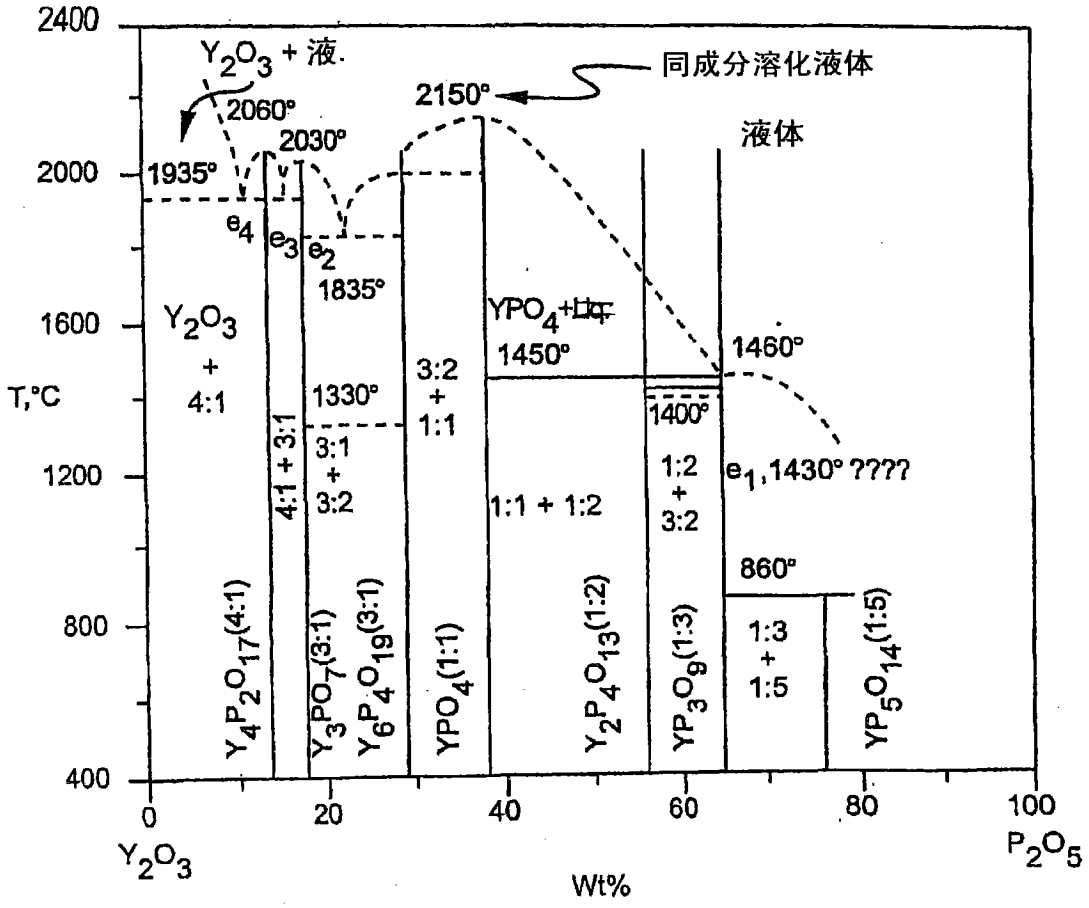

2400
2000
1600
1200
800
400
T,°C
0
20
40
60
80
100
Wt%
Y_2O_3
P_2O_5
Y_2O_3 + 液.
2060°
2030°
1935°
2150°
同成分溶化液体
液体
e_4
e_3
e_2
1835°
Y_2O_3
+
4:1
1330°
3:1
+
3:2
4:1 + 3:1
3:2
+
1:1
YPO_4+L
1450°
1460°
1400°
1:2
+
3:2
e_1,1430° ????
1:1 + 1:2
860°
1:3
+
1:5
$Y_4P_2O_{17}$(4:1)
Y_3PO_7(3:1)
$Y_6P_4O_{19}$(3:1)
YPO_4(1:1)
$Y_2P_4O_{13}$(1:2)
YP_3O_9(1:3)
YP_5O_{14}(1:5)

图 3

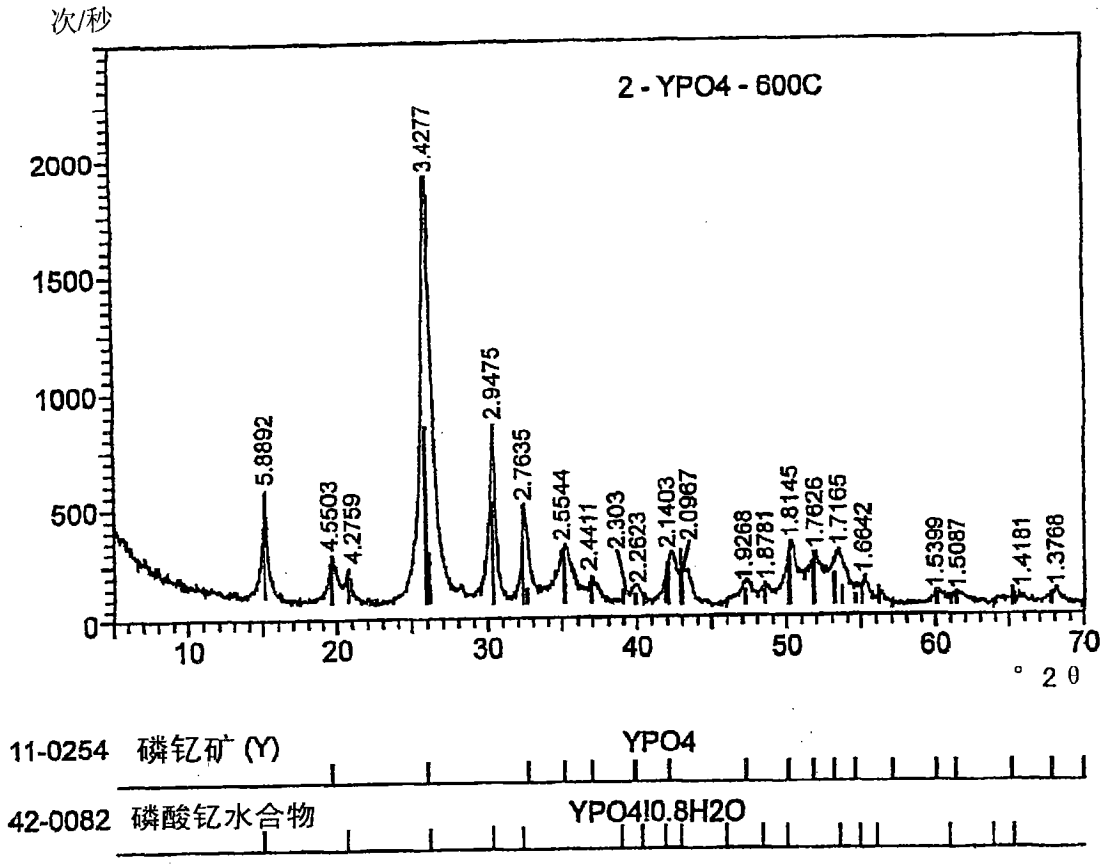

次/秒
2 - YPO4 - 600C
2000
1500
1000
500
0
3.4277
2.9475
5.8892
2.7635
4.5503
4.2759
2.5544
2.4411
2.303
2.2623
2.1403
2.0967
1.9268
1.8781
1.8145
1.7626
1.7165
1.6642
1.5399
1.5087
1.4181
1.3768
10
20
30
40
50
60
70
° 2 θ
11-0254 磷钇矿 (Y)
YPO4
42-0082 磷酸钇水合物
YPO4!0.8H2O

图 4A

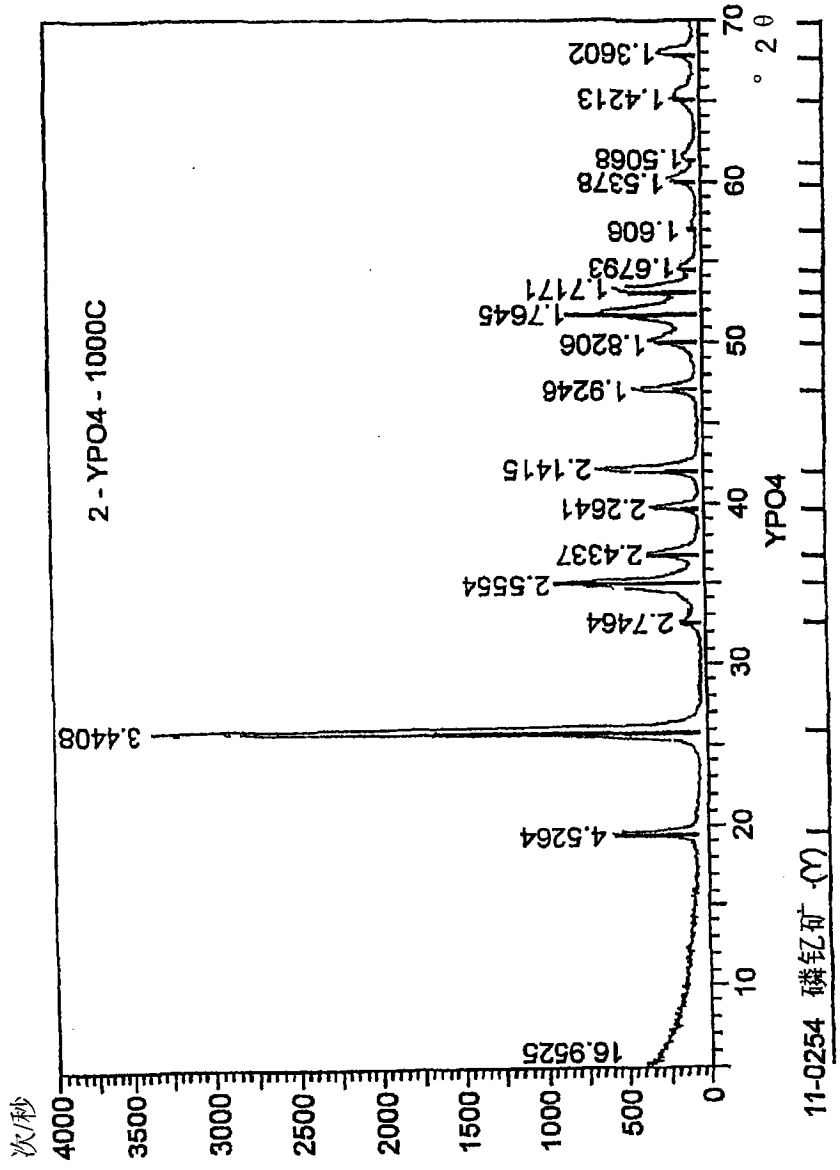

2 - YPO4 - 1000C
YPO4
11-0254 磷钇矿 - (Y)
次/秒
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
° 2 θ
16.9525
4.5264
3.4408
2.7464
2.5554
2.4337
2.2641
2.1415
1.9246
1.8206
1.7645
1.7171
1.6793
1.606
1.5378
1.5068
1.4213
1.3602

图 4B

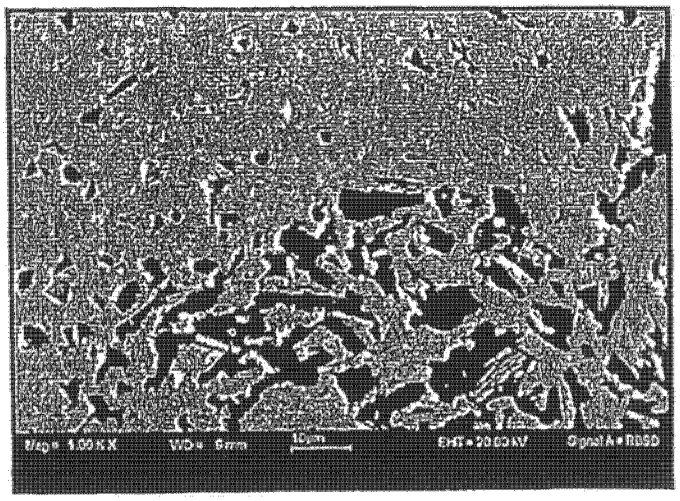


图 5A

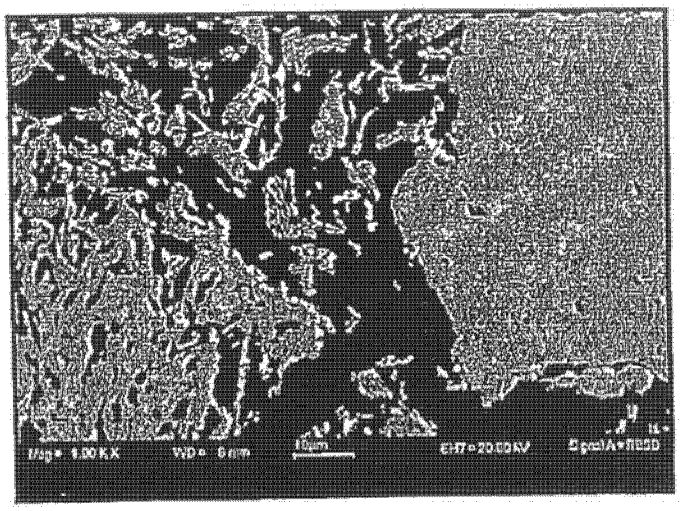


图 5B

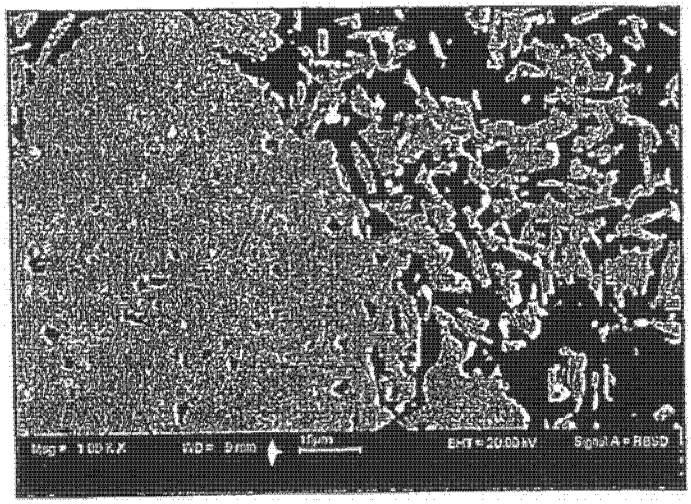

Mag = 100 K X
WD = 9mm
10μm
EHT = 20.00 kV
Spot A = 80SD

图 5C

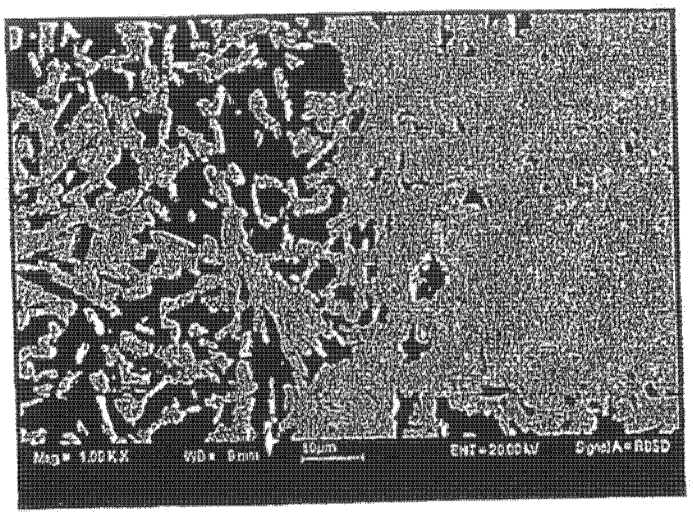

Mag = 100 K X
WD = 9mm
10μm
EHT = 20.00 kV
Spot A = 80SD

图 5D

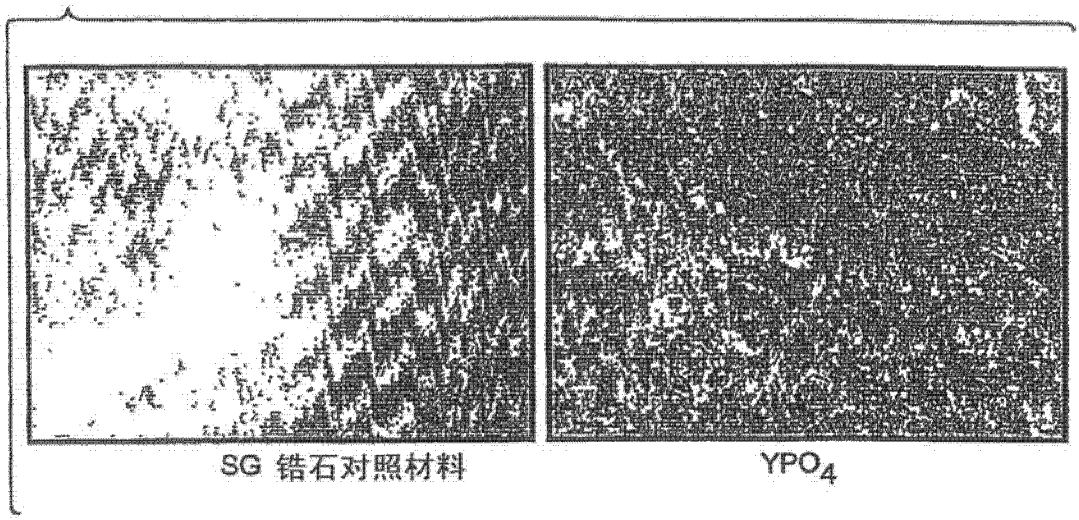

SG 锆石对照材料
YPO_4

图 6

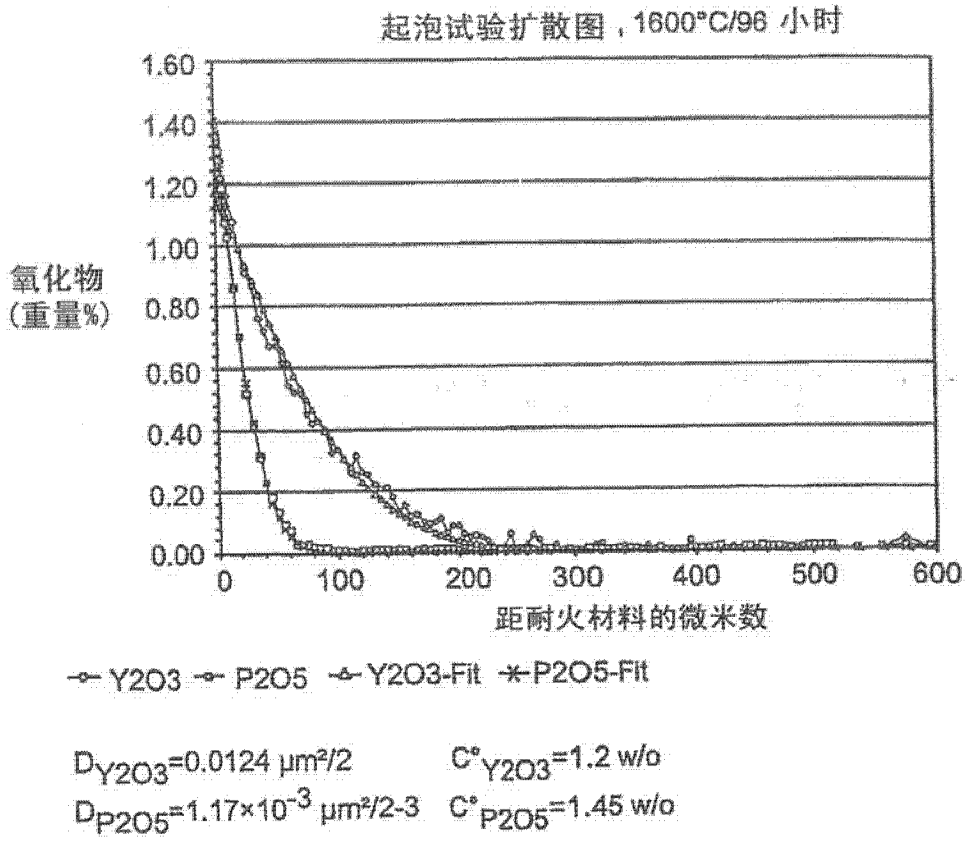

起泡试验扩散图，1600°C/96 小时
氧化物
(重量%)
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
0
100
200
300
400
500
600
距耐火材料的微米数
Y2O3 P2O5 Y2O3-Fit P2O5-Fit
D_{Y2O3}=0.0124 μm²/2
$C°_{Y2O3}$=1.2 w/o
D_{P2O5}=1.17×10⁻³ μm²/2-3
$C°_{P2O5}$=1.45 w/o

图 7

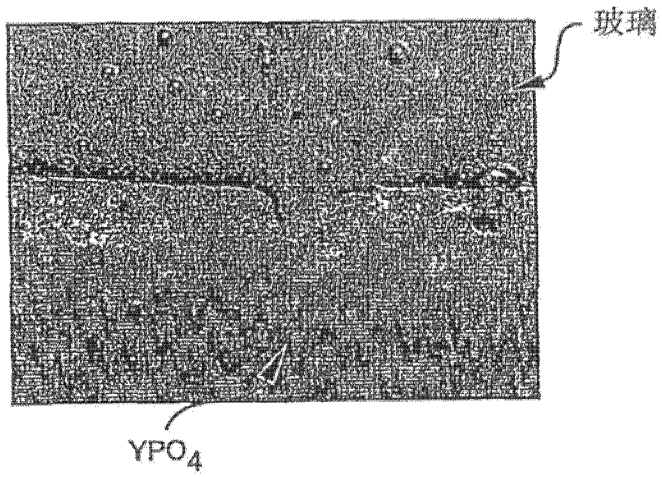


图 8

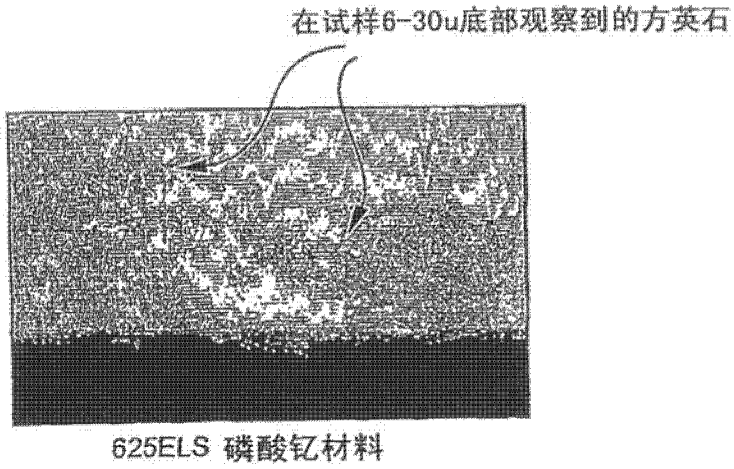


图 9A

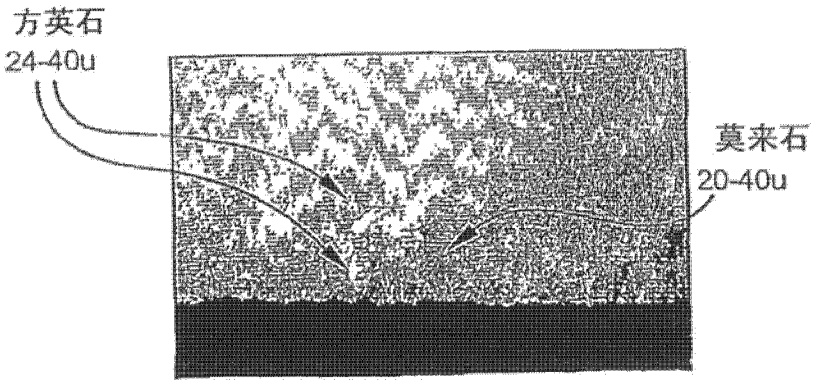


图 9B

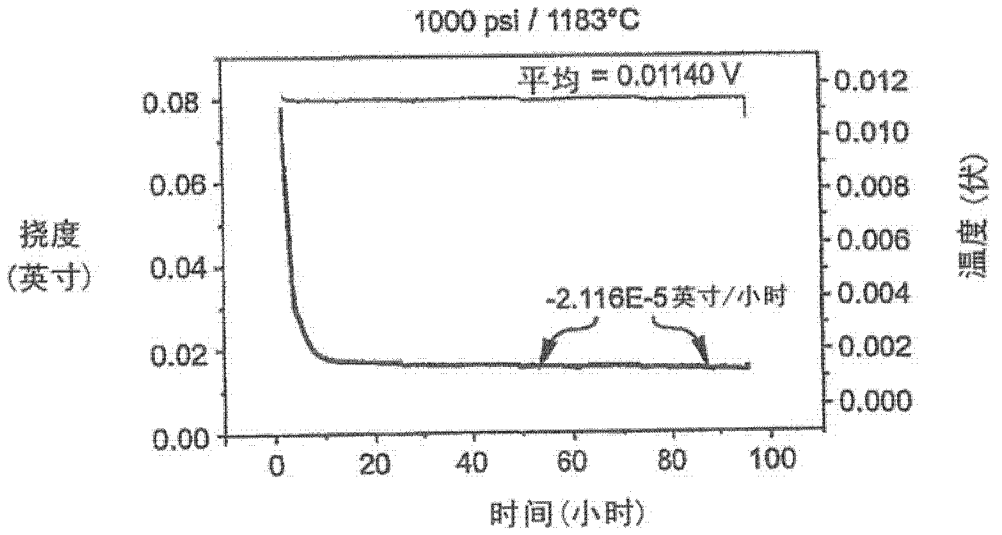

1000 psi / 1183°C
平均 = 0.01140 V
-2.116E-5英寸/小时
挠度 (英寸)
温度 (伏)
时间 (小时)
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
0
20
40
60
80
100

图 10

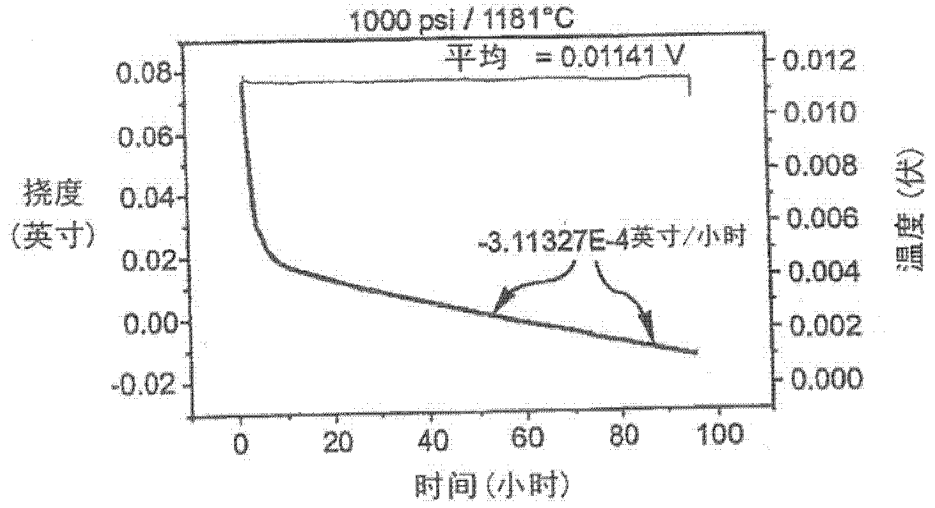

1000 psi / 1181°C
平均 = 0.01141 V
-3.11327E-4英寸/小时
挠度 (英寸)
温度 (伏)
时间 (小时)
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
0
20
40
60
80
100

图 11

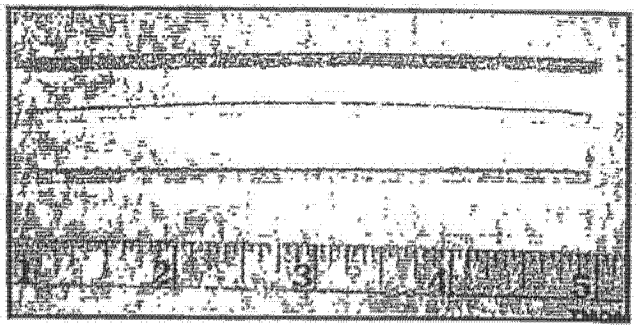


图 12

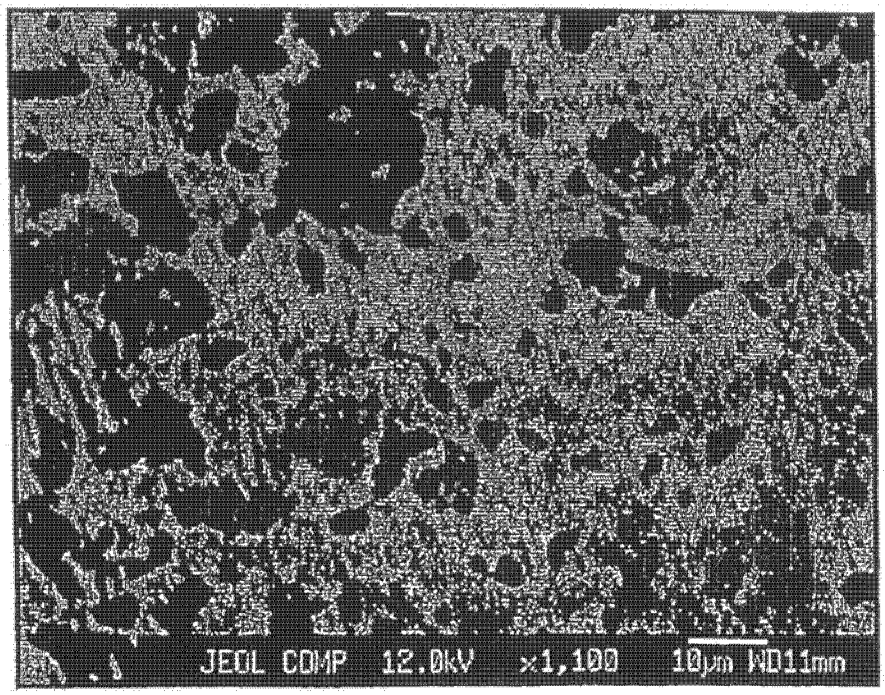

JEOL COMP 12.0kV ×1,100 10μm WD11mm

图 13

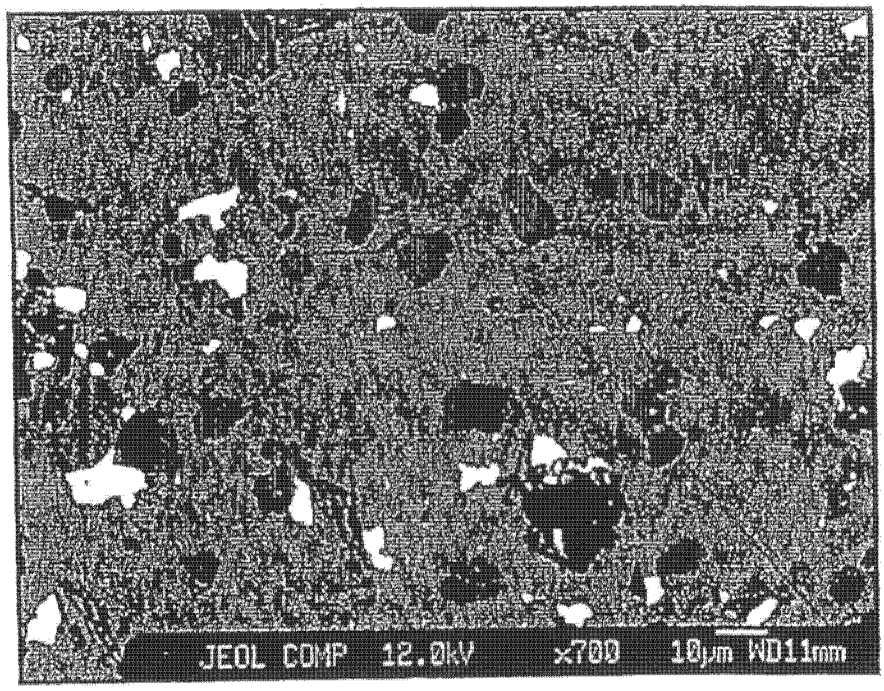

JEOL COMP 12.0kV ×700 10μm WD11mm

图 14

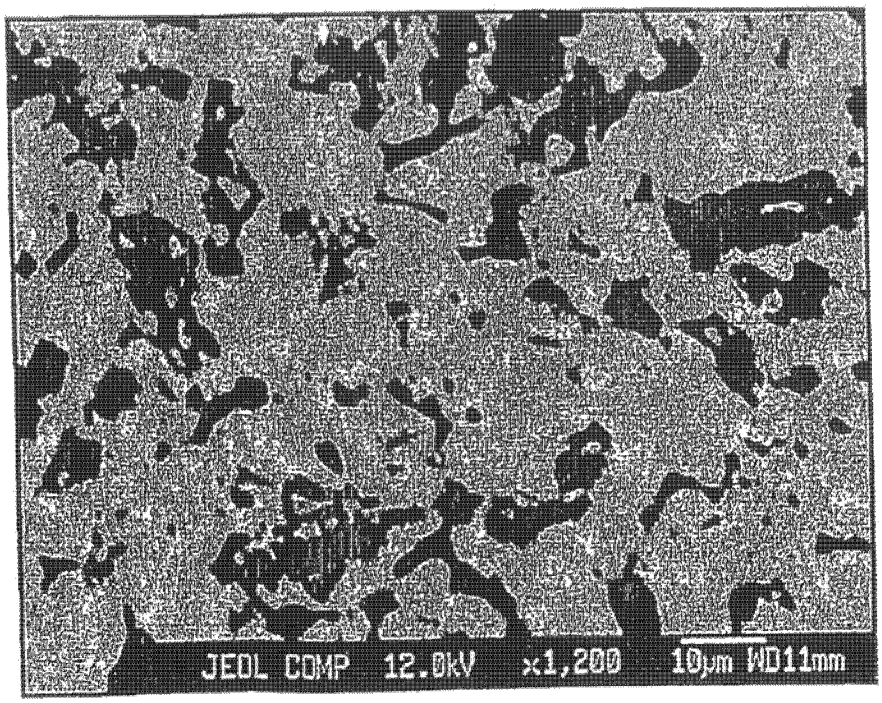

JEOL COMP 12.0kV x1,200 10μm WD11mm

图 15

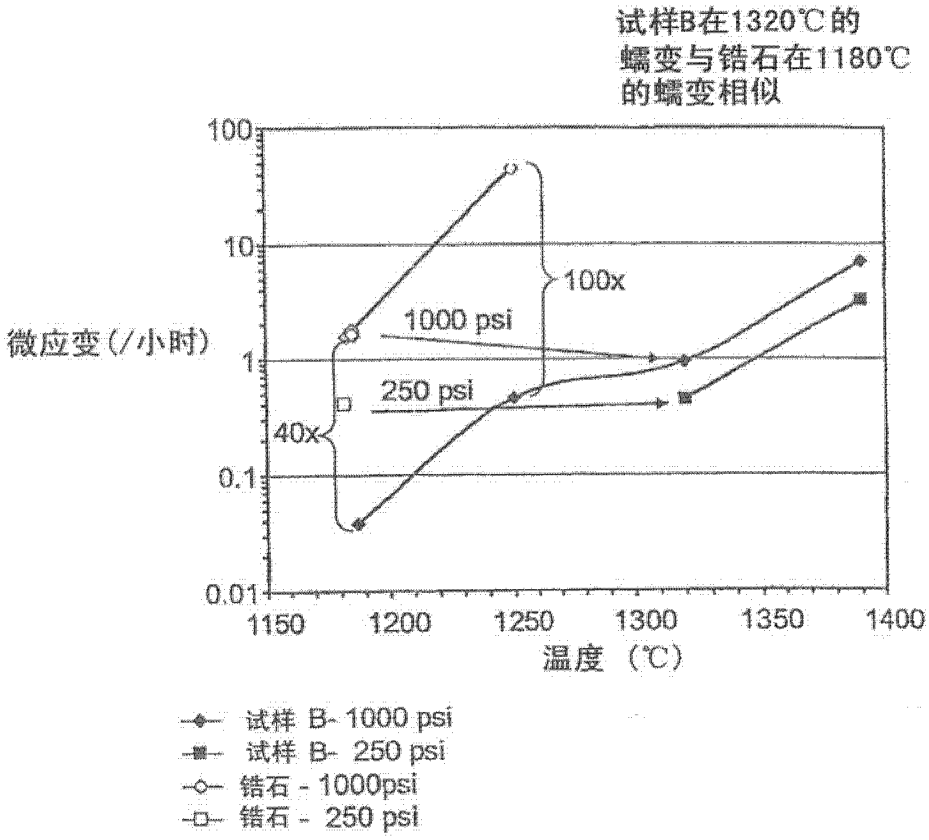

试样B在1320℃的
蠕变与锆石在1180℃
的蠕变相似
微应变(/小时)
100
10
1
0.1
0.01
1150
1200
1250
1300
1350
1400
温度 (℃)
100x
1000 psi
250 psi
40x
试样 B- 1000 psi
试样 B- 250 psi
锆石 - 1000psi
锆石 - 250 psi

图 16

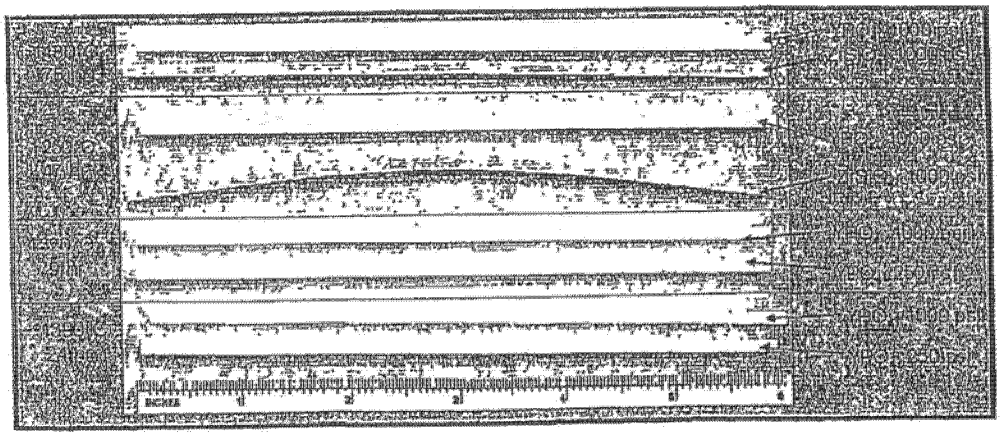


图 17

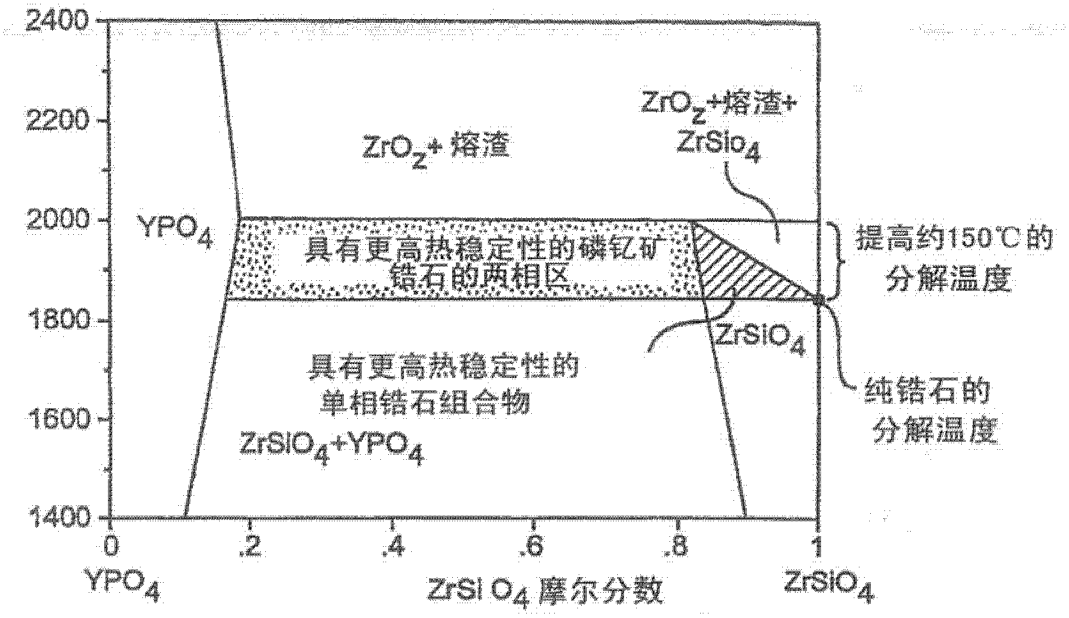

2400
2200
2000
1800
1600
1400
0
.2
.4
.6
.8
1
YPO4
ZrO2+ 熔渣
ZrO2+熔渣+
ZrSio4
具有更高热稳定性的磷钇矿
锆石的两相区
具有更高热稳定性的
单相锆石组合物
ZrSiO4+YPO4
ZrSiO4
提高约150℃的
分解温度
纯锆石的
分解温度
YPO4
ZrSi O4 摩尔分数
ZrSiO4

图 18

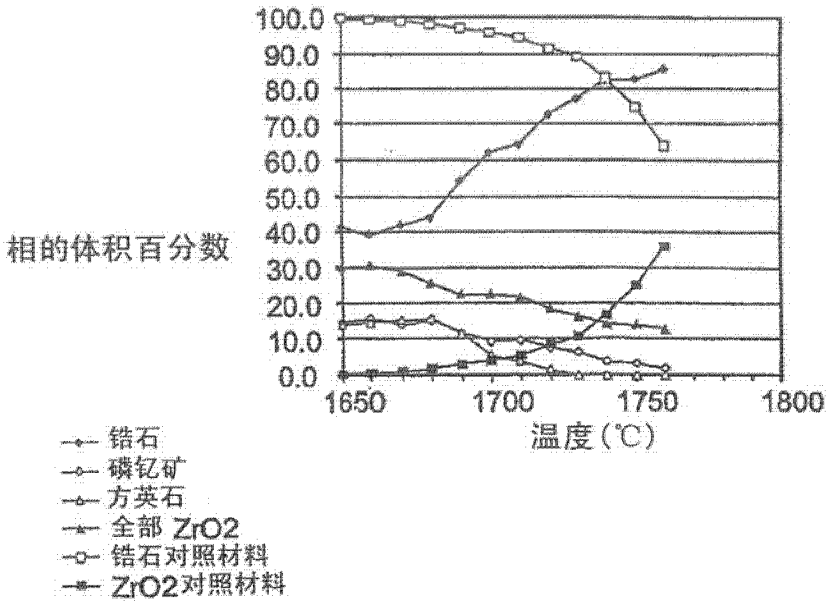

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
相的体积百分数
1650
1700
1750
1800
温度(℃)
锆石
磷钇矿
方英石
全部 ZrO2
锆石对照材料
ZrO2对照材料

图 19

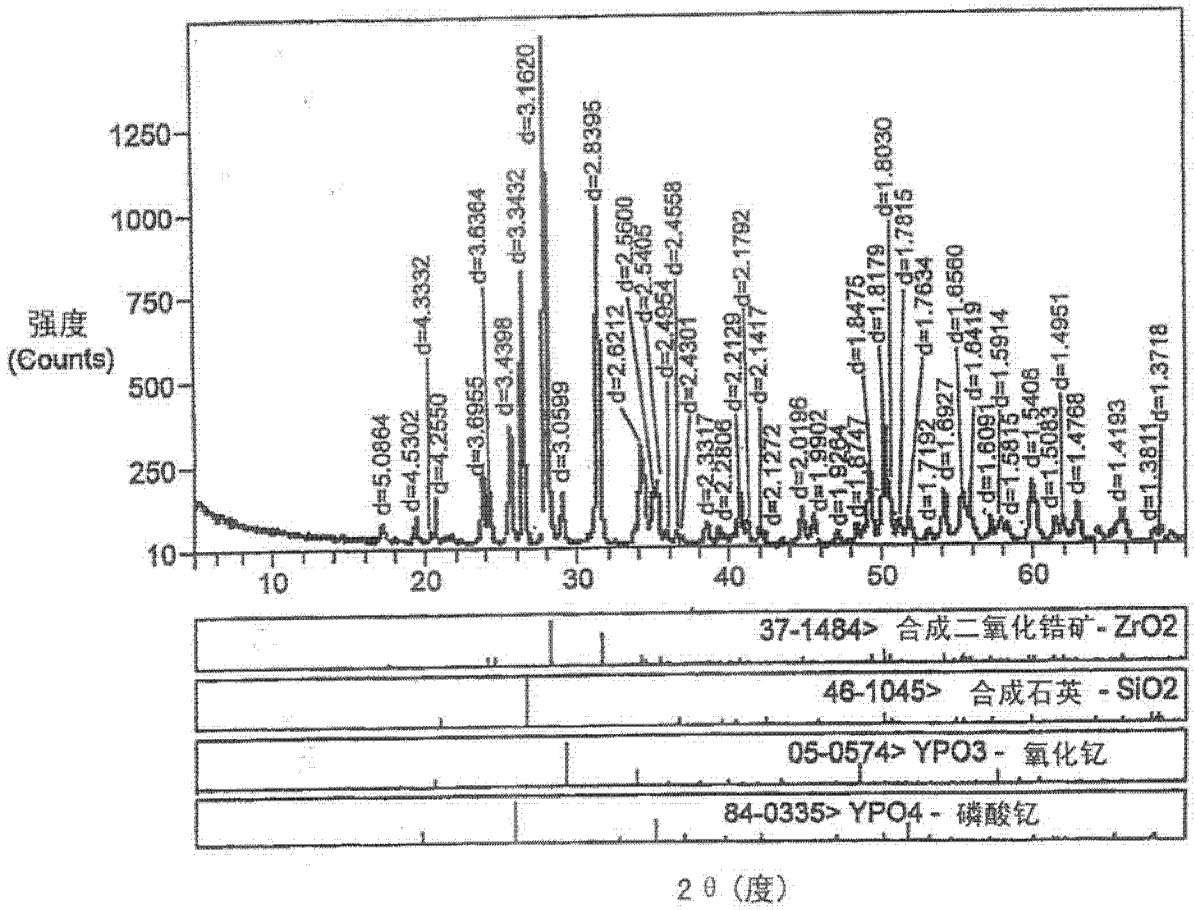

强度
(Counts)
1250
1000
750
500
250
10
10
20
30
40
50
60
d=5.0864
d=4.5302
d=4.2550
d=4.3332
d=3.6955
d=3.6364
d=3.4398
d=3.3432
d=3.1620
d=3.0599
d=2.8395
d=2.6212
d=2.5600
d=2.5405
d=2.4954
d=2.4658
d=2.4301
d=2.3317
d=2.2808
d=2.2129
d=2.1792
d=2.1417
d=2.1272
d=2.0186
d=1.9902
d=1.9264
d=1.8747
d=1.8475
d=1.8179
d=1.8030
d=1.7815
d=1.7634
d=1.7192
d=1.8927
d=1.8560
d=1.8419
d=1.6091
d=1.5914
d=1.5815
d=1.5406
d=1.5083
d=1.4951
d=1.4768
d=1.4193
d=1.3811
d=1.3718
37-1484> 合成二氧化锆矿 - ZrO2
46-1045> 合成石英 - SiO2
05-0574> YPO3 - 氧化钇
84-0335> YPO4 - 磷酸钇
2θ(度)

图 20A

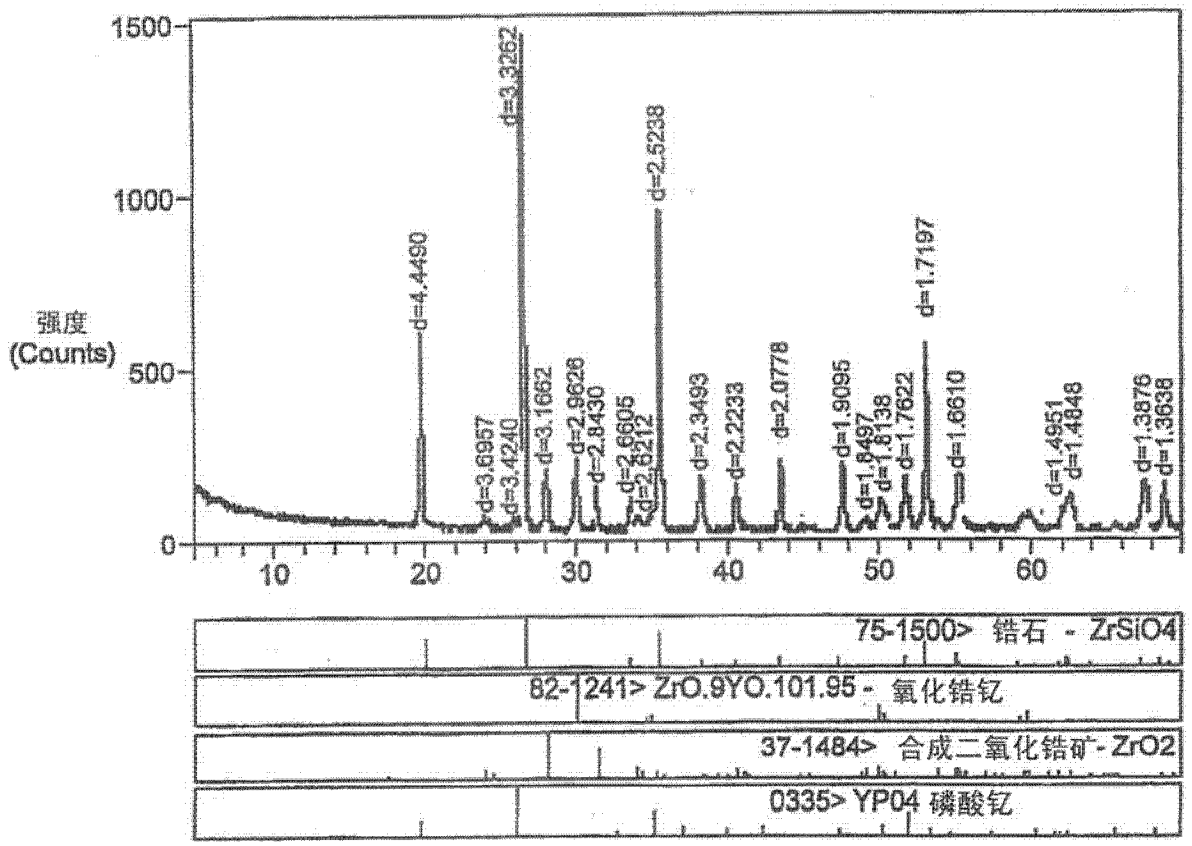

强度
(Counts)
1500
1000
500
0
d=4.4490
d=3.6957
d=3.4240
d=3.3262
d=3.1662
d=2.9628
d=2.8430
d=2.6605
d=2.6212
d=2.5238
d=2.3493
d=2.2233
d=2.0778
d=1.9095
d=1.8497
d=1.8138
d=1.7622
d=1.7197
d=1.6610
d=1.4951
d=1.4848
d=1.3876
d=1.3638
10
20
30
40
50
60
75-1500> 锆石 - ZrSiO4
82-1241> ZrO.9YO.101.95 - 氧化锆钇
37-1484> 合成二氧化锆矿 - ZrO2
0335> YP04 磷酸钇
2θ（度）

图 20B

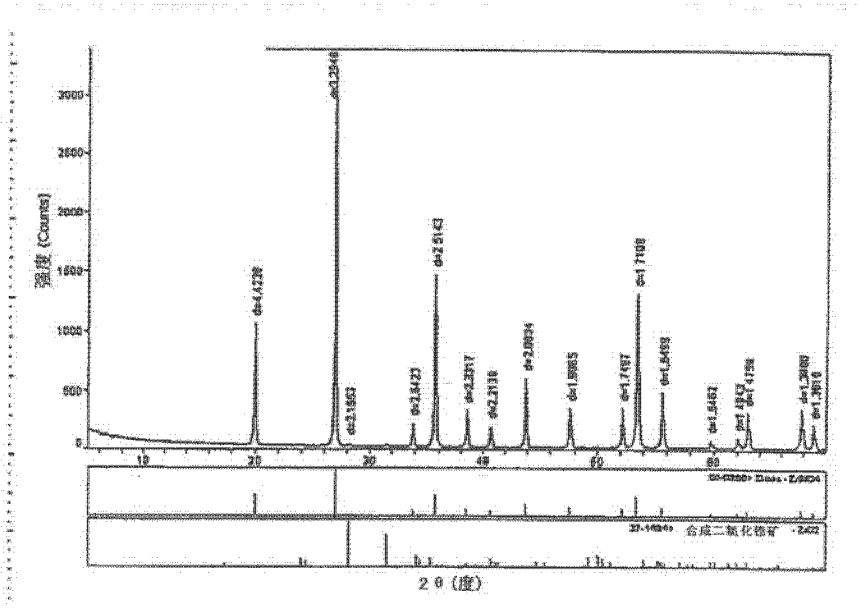

强度 (Counts)
2θ（度）

图 21A

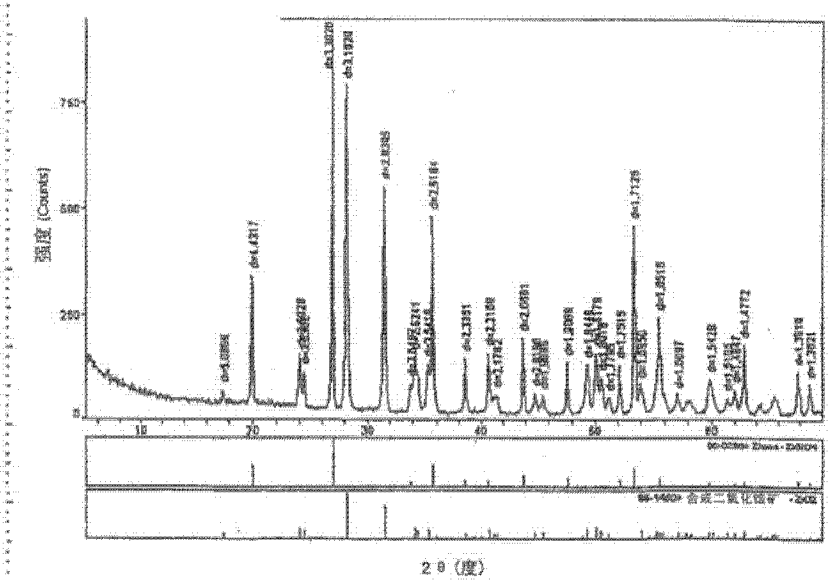

强度 (Counts)
2θ (度)

图 21B

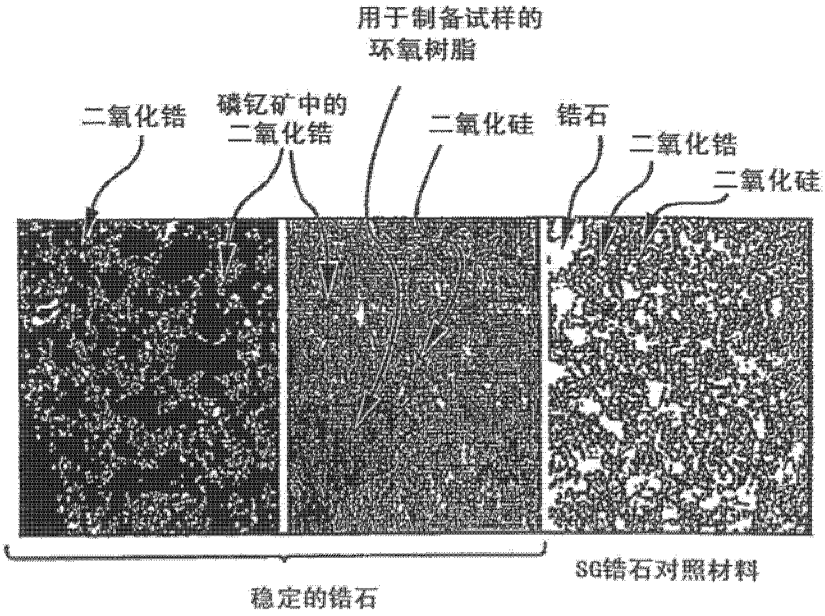

用于制备试样的
环氧树脂
二氧化锆
磷钇矿中的
二氧化锆
二氧化硅
锆石
二氧化锆
二氧化硅
稳定的锆石
SG锆石对照材料

图 22

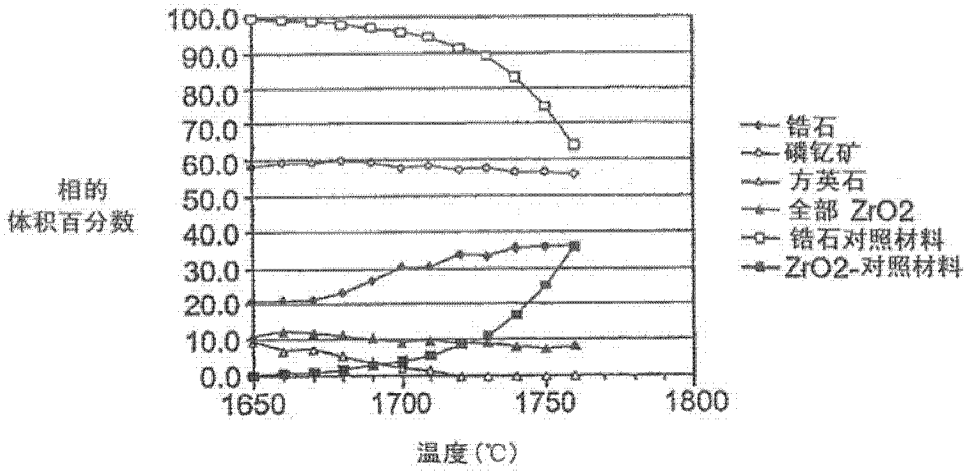

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
相的
体积百分数
1650
1700
1750
1800
温度(℃)
锆石
磷钇矿
方英石
全部 ZrO2
锆石对照材料
ZrO2-对照材料

图 23

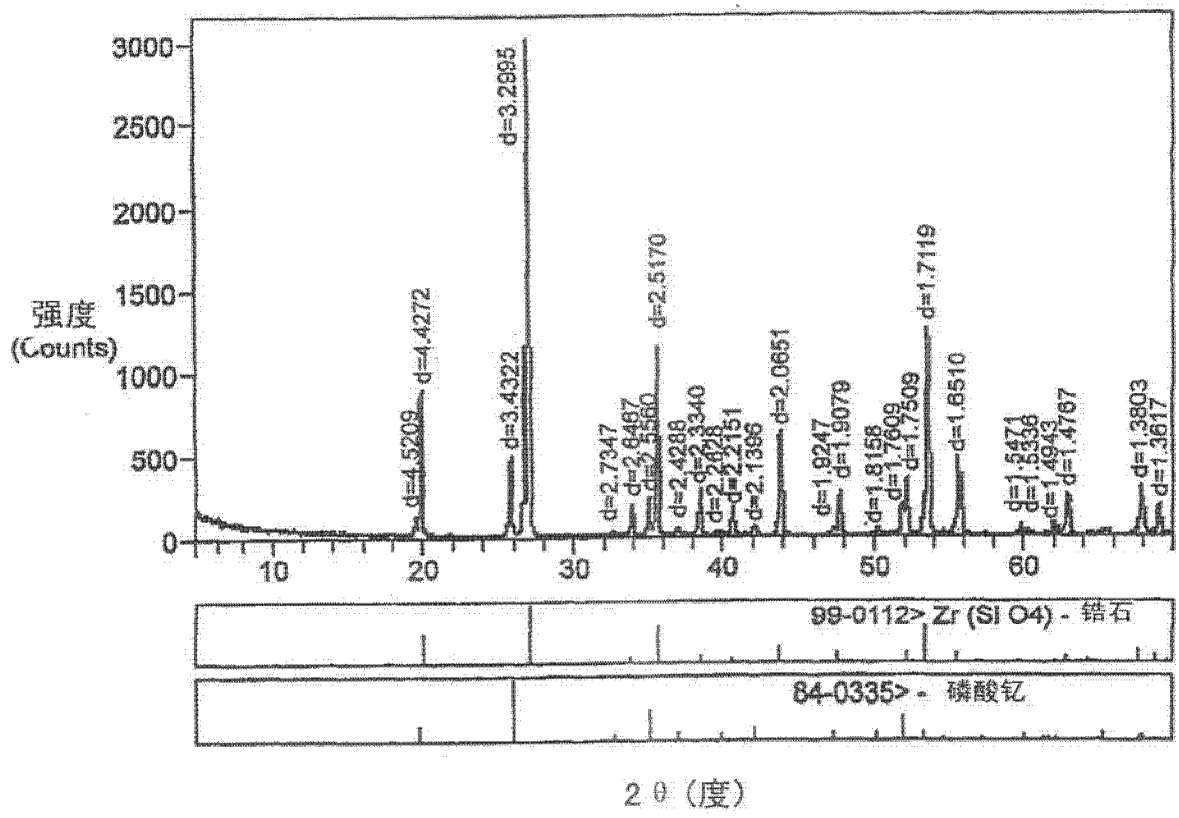

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度
(Counts)
d=4.5209
d=4.4272
d=3.4322
d=3.2995
d=2.7347
d=2.5170
d=2.4288
d=2.3340
d=2.2151
d=2.1396
d=2.0651
d=1.9247
d=1.9079
d=1.8158
d=1.7609
d=1.7509
d=1.7119
d=1.6510
d=1.5471
d=1.5336
d=1.4943
d=1.4787
d=1.3803
d=1.3617
10
20
30
40
50
60
99-0112> Zr (SI O4) - 锆石
84-0335> - 磷酸钇
2θ(度)

图 24

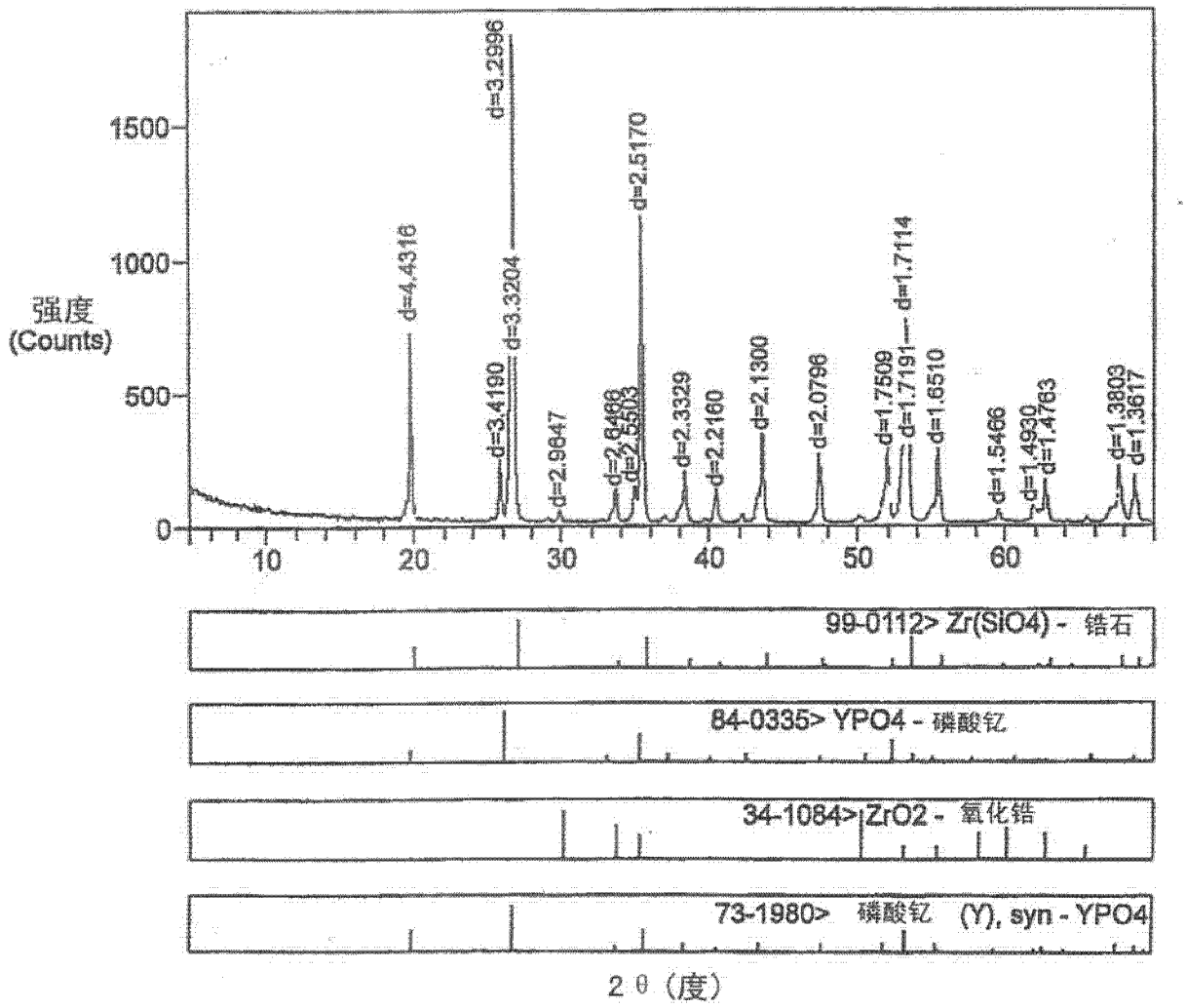

强度
(Counts)
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
d=4.4316
d=3.2996
d=3.4190
d=3.3204
d=2.9847
d=2.6488
d=2.5503
d=2.5170
d=2.3329
d=2.2160
d=2.1300
d=2.0796
d=1.7509
d=1.7191
d=1.7114
d=1.6510
d=1.5466
d=1.4930
d=1.4763
d=1.3803
d=1.3617
99-0112> Zr(SiO4) - 锆石
84-0335> YPO4 - 磷酸钇
34-1084> ZrO2 - 氧化锆
73-1980> 磷酸钇 (Y), syn - YPO4
2θ（度）

图 25

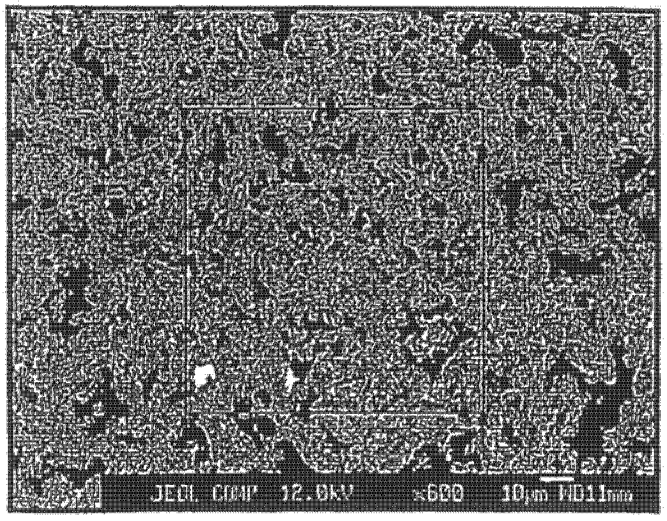

JEOL COMP 12.0kV x600 10μm WD11mm

图 26

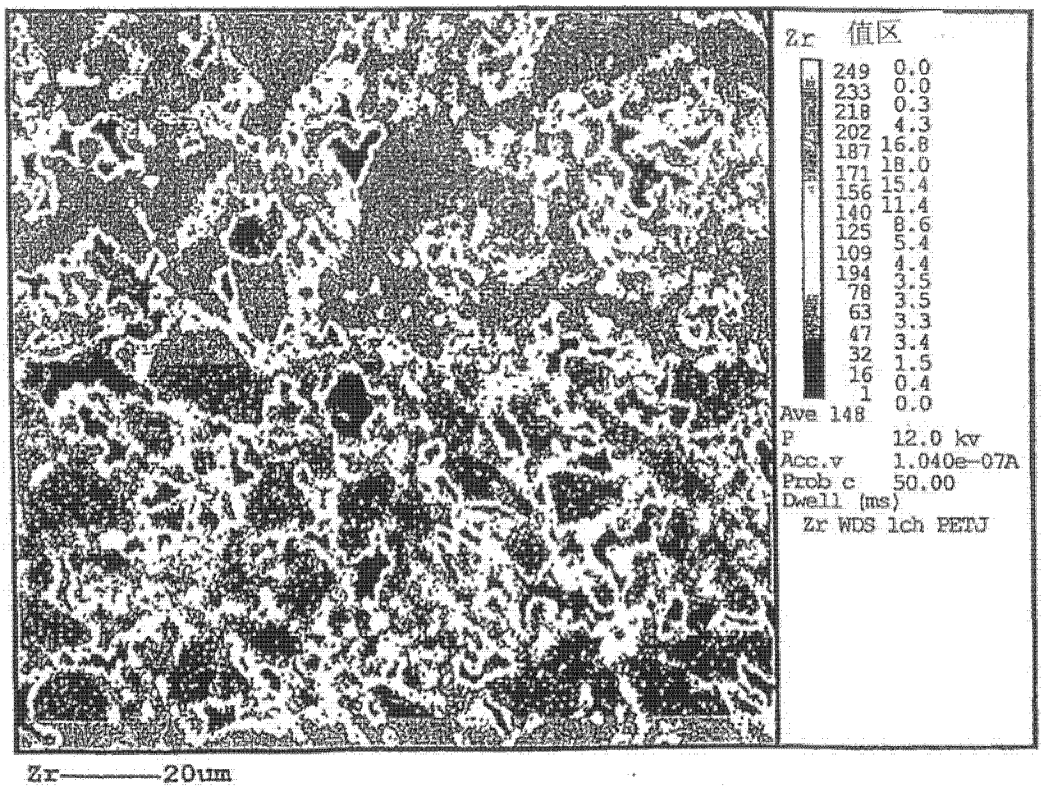

Zr 值区
249 0.0
233 0.0
218 0.3
202 4.3
187 16.8
171 18.0
156 15.4
140 11.4
125 8.6
109 5.4
194 4.4
78 3.5
63 3.5
47 3.3
32 3.4
16 1.5
1 0.4
Ave 148 0.0
P 12.0 kv
Acc.v 1.040e-07A
Prob c 50.00
Dwell (ms)
Zr WDS 1ch PETJ
Zr——20um

图 27A

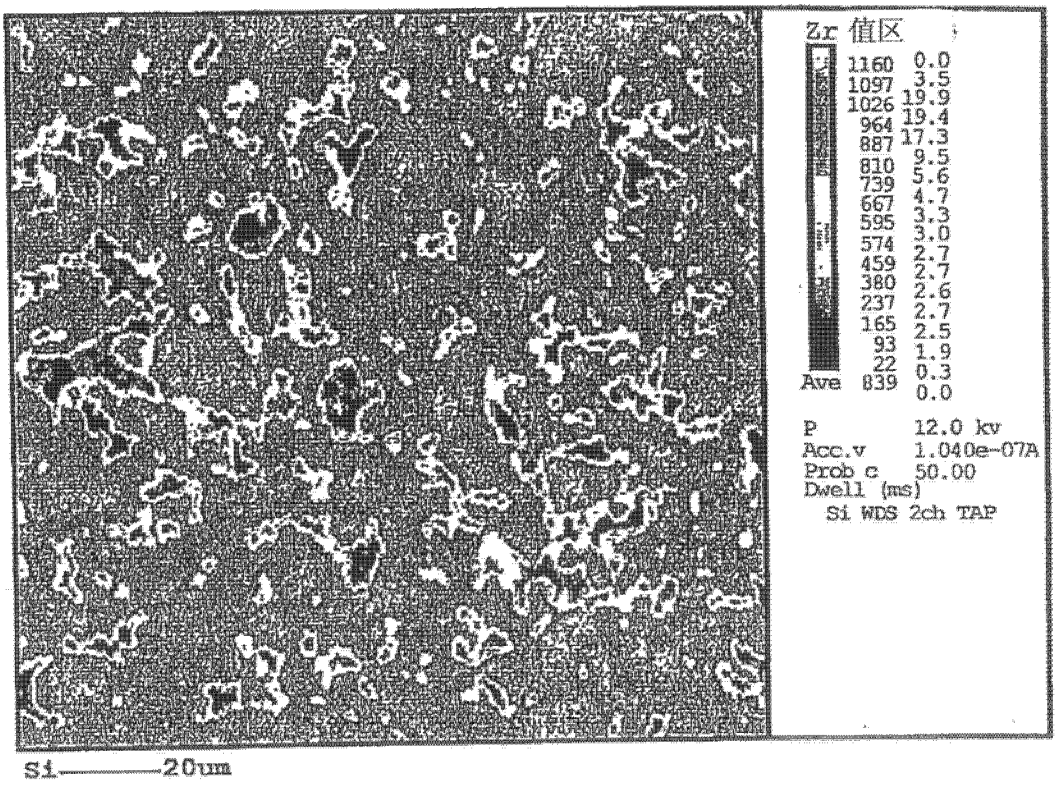

Zr 值区
1160 0.0
1097 3.5
1026 19.9
964 19.4
887 17.3
810 9.5
739 5.6
667 4.7
595 3.3
574 3.0
459 2.7
380 2.7
237 2.6
165 2.7
93 2.5
22 1.9
Ave 839 0.3
0.0
P 12.0 kv
Acc.v 1.040e-07A
Prob c 50.00
Dwell (ms)
Si WDS 2ch TAP
Si 20um

图 27B

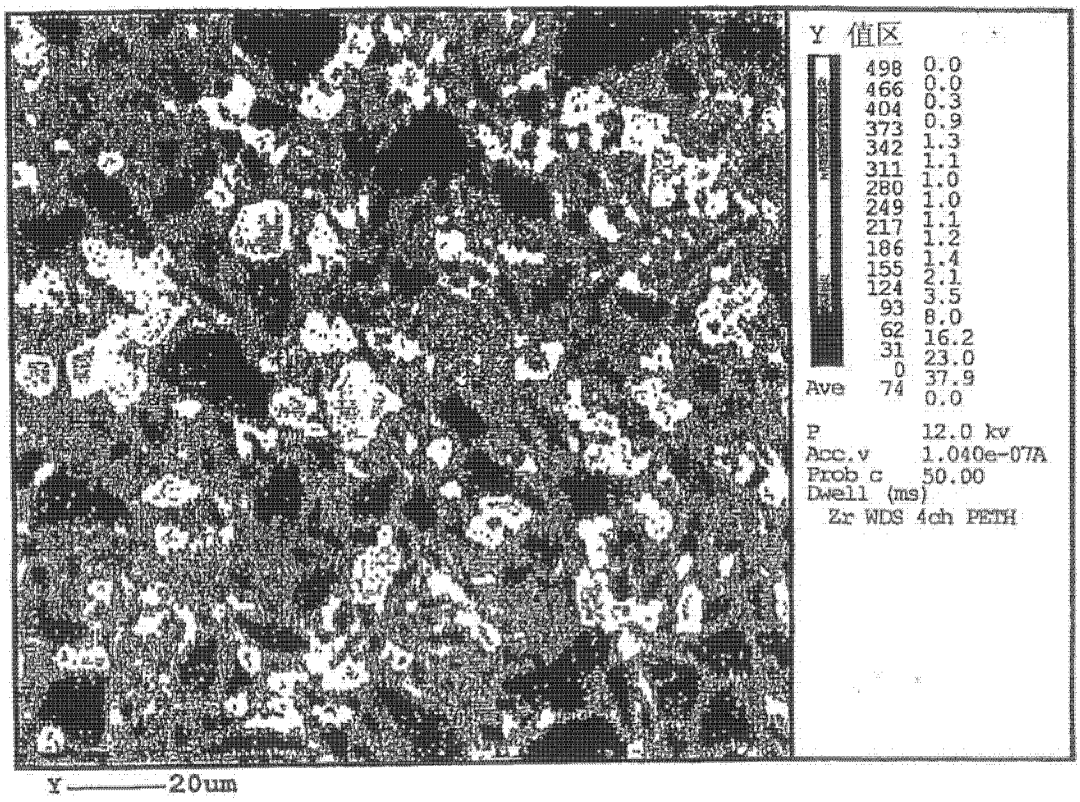

Y 值区
498 0.0
466 0.0
404 0.3
373 0.9
342 1.3
311 1.1
280 1.0
249 1.0
217 1.1
186 1.2
155 1.4
124 2.1
93 3.5
62 8.0
31 16.2
0 23.0
Ave 74 37.9
0.0
P 12.0 kv
Acc.v 1.040e-07A
Prob c 50.00
Dwell (ms)
Zr WDS 4ch PETH
Y 20um

图 27C

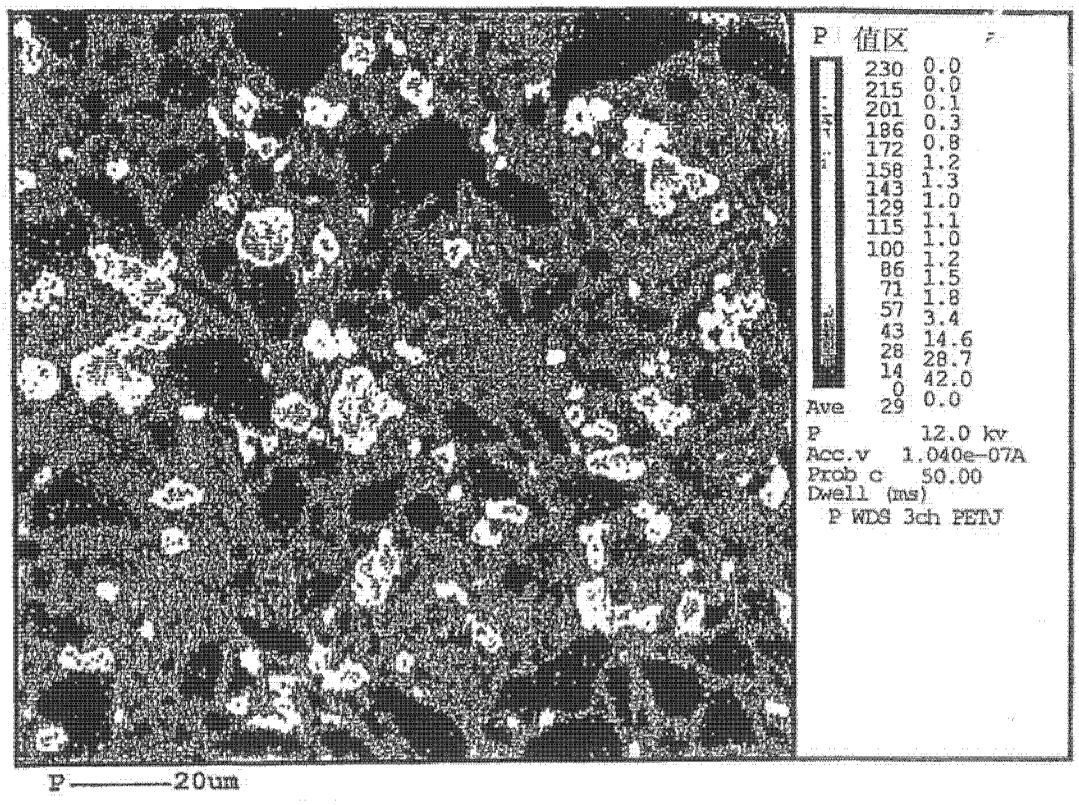

P 值区
230 0.0
215 0.0
201 0.1
186 0.3
172 0.8
158 1.2
143 1.3
129 1.0
115 1.1
100 1.0
86 1.2
71 1.5
57 1.8
43 3.4
28 14.6
14 28.7
0 42.0
Ave 29 0.0
P 12.0 kv
Acc.v 1.040e-07A
Prob c 50.00
Dwell (ms)
P WDS 3ch PETJ
P 20um

图 27D

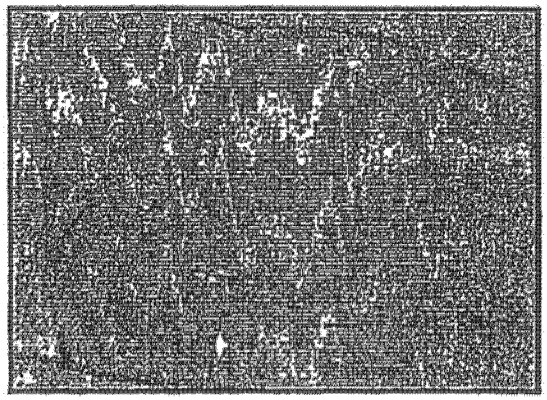


图 28A



图 28B