



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201718440 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105112672

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl. : C04B35/64 (2006.01) C04B35/482 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/24 美國 62/152,458

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)  
美國(72)發明人：德奈卡馬修約翰 DEJNEKA, MATTHEW JOHN (US)；門羅約翰克里斯多福  
MAURO, JOHN CHRISTOPHER (US)；帕堤莫拉納瓜達迪亞曼納瓜達 PATIL,  
MALLANAGOUDA DYAMANAGOU (US)；派洛堤金朵琳 PIEROTTI, KIM  
DOREEN (US)；薩瑟蘭詹姆士史考特 SUTHERLAND, JAMES SCOTT (US)；茲  
列特魯卡索阿肯達 ZELLET-LUKASO, AKENDA (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：7 共 51 頁

(54)名稱

黏結鋁石耐火物及製作其之方法

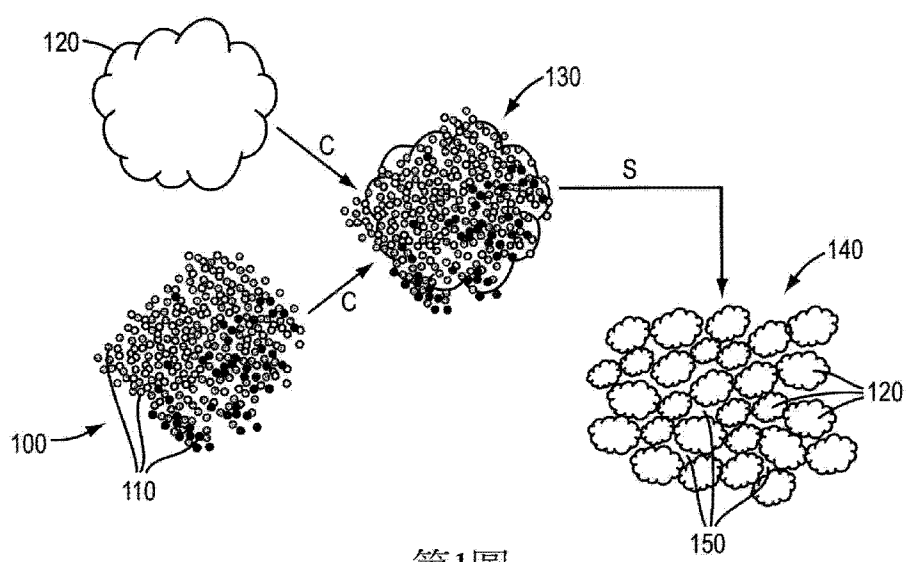
BONDED ZIRCONIA REFRACTORIES AND METHODS FOR MAKING THE SAME

(57)摘要

本文揭示的是用於製造黏結耐火材料的方法，該方法包含以下步驟：製備包含玻璃前驅物顆粒的漿料，該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約 1nm 至約 200nm 的平均粒徑；將鋁石顆粒與該漿料結合以形成批料組成物，該批料組成物包含至少約 80 重量%的鋁石；從該批料組成物形成生坯；以及燒結該生坯以形成燒結耐火材料。燒結的多鋁石耐火材料可以包含至少約 80 重量%、平均粒度為 100 微米或更小的鋁石，其中該鋁石被穿插在玻璃相中，以及其中該燒結耐火材料包含約 15 重量%或更少的該玻璃相。本文中進一步揭示具有至少一內表面的熔化容器，該至少一內表面包含這種燒結鋁石耐火材料。

Disclosed herein are methods for making a bonded refractory material, the methods comprising preparing a slurry comprising glass precursor particles having an average particle size ranging from about 1 nm to about 200 nm; combining zirconia particles with the slurry to form a batch composition comprising at least about 80% by weight of zirconia; forming a green body from the batch composition; and sintering the green body to form a sintered refractory material. Sintered high-zirconia refractory materials can comprise at least about 80% by weight of zirconia having an average grain size of 100 microns or less, wherein the zirconia is interspersed in a glassy phase, and wherein the sintered refractory materials comprise about 15% or less by weight of the glassy phase. Melting vessels having at least one interior surface comprising such sintered zirconia refractory materials are further disclosed herein.

指定代表圖：



第1圖

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 漿料
  - 110 . . . 玻璃前驅物顆粒
  - 120 . . . 耐火物顆粒
  - 130 . . . 批料組成物
  - 140 . . . 黏結耐火材料
  - 150 . . . 玻璃相

**201718440****【發明摘要】****【中文發明名稱】**黏結鋁石耐火物及製作其之方法**【英文發明名稱】**BONDED ZIRCONIA REFRACTORIES AND METHODS  
FOR MAKING THE SAME**【中文】**

本文揭示的是用於製造黏結耐火材料的方法，該方法包含以下步驟：製備包含玻璃前驅物顆粒的漿料，該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約1 nm至約200 nm的平均粒徑；將鋁石顆粒與該漿料結合以形成批料組成物，該批料組成物包含至少約80重量%的鋁石；從該批料組成物形成生坯；以及燒結該生坯以形成燒結耐火材料。燒結的多鋁石耐火材料可以包含至少約80重量%、平均粒度為100微米或更小的鋁石，其中該鋁石被穿插在玻璃相中，以及其中該燒結耐火材料包含約15重量%或更少的該玻璃相。本文中進一步揭示具有至少一內表面的熔化容器，該至少一內表面包含這種燒結鋁石耐火材料。

**【英文】**

Disclosed herein are methods for making a bonded refractory material, the methods comprising preparing a slurry comprising glass precursor particles having an average particle size ranging from about 1 nm to about 200 nm; combining zirconia particles with the slurry to form a batch composition comprising at least about 80% by weight of zirconia; forming a green body from the batch composition; and sintering the green body to form a sintered refractory material. Sintered high-zirconia refractory materials can comprise at least about 80% by

weight of zirconia having an average grain size of 100 microns or less, wherein the zirconia is interspersed in a glassy phase, and wherein the sintered refractory materials comprise about 15% or less by weight of the glassy phase. Melting vessels having at least one interior surface comprising such sintered zirconia refractory materials are further disclosed herein.

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 0 漿料

1 1 0 玻璃前驅物顆粒

1 2 0 耐火物顆粒

1 3 0 批料組成物

1 4 0 黏結耐火材料

1 5 0 玻璃相

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】黏結鋯石耐火物及製作其之方法

【英文發明名稱】BONDED ZIRCONIA REFRACTORIES AND METHODS  
FOR MAKING THE SAME

【0001】 本專利申請案根據專利法主張於2015年4月24日提出申請的美國臨時專利申請案序號第62/152458號的優先權權益，該申請案之內容為本案所依據且以引用方式全部併入本文中。

### 【技術領域】

【0002】 本揭示大體而言係關於耐火材料及其製造方法，而且更具體言之係關於包含細粒微結構和分散玻璃相的黏結多鋯石耐火材料。

### 【先前技術】

【0003】 熔化爐和容器可被用來熔化各式各樣的批料，例如玻璃和金屬批料，僅舉幾例。可以將批料放在具有兩個或更多個電極的容器中，並藉由施加電壓到電極及/或藉由施加外部熱源（例如燃燒器）來熔化批料。熔化爐的生命週期可以取決於例如建造容器的耐火材料之磨損。舉例來說，在熔化製程期間，由於與熔融批料接觸，容器壁會逐漸磨損。因此，用以建造容器的壁、底部、及/或頂部的耐火材料應表現出高耐腐蝕性、低導熱性、高電阻率及/或高機械強度，以安然渡過與處理熔融材料相關的嚴苛溫度和其他條件。

【0004】耐火材料在熔化製程期間的磨損不僅在形成洩漏路徑方面造成安全風險（可以包含設備的操作安全），而且還會污染批料。例如，假使一塊耐火壁脫落掉入熔化物中，則可能會導致最終產物中有不可接受的雜質或夾雜物缺陷。因此，製造耐火材料（例如鋨石）用於建造熔化容器及其他可以承受更長時間的嚴苛處理而不損害操作安全及/或產品品質的高溫設備是重要的。然而，用以製造這種熔化容器的耐火塊會是相當大的（例如約20-25 cm厚、約30-60 cm寬、約120-140 cm長）及/或重的（例如20 cm x 30 cm x 120 cm的塊約300-400 kg或25 cm x 60 cm x 140 cm的塊約1000-1100 kg），從可擴展性及/或製程管理的角度來看，此舉會複雜化製造製程。

【0005】一種用於形成耐火塊的傳統製程是熔鑄，其中批料被熔化（例如在具有石墨電極的電弧爐中）而且熔化物被倒入坩鍋（例如石墨坩鍋）中，隨後進行受控的冷卻循環。可以使藉由這種製程生產的耐火物暴露於還原性氛圍（例如由於石墨電極及/或坩鍋），此舉可能在材料中生成還原物種，例如石墨、碳化鋨、及/或鋨石金屬、及/或由於材料中的氧空位而產生的空隙。耐火物中的還原物種會生成顏色大體為灰色的耐火產物，但隨著耐火物在使用過程中改變氧化態，耐火物的顏色會轉變成乳脂色至淺褐色。

【0006】 熔鑄多鋯石耐火物會是製造上昂貴的及/或會具有各種缺點，例如磨削及/或明顯的產率損失，特別是在製程啓始的最初幾個月內。在熔鑄製程使用的冷卻循環期間，由於有機物燒除及/或還原反應，空隙及/或多孔性會在耐火材料的中心形成。因此，與中心相比，橫跨材料厚度及/或在表面的晶體尺寸及/或玻璃成分可能會有變化。在一些情況下，粒度會從在表面的相對較小增大到在中心的相對較大。這些熔鑄的耐火物（例如鋯石）也會包含相當大的晶粒（例如約100-1000微米），假使這些大晶粒從表面脫離可能會造成問題。耐火物的較大鋯石晶粒或片會斷裂而進入熔化物中，並導致最終產物中含有雜質及/或夾雜物缺陷。

【0007】 目前，據申請人所知，適用於建造熔化容器的燒結多鋯石耐火材料尚未被構思或提供。這至少有部分可能是由於管理製造製程上的各種困難，例如升溫所帶來的相變化，該相變化會在耐火材料中產生應力及/或明顯的體積變化。例如，鋯石會在1170 °C附近經歷晶體結構從單斜到四方結構的變化。這種晶體結構的變化會與明顯的體積變化（例如高達約4%）相關，從而會使管理製造製程變得困難（特別是對於大規模的應用）、及/或會在升溫使用的過程中添加應力到耐火部件。可以取得黏結的（燒結的）氧化鋁-鋯石-二氧化矽（AZS）耐火物作為建造熔化容器的材料；然而，這種AZS材料通常在組成物中包含少於約40 wt %的鋯石，因此與多

鋯石耐火物（例如大於約 80 wt % 的鋯石）相比表現出較低的耐腐蝕（例如來自熔融玻璃及 / 或金屬）性。

【0008】 因此，將有利的是提供能夠承受增長時間的高溫及 / 或腐蝕條件而不損害安全及 / 或產品品質的耐火材料。還將有利的是提供用於生產這種耐火物且成本及 / 或複雜度降低的方法。此外，將有利的是提供用於形成大耐火物形狀（例如塊）的方法，該形狀可具有適用於建造大型設備的尺寸。

#### 【發明內容】

【0009】 本揭示係關於用於製造黏結或燒結的耐火材料的方法，該方法包含以下步驟：製備包含玻璃前驅物顆粒的漿料，該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約 1 nm 至約 200 nm 的平均粒徑；將鋯石顆粒與該漿料結合以形成批料組成物，該批料組成物包含至少約 80 重量 % 的鋯石；從該批料組成物形成生坯；以及燒結該生坯以形成燒結耐火材料。依據各種實施例，該鋯石顆粒可以具有範圍從約 1  $\mu$ m 至約 20  $\mu$ m 的平均粒徑，而且可以構成大於 80 重量 % 的批料組成物。在另外的實施例中，該玻璃前驅物顆粒可以選自氧化鋁、二氧化矽、氧化硼、鹼金屬和鹼土金屬氧化物、二氧化鈦、氧化磷、及上述之組合，而且可以構成約 20 重量 % 或更少的批料組成物。本文還揭示依據這些方法製造的燒結鋯石耐火材料。燒結的多鋯石耐火材料可以包含至少約 80 重量 %、平均粒度為 100 微米或更小的鋯石，其中該鋯石被穿插在玻璃

相中，而且其中該燒結耐火材料包含約20重量%或更少的該玻璃相。本文揭示的燒結耐火材料還可以具有大體上均勻的晶粒微結構及/或晶粒分佈。本文中進一步揭示具有至少一內表面的熔化容器，該至少一內表面包含這種燒結鋁石耐火材料。

【0010】 將在以下的實施方式中提出本揭示的其他特徵與優點，而且從實施方式，部分的特徵與優點對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將是顯而易見的，或者可藉由實施本文所述的方法而認可部分的特徵與優點，本文所述的實施例包括以下的實施方式、申請專利範圍以及附圖。

【0011】 應瞭解的是，前述的一般性描述與以下的實施方式皆呈現本揭示的各種實施例，而且意圖提供用於瞭解申請專利範圍之本質與特點的概觀或架構。附圖被涵括以提供本揭示的進一步瞭解，而且附圖被併入本說明書中並構成本說明書的一部分。圖式說明本揭示的各種實施例，而且與實施方式一起用以解釋本揭示的原理與操作。

#### 【圖式簡單說明】

【0012】 當結合以下圖式來閱讀時可以最佳地理解以下的實施方式，其中在可能之處使用相似的元件符號來指示相似的結構，而且其中：

【0013】 第1圖為圖示依據本揭示的某些實施例用於形成黏結耐火材料的例示性方法之示意圖；

【0014】 第2A-B圖繪示熔鑄鋯石耐火材料的微結構之剖面SEM影像；

【0015】 第3圖繪示依據本揭示的實施例生產的例示性黏結鋯石之剖面SEM影像；

【0016】 第4A-B圖繪示依據本揭示的實施例生產的例示性黏結鋯石之剖面SEM影像；

【0017】 第5圖係鋯石收縮率為加熱循環的函數之圖形說明；

【0018】 第6圖係依據本揭示之實施例的例示性黏結鋯石為前處理溫度之函數的MOR韋伯圖；以及

【0019】 第7A-B圖為圖示例示性靜態腐蝕測試方案的示意圖。

#### 【實施方式】

【0020】 本文揭示的是用於製造黏結或燒結的耐火材料的方法，該方法包含以下步驟：製備包含玻璃前驅物顆粒的漿料，該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約1 nm至約200 nm的平均粒徑；將鋯石顆粒與該漿料結合以形成批料組成物，該批料組成物包含至少約80重量%的鋯石；從該批料組成物形成生坯；以及燒結該生坯以形成黏結耐火材料。

【0021】 將參照第1圖來討論本揭示的實施例，第1圖描繪依據本揭示的各種實施例用於製造黏結耐火材料的例示性方法。以下的一般性描述意圖提供所要求保護的方法之概觀，而且將在整個揭示內容中參照非限制性實

施例來更具體地討論各種態樣，這些實施例可在本揭示的上下文中彼此互換。依據一個例示性實施例，可以製備包含玻璃前驅物顆粒**110**的漿料**100**並在步驟**C**與耐火物顆粒（例如鋇石）**120**結合，以形成批料組成物**130**。如**第1圖**所示，批料組成物**130**可以包含塗佈有玻璃前驅物顆粒**110**的耐火物顆粒**120**，例如，相對較大的耐火物顆粒可以被分散在包含相對較小的玻璃前驅物顆粒的漿料中，而且在一些實施例中，該批料組成物可以包含穿插耐火物與玻璃前驅物顆粒的基質。該批料組成物可以被成形為生坯並在步驟**S**進行燒結以形成包含玻璃相**150**的黏結耐火材料**140**。

【0022】本文中使用的術語「黏結」和「燒結」可被互換使用來指先被澆鑄為包含個別顆粒的生坯並藉由將生坯加熱到燒結溫度來使該等顆粒合併在一起成為較大晶粒的耐火材料。相反地，「熔鑄」材料是藉由先熔化批料以形成熔融批料並於隨後將熔融材料澆鑄成形並冷卻所產生的。

【0023】**第2A-B圖**為按照先前技藝的製程製造的熔鑄鋇石之剖面的掃描電子顯微鏡（SEM）影像（分別為100微米和20微米尺度的倍率）。如從影像可以理解的，鋇石顆粒**220**被玻璃相**250**分隔。在一些情況下，熔鑄耐火物可以包含約5-15重量%的玻璃相來適應晶相變化過程中材料上的應力。如此產生的鋇石之平均粒度會是相對較大的，例如範圍從約100微米至約1000微米，

並且會在整個材料各處各不相同，例如在一個位置有較小晶粒的區域並且在另一個位置有較大晶粒的區域。現行的玻璃處理標準將缺陷定義為任何 $>100$ 微米的夾雜物。因此，可能從熔鑄耐火塊斷裂並被夾帶在熔化物中的鋯石晶粒最有可能導致生成的玻璃產物中有缺陷等級的夾雜物。對於更嚴格的缺陷標準（例如 $>50$ 微米的夾雜物）來說，由於使用熔鑄耐火容器製造玻璃所產生的缺陷等級夾雜物，產物產率的損失甚至會更高。

**【0024】** 參照第3圖和第4A-B圖，第3圖和第4A-B圖為依據本文揭示的各種實施例製造的黏結鋯石之剖面SEM影像，可以理解的是，黏結鋯石的微結構與熔鑄鋯石的微結構不同。特別是，黏結鋯石的粒度是遠較小的，例如在約100微米或更小的等級，例如約5至約90微米、約10至約80微米、約20至約70微米、約30至約60微米、或約40至約50微米，包括其間的所有範圍和子範圍。具有更細小粒度的黏結鋯石耐火物就較低產物缺陷率方面來說會是有利的，因為較小的鋯石晶粒可以更有效地溶於玻璃熔化物中，或者假使不能完全溶解會產生可低於缺陷臨界值的夾雜物。與在熔鑄鋯石中觀察到的可變晶粒分佈相比，另外的優點可以包括在整個耐火生坯中從一端到另一端更均勻的微結構（如第3圖和第4A-B圖所示）。

**【0025】** 在此可以使用奈米級玻璃狀前驅物顆粒來生產燒結的多鋯石耐火材料，奈米級玻璃狀前驅物顆粒可

以均勻地覆蓋細微尺度的鋇石顆粒的表面。奈米級玻璃前驅物的均勻分佈和塗佈可以在燒結製程期間在鋇石晶粒之間形成原位玻璃相。可以藉由在加熱和冷卻循環期間管理鋇石晶相的轉變以減輕體積變化對粒度及/或均勻性的影響而獲得進一步的效益。

【0026】本文中使用的術語「玻璃前驅物材料」及其變體來表示熔化時反應及/或結合以形成玻璃或玻璃相的前驅物成分之混合物。玻璃前驅物材料可以藉由任何習知用於結合前驅物材料的方法來製備及/或混合。例如，在某些非限制性實施例中，玻璃前驅物材料可以包含乾燥或大體上乾燥的前驅物顆粒混合物，例如沒有任何溶劑或液體。可以將玻璃前驅物材料與至少一種溶劑混合以形成漿料，例如在液體或溶劑存在下前驅物顆粒的混合物。

【0027】依據各種實施例，玻璃前驅物材料可以包含二氧化矽、氧化鋁、及各種附加的化合物及/或氧化物，例如硼、錫、鈦、或磷的氧化物及鹼金屬或鹼土金屬化合物（例如鹽及/或氧化物）。舉例來說，玻璃批料可以是二氧化矽及/或氧化鋁與一種或更多種附加成分的混合物，該一種或更多種附加成分例如附加的氧化物（例如氧化硼、錫、二氧化鈦、氧化磷）及鹼金屬或鹼土金屬化合物（例如包含Na、K、Ca、Mg、Sr等的化合物）。在各種實施例中，玻璃批料可以包含總共約80重量%至約100重量%的氧化鋁及/或二氧化矽、以及總共約0重

量%至約20重量%的至少一種附加成分。例如，玻璃前驅物顆粒可以包含總共約80重量%至約100重量%的氧化鋁及/或二氧化矽，例如總共約85重量%至約99重量%、約90重量%至約98重量%、或約92重量%至約95重量%的二氧化矽及/或氧化鋁，包括其間的所有範圍和子範圍。同樣地，玻璃前驅物顆粒可以包含總共約0重量%至約20重量%的至少一種附加成分，例如總共約1重量%至約15重量%、約2重量%至約10重量%、或約5重量%至約8重量%的至少一種附加氧化物，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0028】 在某些實施例中，玻璃前驅物顆粒可以包含約50重量%至約95重量%的二氧化矽，例如約55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或95重量%的二氧化矽，包括其間的所有範圍和子範圍。依據另外的實施例，玻璃前驅物顆粒可以包含約50重量%至約95重量%的氧化鋁，例如約55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或95重量%的氧化鋁，包括其間的所有範圍和子範圍。在進一步的實施例中，玻璃前驅物顆粒可以包含約3重量%至約15重量%的氧化硼，例如約5重量%至約12重量%、或約8重量%至約10重量%的氧化硼，包括其間的所有範圍和子範圍。依據又進一步的實施例，玻璃前驅物顆粒可以包含約1重量%至約10重量%的鹼金屬或鹼

土金屬化合物，例如約2重量％至約9重量％、約3重量％至約8重量％、約4重量％至約7重量％、或約5重量％至約6重量％的鹼金屬或鹼土金屬化合物，包括其間的所有範圍和子範圍。同樣地，其他的氧化物，例如錫、鈦、或磷的氧化物可以以範圍從約1重量％至約10重量％（包括上面指出的範圍和子範圍）的量存在。

【0029】 依據非限制性的實施例，玻璃前驅物顆粒可以具有奈米級平均粒徑。例如，平均粒徑可以小於或等於約200 nm，例如範圍從約1 nm至約10 nm、從約2 nm至約9 nm、從約3 nm至約8 nm、從約4 nm至約7 nm、或從約5 nm至約6 nm，包括其間的所有範圍和子範圍。在其他實施例中，平均粒徑可以範圍從約5 nm至約190 nm、從約10 nm至約180 nm、從約20 nm至約170 nm、從約30 nm至約160 nm、從約40 nm至約150 nm、從約50 nm至約140 nm、從約60 nm至約130 nm、從約70 nm至約120 nm、從約80 nm至約110 nm、或從約90 nm至約100 nm，包括其間的所有範圍和子範圍。依據各種實施例，二氧化矽及/或氧化鋁可以具有範圍從約1 nm至約5 nm的粒徑，例如從約2 nm至約4 nm，包括其間的所有範圍和子範圍。同樣地，附加氧化物（例如氧化硼、二氧化鈦等）的平均粒徑可以範圍從約1 nm至約5 nm，例如從約2 nm至約4 nm，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，若存在的話，鹼金屬或鹼土金屬化合物的平均粒徑可以範圍

從約 2 nm 至約 100 nm，例如從約 5 nm 至約 50 nm、或從約 20 nm 至約 30 nm，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0030】 應當理解的是，玻璃前驅物顆粒的粒徑是在漿料中量測的，例如在添加到溶劑之後。因此，可以將大於 200 nm 的玻璃前驅物顆粒與溶劑混合，以產生在漿料中平均尺寸小於 200 nm 的顆粒。此外，應當理解的是，在一些實施例中漿料可以包含大於 200 nm 的玻璃前驅物顆粒，例如小於或等於 200 nm 或大於 200 nm 兩者的前驅物顆粒的混合物。

【0031】 漿料 100 可以藉由將玻璃前驅物材料與至少一種溶劑混合來製備。適當溶劑的非限制性實例包括例如水、去離子水、諸如乙醇的醇、及上述之組合。在各種實施例中，漿料可以包含約 5 重量% 至約 30 重量% 的至少一種溶劑，例如約 10 重量% 至約 25 重量%、約 12 重量% 至約 20 重量%、或約 15 重量% 至約 18 重量% 的至少一種溶劑，包括其間的所有範圍和子範圍。在某些實施例中，漿料可以包含至少一種添加劑，例如緩衝劑、分散劑、界面活性劑、及上述之組合。該至少一種添加劑可以以範圍例如從約 0.01 重量% 至約 10 重量% 的量存在於漿料中，例如從約 0.1 重量% 至約 5 重量%、或從約 0.5 重量% 至約 1 重量%，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0032】 在一些實施例中，可以藉由添加至少一種緩衝劑到漿料中來將漿料的pH值修改到所需的值。例如，可以調整漿料的pH值來減小或克服顆粒之間的凡得瓦吸引力，從而防止或減少凝聚物形成及/或降低漿料的黏度。pH值的調整可以例如藉由添加酸或鹼作為緩衝劑來進行。例如，漿料可以使用酸性緩衝劑以及鹼性緩衝劑進行處理，該酸性緩衝劑例如無機酸及羧酸，該無機酸包括鹽酸、硫酸、及硝酸，僅舉幾例，該羧酸例如醋酸和丙酸，該鹼性緩衝劑包括鹼金屬氫氧化物（例如NaOH、KOH、LiOH）、氨水、及有機胺（例如乙醇胺）。漿料的pH值可以例如被調整到範圍從約3至約12的值，例如從約4至約11、從約5至約10、從約6至約9、或從約7至約8，包括其間的所有範圍和子範圍。例如，漿料的pH值可以被修改到範圍從約3至約6或從約8至約12的值。

【0033】 玻璃前驅物材料110可以被預混成為乾批料成分並被一起添加到溶劑中，反之亦然。或者，前驅物材料可以被個別添加到溶劑中且在各個添加之間有或沒有混合。在另外的實施例中，漿料可以使用一種或更多種氧化物及一種或更多種溶劑來形成，接著添加一種或更多種另外的溶劑及/或氧化物到漿料中，並在每次添加之前、期間、及/或之後進行混合。當然，任何其他的順序或變化可被採用並被設想為落入本揭示的範圍內。依據某些實施例，氧化鋁可以被添加到至少一種溶劑中，

之後添加二氧化矽，之後添加至少一種附加成分，例如氧化硼。混合可以在添加氧化物到溶劑的過程中、添加前驅物材料到溶劑之後、及/或在到混合物的個別添加之間進行。漿料的混合時間可以視材料而改變，而且範圍可以例如從約1分鐘至約30分鐘，例如從約2分鐘至約25分鐘、約3分鐘至約20分鐘、約4分鐘至約15分鐘、或約5分鐘至約10分鐘，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0034】 可以依據所屬技術領域中習知的任何方法將漿料100與耐火顆粒120結合以形成批料組成物130。例如，可以將耐火顆粒加到漿料中或反之亦然，並混合。批料組成物的混合時間可以視材料而改變，而且範圍可以例如從約1分鐘至約30分鐘，例如從約2分鐘至約25分鐘、約3分鐘至約20分鐘、約4分鐘至約15分鐘、或約5分鐘至約10分鐘，包括其間的所有範圍和子範圍。在各種非限制性實施例中，耐火物顆粒可以是鋇石顆粒。在一些實施例中，耐火物顆粒可以包括鋇石以外的耐火物，例如選自氧化鋁、二氧化矽及上述之組合的顆粒。耐火物顆粒可以具有比玻璃前驅物材料更大的平均粒徑，例如微尺度的大小。適當的粒徑可以包括例如約20微米或更小，例如約1至約20微米、約2至約19微米、約3至約18微米、約4至約17微米、約5至約16微米、約6至約15微米、約7至約14微米、約8至約13微米、約9至約12微米、或約10至約11微米，包括其間的所有範圍和子範圍。在某些實施例中，耐火物粒徑可以大於

10 微米，例如 15 微米、20 微米、25 微米、30 微米、35 微米、40 微米、45 微米、或 50 微米、或甚至大至 100 微米，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0035】 在非限制性的實施例中，整體批料組成物可以包含至少約 80 重量 % 的耐火物顆粒，例如至少約 85 重量 %、至少約 90 重量 %、至少約 92 重量 %、至少約 95 重量 %、至少約 96 重量 %、至少約 97 重量 %、至少約 98 重量 %、或至少約 99 重量 % 的耐火物顆粒，包括其間的所有範圍和子範圍。可以將使用這種濃度產生的耐火材料稱為「高耐火」材料，例如可以將包含至少約 80 重量 % 鋁石的鋁石耐火物稱為「多鋁石」耐火材料，以此類推。在某些實施例中，整體批料組成物可以包含約 80 重量 % 至約 96 重量 % 的鋁石。整體批料組成物可以包含約 5 重量 % 至約 20 重量 % 的漿料，例如從約 8 重量 % 至約 15 重量 %、或約 10 重量 % 至約 12 重量 % 的漿料，包括其間的所有範圍和子範圍。因此，整體批料組成物可以包含約 3 重量 % 至約 15 重量 % 的玻璃前驅物顆粒，例如約 5 重量 % 至約 12 重量 %、或約 8 重量 % 至約 10 重量 % 的玻璃前驅物顆粒（例如約 3 重量 %、4 重量 %、5 重量 %、6 重量 %、7 重量 %、8 重量 %、9 重量 %、10 重量 %、11 重量 %、12 重量 %、13 重量 %、14 重量 %、或 15 %），包括其間的所有範圍和子範圍。玻璃相同樣可以由多達所得耐火材料的約 20 % 構成。

【0036】 在某些實施例中，批料組成物可以包含至少一種添加劑，例如黏結及/或分散及/或混合助劑。例如，批料組成物可以包含至少一種有機或無機黏結劑或至少一種塑化劑。這種添加劑可以以範圍例如從約0.01重量%至約10重量%的量存在於整體批料組成物中，例如約0.1重量%至約5重量%、或約0.5重量%至約1重量%，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，批料組成物可以不含這種添加劑，例如基本上由耐火顆粒、玻璃前驅物顆粒、及溶劑所組成。依據各種實施例，批料組成物可以不含或大體上不含有機或無機黏結劑，或者可以包含少於約1重量%的這種黏結劑，例如少於約0.1重量%、或少於約0.01重量%的這種黏結劑。不希望受到理論的束縛，據信使用極少的或不使用黏結劑及/或其他有機化合物可以減少或消除在燒結製程期間從燒除產生的任何複雜化。

【0037】 混合之後，可以依據所屬技術領域中可用的各種方法將批料組成物成形為生坯。例如，可以將批料組成物放在模具中並澆鑄成任何期望的形狀，例如棒、板、磚塊、或立方體，僅舉幾個非限制性的形狀。依據各種實施例，可以將鑄造的生坯乾燥，例如在空氣或在烘箱或其他加熱裝置中、在接近室溫下或在升高的溫度下，例如約40℃至約200℃、約50℃至約150℃、60℃至約120℃、70℃至約100℃、或約80℃至約90℃，包括其間的所有範圍和子範圍。然後可以依

據任何適當的方法並使用任何所需的熱循環將乾燥的生坯進行燒結。

【0038】 用於從批料組成物形成生坯的其他方法可以包含乾燥批料組成物，例如在約室溫下或在升高的溫度下，例如從約40 °C至約200 °C、從約50 °C至約150 °C、從60 °C至約120 °C、從70 °C至約100 °C、或從約80 °C至約90 °C，包括其間的所有範圍和子範圍。然後可以將乾燥的組成物粉末化，例如藉由粉碎或任何其他適當的技術，以形成粉末化組成物。粉末化的顆粒可以具有範圍從約1至100微米的平均粒徑，例如從約5至約90微米、從約10至約80微米、從約20至約70微米、從約30至約60微米、或從約40至約50微米，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，粉末化的顆粒可以通過篩子來篩分，以排除較大的粒徑，例如直徑大於100微米的顆粒，或實現任何其他所需的目標尺寸範圍。然後可以將粉末化的顆粒壓製成各種形狀，例如使用單軸或等靜壓。

【0039】 假使生坯（澆鑄或壓製的）需要額外的支撐，則可以將生坯澆鑄或壓製到包含耐火材料（例如氧化鋁或另一種適當的耐火物）的托盤上。也可以在形成之後再將澆鑄或壓製的生坯轉移到耐火托盤。在一些實施例中，該托盤可以提供機械式支撐給在處理及/或輸送到燒結爐的過程中容易變形（例如下垂）的生坯。在一些實施例中，托盤可以被塗佈一層成分與生坯類似的耐火物

粉末（例如鋳石粉末）。在燒結過程中，犧牲層可以在與托盤接觸的生坯之表面上形成，例如成分與耐火物件的整體成分不同的層。在某些實施例中，可以在耐火材料的最終使用之前將這個層去除。

【0040】 當從耐火材料建造大型容器時，可能需要組裝幾個較大件的耐火材料，例如磚或棒。然而，由於大的質量和低的生坯強度（例如低至 80 psi，5.624 kg/cm<sup>2</sup>），加工和處理大的生坯會是具有挑戰性的。藉由直接澆鑄或擠壓形狀到如上所述的耐火托盤上，可以更容易移動托盤和生坯到爐中進行燒結而不使生坯變形。或者，在爐中進行燒結之前，可以將生坯進行部分熱處理，例如溫度範圍從約 400 °C 至約 1000 °C，例如約 500 °C 至約 900 °C、約 600 °C 至約 700 °C、或約 800 °C，包括其間的所有範圍和子範圍，此舉可以明顯提高生坯強度。在一些情況下，在燒結之前熱處理生坯可以將生坯強度提高多達 30-40 倍，例如高達約 3000 psi（210.9 kg/cm<sup>2</sup>）。然後經熱處理的生坯可以具有足夠的生坯強度，使得它們可以被處理和輸送到燒結爐中而沒有明顯的變形，而且不需使用托盤。

【0041】 依據各種實施例，生坯可以包含單一（例如單個、固體的）件，或者可以是依據需要被設置以形成形狀的較小生坯的組合。舉例來說，當製造大型耐火生坯時，可能有利的是將小的生坯堆疊在彼此的頂部上，或可選地使用壓縮力並排，以將彙整的生坯燒結成單一

固體黏結塊，例如具有大體上無法區分的層或片的塊。可以在組裝成較大的結合生坯之前將生坯乾燥及/或熱處理。在生坯被堆疊在彼此的頂部上的情況下，可以藉由生坯自己的重量（例如作用在堆疊上的重力）來施加垂直的壓縮力。在生坯並排、或任何其他排列的情況下，可以水平地或在任何其他方向上使用機械力（例如使用夾具或其他裝置）施加壓縮力。

【0042】 生坯的燒結可以使用適用於燒結耐火材料的任何所需熱循環來進行。可以採用具有各種保持溫度、升溫速率、及/或滯留時間的單或多階段熱循環。選擇適用於實現特定應用所需的耐火性能的熱循環是在所屬技術領域中具有通常知識者的能力範圍內。可以設計熱循環，例如用以在焙燒過程中減少及/或消除收縮及/或應力。例如，在鋁石的情況下，在約1100-1200 °C之間發生的晶相轉變會導致明顯的收縮、體積變化、及/或應力。取決於各種因素，例如生坯裝填及/或耐火物粒徑，生坯可能在燒結過程中收縮多達15%，例如約5-14%、或約7-12%、或約8-10%，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0043】 在膨脹計中使用包含鋁石顆粒的例示性壓製生坯來研究從室溫到1600 °C的收縮。第5圖圖示測試的結果，且將收縮率繪製為加熱循環（加熱速率1 °C/分鐘，30分鐘的持溫，冷卻速率1 °C/分鐘）的函數。從室溫到約1000 °C，生坯的膨脹相對較低。在1100 °C

左右生坯隨著鋁石晶相從單斜變為四方而開始收縮。在約1300℃出現一些膨脹因為生坯的長度增加了。燒結製程在1500℃左右開始，這會導致生坯隨著玻璃相形成而進一步收縮。不希望受到理論的束縛，據信在1600℃相對較短的持溫時間（30分鐘用於研究）並不足以形成完整的玻璃，這可以解釋隨著物件冷卻到約1400℃的持續收縮，在約1400℃的點收縮率或多或少趨於平穩。隨著鋁石晶相從四方變回單斜，可以在900-1000℃左右看到輕微的膨脹。最後，隨著生坯冷卻回到室溫出現了輕微的收縮。

【0044】 部分基於以上的結果，例示性的熱循環可以包括一個或更多個步驟來升到範圍從約1400℃至約1950℃的最終燒結溫度，例如從約1450℃至約1900℃、從約1500℃至約1850℃、從約1550℃至約1800℃、從約1600℃至約1750℃、或從約1650℃至約1700℃，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，第一加熱階段可以包含以第一加熱速率從室溫加熱到第一溫度。第一溫度的範圍可以例如從約900℃至約1200℃，例如從約1000℃至約1100℃，而且可以例如基於耐火材料的晶相轉變點及/或開始出現明顯收縮的任何其他點來選擇。用於第一加熱階段的加熱速率可以視需要而改變，而且範圍可以例如從約10℃/小時至約200℃/小時，例如從約25℃/小時至約150℃/小時、或從約50℃/小時至約100℃/小時，包括其間

的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，由於從室溫到第一溫度的收縮水平較低，到第一溫度的加熱速率可以是相對較高的，而且範圍可以例如從約 50 °C / 小時至約 200 °C / 小時，例如從約 100 °C / 小時至約 150 °C / 小時，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0045】 熱循環可以進一步包含以第二加熱速率從第一溫度加熱到第二溫度。第二溫度的範圍可以例如高達燒結溫度，例如範圍從約 1400 °C 至約 1950 °C，包括以上提供的所有範圍和子範圍。用於第二加熱階段的加熱速率可以視需要而改變，而且範圍可以例如從約 10 °C / 小時至約 200 °C / 小時，例如從約 25 °C / 小時至約 150 °C / 小時、或從約 50 °C / 小時至約 100 °C / 小時，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，由於在第一溫度與第二溫度之間的收縮水平較高，到第二溫度的加熱速率可以是相對較低的，而且範圍可以例如從約 10 °C / 小時至約 50 °C / 小時，例如約 25 °C / 小時。依據各種實施例，可以將生坯保持在第二溫度（或燒結溫度）持續足以燒結耐火相及 / 或形成玻璃相的滯留時間。滯留時間的範圍可以例如從約 6 小時至約 48 小時，例如從約 12 小時至約 36 小時、或從約 18 小時至約 24 小時，包括其間的所有範圍和子範圍。當然，將生坯加熱到燒結溫度可以在多於兩個步驟中發生，例如三個或四個或更多個步驟，或者可以包含單一步驟，視需要而定且沒有限制。

【0046】 燒結耐火材料的冷卻同樣可以在單一步驟或多個步驟中進行以降回到室溫。依據各種實施例，第一冷卻階段可以包含以第一冷卻速率將燒結生坯冷卻到第三溫度。第三溫度的範圍可以例如從約1100 °C至約1400 °C，例如從約1200 °C至約1300 °C，包括其間的所有範圍和子範圍。用於第一冷卻階段的冷卻速率可以視需要而改變，而且範圍可以例如從約10 °C/小時至約200 °C/小時，例如從約25 °C/小時至約150 °C/小時、或從約50 °C/小時至約100 °C/小時，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，由於在第二溫度與第三溫度之間的收縮及/或膨脹水平較低，到第三溫度的冷卻速率可以是相對較高的。在鎢石耐火材料的情況下，還可以視需要將第一冷卻速率加速，以減少或消除鎢石形成。

【0047】 若需要的話，冷卻到第四溫度可以以第二冷卻速率進行。舉例來說，可以基於耐火材料的晶相轉變點及/或開始出現明顯膨脹的任何其他點來選擇第四溫度。因此，在一些實施例中，第四溫度的範圍可以從約900 °C至約1200 °C，例如從約1000 °C至約1100 °C，包括其間的所有範圍和子範圍。用於第二冷卻階段的冷卻速率可以視需要而改變，而且範圍可以例如從約10 °C/小時至約200 °C/小時，例如從約25 °C/小時至約150 °C/小時、或從約50 °C/小時至約100 °C/小時，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，由於在第三

溫度與第四溫度之間的膨脹水平較高，第二冷卻速率可以是相對較低的。

【0048】 可以採用第三或最終冷卻階段來將燒結的耐火物從第四溫度冷卻到室溫。用於第三冷卻階段的冷卻速率可以視需要而改變，而且範圍可以例如從約10 °C /小時至約200 °C /小時，例如從約25 °C /小時至約150 °C /小時、或從約50 °C /小時至約100 °C /小時，包括其間的所有範圍和子範圍。依據各種實施例，由於從第四溫度到室溫的收縮及/或膨脹水平較低，第三冷卻速率可以是相對較高的。當然，將燒結的生坯冷卻到室溫可以在多於或少於三個步驟中發生，例如兩個、三個或四個或更多個步驟，或者可以包含單一步驟，視需要而定且沒有限制。

【0049】 在下表I中列出例示性且非限制性的熱循環完全是爲了進一步說明本揭示的某些態樣的目的。

表 I：例示性的熱燒結循環

| 階段 | 溫度              | 速率/保持時間      |
|----|-----------------|--------------|
| A  | 25°C → 1000°C   | 50 °C/hr     |
| B  | 1000°C → 1700°C | 25 °C/hr     |
| C  | 1700°C          | 6-48 小時      |
| D  | 1700°C → 1300°C | 25-200 °C/hr |
| E  | 1300°C → 1000°C | 25 °C/hr     |
| F  | 1000°C → 25°C   | 50 °C/hr     |

【0050】 冷卻之後，可以可選地依據所屬技術領域中任何習知的方法進一步處理燒結的耐火材料。例如，可以對燒結的生坯進行機械加工以實現特定的形狀、平滑化、修整、及/或清潔，僅舉幾個可選的製程。可以使用最終的黏結耐火生坯來建造高溫容器的全部或一部分，該高溫容器例如熔化爐及類似物。在某些實施例中，熔化容器可以包含至少一個包含燒結的鎢石耐火材料的內表面。

【0051】 依據本揭示的燒結鎢石耐火材料可以包含至少約80重量%、平均粒度為100微米或更小的鎢石晶粒穿插在玻璃相中，該玻璃相構成少於約20%的、燒結耐火材料的總重量。燒結耐火材料的玻璃相可以包含以上針對方法討論的、以本文中闡述的任何濃度組合的玻璃相成分（例如氧化鋁、二氧化矽、氧化硼、鹼金屬和鹼土金屬氧化物等）。例如，在一些實施例中，燒結的鎢石耐火材料可以包含從約4重量%至約18重量%的二氧化矽（例如約4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、或18重量%）、從約0重量%至約8重量%的氧化鋁（例如約0.25重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、或8重量%）、從約0重量%至約8重量%的氧化硼（例如約0.25重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重

量 %、4 重量 %、5 重量 %、6 重量 %、7 重量 %、或 8 重量 % )、從約 0 重量 % 至約 4 重量 % 的鹼金屬或鹼土金屬氧化物 ( 例如約 0.25 重量 %、0.5 重量 %、1 重量 %、2 重量 %、3 重量 %、或 4 重量 % )、從約 0 - 2 重量 % 的二氧化鈦 ( 例如約 0.25 重量 %、0.5 重量 %、0.75 重量 %、1 重量 %、1.25 重量 %、1.5 重量 %、1.75 重量 %、或 2 重量 % )、以及從約 0 - 8 重量 % 的氧化磷  $P_2O_5$  ( 例如約 1 重量 %、2 重量 %、3 重量 %、4 重量 %、5 重量 %、6 重量 %、7 重量 %、或 8 重量 % )，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0052】 依據某些實施例，燒結的鋯石耐火材料可以包含從約 4 - 10 重量 % 的二氧化矽、從約 0.25 - 4 重量 % 的氧化鋁、從約 0.2 - 4 重量 % 的氧化硼、從約 0 - 2 重量 % 的鹼金屬或鹼土金屬氧化物、從約 0 - 0.5 重量 % 的二氧化鈦、以及從約 0 - 4 重量 % 的氧化磷。在各種實施例中，燒結的鋯石耐火材料可以包含至少約 90 重量 % 的鋯石，例如至少約 95 重量 % 的鋯石、或至少約 96 重量 % 的鋯石，而且鋯石可以具有約 100 微米或更小的平均粒度，例如範圍從約 10 微米至約 80 微米、從約 20 微米至約 70 微米、從約 30 微米至約 60 微米、或從約 40 微米至約 50 微米，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0053】 在非限制性的實施例中，依據本揭示生產的燒結鋯石耐火材料可以是均質的或大體上均質的。如本文中使用的，關於燒結耐火材料的術語「均質的」、「大

體上均質的」及其變體意圖表示材料在橫跨大約等於其其中一個尺寸（例如直徑、長度、寬度、及/或厚度）的長度尺度間表現出物理及/或化學均質性。例如，對於長度10 cm的例示性耐火材料來說，該材料可被描述為橫跨大約等於10 cm的長度尺度大體上均質的。同樣地，尺寸範圍從約20 cm至約150 cm的材料可以是跨越範圍從約20 cm至約150 cm的長度尺度均質的。例如，均質性可以被量測為橫跨給定樣品尺寸的鋯石粒徑分佈。因此，具有大體上均質的晶粒微組織的耐火材料可以在橫跨給定尺寸的粒度上具有極少的或沒有變化，例如在粒度上小於約10 %的變化、小於約5 %的變化、小於約3 %的變化、小於約2 %的變化、或小於約1 %的變化。

【0054】 與在材料的中心會包含較大晶粒並在表面包含較小晶粒的熔鑄耐火物相比，本文揭示的燒結耐火材料可以表現出明顯的均質性，使得沿著給定尺寸（例如厚度、長度、寬度等）橫跨材料的粒度不會變化、或大體上不會變化。在某些實施例中，位於耐火材料表面上的塊體鋯石粒度（例如對於在給定位置的多個鋯石晶粒所取的平均值，例如5個、10個、20個、50個、或100個晶粒）可以大致上等於位於耐火材料之中心區域的塊體鋯石粒度。例如，塊體鋯石粒度值可以在彼此的約10 %內、約5 %內、約3 %內、約2 %內、或約1 %內。依據另外的實施例，位於材料表面上的塊體鋯石粒度可以大

致上等於位於耐火材料的約10%、20%、30%、40%、或50%深度的塊體鎢石粒度。

【0055】 本文揭示的方法及燒結耐火材料可以提供一個或更多個優於先前技藝的方法與熔鑄耐火材料的優點。在某些實施例中，本文揭示的燒結耐火材料可以具有與熔鑄鎢石相當的性能，例如在腐蝕速率、比重、孔隙度、電阻率、及/或導熱率方面，同時還提供熔鑄鎢石不提供的各種優點。例如，燒結的鎢石可以具有更均勻的粒度分佈及/或更細小的粒度，從而可以產生比熔鑄鎢石更低的缺陷率及/或產品產率損失。

【0056】 此外，不像由於材料中存在還原物種而顏色會是灰色的熔鑄鎢石，燒結的鎢石可以完全或大體上被氧化，使得材料具有乳脂色至淺褐色的顏色。因此，儘管安裝在容器中（例如幾個月）之後熔鑄鎢石會在初始期間改變顏色和氧化態，但燒結鎢石可以不需要進一步反應來實現完全的氧化態，從而潛在地縮短了容器的升溫循環時間。此外，與用於製造熔鑄鎢石的方法相比，依據本揭示用於製造黏結耐火材料的方法可以較具成本效益及/或較不複雜。當然，應理解的是，本文揭示的方法和材料可以不具有一個或更多個以上的優點，但都將落入所附申請專利範圍的範圍內。

【0057】 將理解的是，各種揭示的實施例可以涉及關於該特定實施例所描述的特定特徵、元件或步驟。還將理解的是，特定的特徵、元件或步驟雖然是關於一個特

定實施例描述的，但仍可被與替代實施例互換或以各種未圖示的組合或排列組合。

【0058】 還應當理解的是，本文中使用的術語「該」或「一」意指「至少一個」，並且不應被限制於「只有一個」，除非有明確相反的指示。因此，例如提及「一前驅物」包括具有兩個或更多個這種前驅物的實例，除非上下文另有明確的指示。

【0059】 本文中可以將範圍表示為從「約」一個特定值、及/或至「約」另一個特定值。當這樣的範圍被表達時，實例包括從該一個特定值及/或至另一個特定值。類似地，當值被表達為近似值時，藉由使用先行詞「約」將可理解的是，該特定值形成了另一種態樣。將進一步理解的是，每個範圍的端點在關聯另一個端點與獨立於另一個端點時都是有意義的。

【0060】 本文中使用的術語「大體的」、「大體上」及其變體意圖表示所描述的特徵等於或大約等於一個值或描述。此外，「大體上類似的」意圖表示兩個值為相等或大約相等的。在一些實施例中，「大體上類似的」可以表示在彼此的約10%以內的值，例如在彼此的約5%以內、或在彼此的約2%以內。

【0061】 除非另有明確的陳述，否則絕無意使本文闡述的任何方法被解讀為需要其步驟以特定的順序進行。因此，當方法請求項未實際陳述其步驟應遵循的順序、或是申請專利範圍或實施方式中沒有另外具體陳述該等

步驟應被限制於特定的順序時，絕無意圖推斷出任何特定的順序。

【0062】雖然可以使用轉折連接詞「包含」來揭示特定實施例的各種特徵、元件或步驟，但應當理解的是，替代實施例（包括可以使用轉折連接詞「由……所組成」或「基本上由……所組成」描述的那些）也被隱含。因此，舉例來說，包含A+B+C的方法之隱含性替代實施例包括由A+B+C所組成的方法之實施例及基本上由A+B+C所組成的方法之實施例。

【0063】所屬技術領域中具有通常知識者將顯而易見的是，可以在不偏離本揭示的精神和範圍下對本揭示做出各種修改和變化。由於結合本揭示之精神和物質的揭示實施例之修改組合、子組合及變化是所屬技術領域中具有通常知識之人士可以輕易思及的，故應將本揭示解讀為包括在所附申請專利範圍及其均等物之範圍內的一切。

【0064】意圖使以下實例為非限制性的並且只為說明性的，且本發明的範圍係由申請專利範圍界定。

## 實例

### 耐火材料

【0065】依據以下方案藉由混合下表II所列的前驅物成分來製備鋇石耐火材料。將去離子（DI）水（11.5重量％超加成）和氧化鋁加到碗中並混合10分鐘，以形成漿料。將氧化硼加到漿料中，接著另外混合10分鐘。

將二氧化矽煙灰加到漿料中，接著另外混合10分鐘。加入硝酸（使用DI水稀釋的50：50 HNO<sub>3</sub>）以使漿料的pH值來到約3.5。將鋯石加到漿料中並連續混合，直到鋯石均勻分佈。觀察到批料組成物稍微發黏，這可能是由於混合物中存在水合氧化鋁和細小的二氧化矽煙灰。

表二：前驅物材料

|                                            | 成分      |         |         |         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                            | SAB-100 | SAB-101 | SAB-102 | SAB-103 | SAB-104 | SAB-105 | SAB-106 | SAB-107 | SAB-108 |
| 材料前驅物                                      | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % | 材料 wt % |
| 氧化鋯(iv)                                    | 94.02   | 94.19   | 93.74   | 93.82   | 93.31   | 93.04   | 92.57   | 93.57   | 93.14   |
| 二氧化矽（來自Wilmington的煙灰）；氣相二氧化矽               | 5.04    | 5.06    | 5.04    | 5.04    | 5.02    | 5.00    | 4.98    | 5.03    | 5.01    |
| 氫氧化鋁（Dispal 14N480、氧化鋁、Boehmite；）          | 0.94    | 0.41    | 0.87    | 0.43    | 0.92    | 0.93    | 0.99    | 0.44    | 0.48    |
| 氧化硼（0.9869 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ） | 0.00    | 0.33    | 0.35    | 0.70    | 0.75    | 1.03    | 1.47    | 0.96    | 1.38    |
| 總計                                         | 100.00  | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     |

【0066】 從上面的批料組成物製備不同形狀和大小的各種生坯並依據各種熱時間表進行燒結。表III列出從以上前驅物材料（SAB-100和SAB-104）以及從包含各種量的氧化鉀作為附加氧化物（SAB-122-127）的其他前驅物組成物形成的一些例示性燒結耐火組成物。

表III：例示性耐火組成物

| 氧化物                            | 重量%     |         |         |         |         |         |         |         |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                | SAB-100 | SAB-104 | SAB-122 | SAB-123 | SAB-124 | SAB-125 | SAB-126 | SAB-127 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 94.20   | 93.48   | 92.00   | 90.70   | 86.80   | 92.60   | 94.00   | 92.00   |
| SiO <sub>2</sub>               | 5.05    | 5.02    | 6.50    | 6.50    | 11.50   | 5.50    |         | 6.88    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.75    | 0.74    | 0.80    | 1.00    | 0.55    | 0.41    |         | 0.80    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |         | 0.75    | 0.40    | 0.20    | 0.60    | 0.50    |         | 0.20    |
| K <sub>2</sub> O               |         |         | 0.40    | 0.40    | 0.10    | 0.05    |         | 0.12    |
| 總計                             | 100.00  | 100.00  | 100.10  | 98.80   | 99.55   | 99.06   | 100.00  | 100.00  |
| 玻璃相%                           | 5.80    | 6.52    | 8.10    | 8.10    | 12.75   | 6.46    | 6.00    | 8.00    |

前處理

【0067】 依據以下方案製備組成物SAB-104的生胚擠壓棒。在烘箱中將批料組成物從室溫乾燥到40-80℃，以在壓製之前從批料中去除水分。將乾燥的批料粉末化，並通過100目的篩子過篩。將模直接放到氧化鋁托盤（表面上擦有薄的鋁石粉末層）上。將粉末加入並單軸壓到氧化鋁托盤上。藉由在各種溫度（400℃、600℃、800℃、1000℃）下培燒來進行生胚棒的前處理，並在第6圖圖示的韋伯機率圖中繪製這些樣品的斷裂模數（MOR）。雖然未經前處理的生坯表現出約80 psi的MOR，但MOR作為前處理溫度的函數上升，在1000℃的前處理達到高達約3120 psi。

耐腐蝕性

【0068】 依據以下的測試方案測試鋁石耐火材料的耐腐蝕性，其中包括按照上述方案生產的黏結樣品和市售的熔鑄鋁石樣品。將靜態腐蝕測試的實驗設置圖示於第7A圖。將每個耐火物樣品RS研磨到300粒度並使用鉑針PP和融合鋁石環ZC懸掛在鉑坩堝PC（200 cc）上

方。將坩堝和耐火物樣品分別放在爐中並以  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 小時的速率預熱到  $1660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。將  $500$  克的玻璃屑放在坩堝內來預熔玻璃。測試三種不同的玻璃類型，包括 Corning EAGLE XG<sup>®</sup>。在足夠的浸泡時間之後，將耐火物樣品放在坩堝的中心，並使之在溫度下浸泡 3 天。以類似的方式進行動態腐蝕測試，但將四個樣品懸掛在坩堝中並以固定的轉動移動耐火物樣品通過熔融玻璃來模擬流動。

【0069】 第 7B 圖圖示測試之前和之後的耐火物樣品之磨損曲線。浸泡期之後，將以前的棒狀樣品沿著樣品的各個點磨損。分析每個樣品在玻璃線 GL（或熔化線 ML）和在下半 HD 標記的磨損。磨損也會出現在樣品頂端 T，但沒有量測。將靜態腐蝕測試結果呈現於表 IV。將在  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  下使用 EAGLE XG<sup>®</sup> 玻璃進行 3 天的靜態腐蝕測試呈現於表 V。將附加的靜態和動態腐蝕測試結果呈現於表 VI。

表 IV：靜態耐腐蝕性

|         |          |           |       | 總損失        |        | 腐蝕速率          |               |
|---------|----------|-----------|-------|------------|--------|---------------|---------------|
| 溫度      | 玻璃       | 材料        | 時間(天) | ML<br>(mm) | HD(mm) | ML (mm/<br>天) | HD (mm/<br>天) |
| 1662 °C | Eagle XG | 燒結 Zr     | 3     | -0.52      | -0.57  | -0.17         | -0.19         |
|         |          | 燒結 Zr     |       | -1.11      | -0.87  | -0.37         | -0.29         |
|         |          | Scimos CZ |       | -1.19      | -0.81  | -0.40         | -0.27         |
|         |          | Scimos CZ |       | -1.27      | -0.69  | -0.42         | -0.23         |
|         |          | 擠壓 Zr     |       | -1.01      | -0.55  | -0.37         | -0.18         |
| 1666 °C | 2316     | 擠壓 Zr     | 3     | -1.41      | -0.34  | -0.47         | -0.11         |
|         |          | 燒結 Zr     |       | -1.03      | -0.35  | -0.34         | -0.12         |
|         |          | 擠壓 Zr     |       | -1.74      | -0.14  | -0.58         | -0.05         |
| 1715 °C | 2319     | 燒結 Zr     | 3     | -0.64      | 0.05   | -0.21         | 0.02          |
|         |          | 燒結 Zr     |       | -1.07      | 0.05   | -0.36         | 0.02          |
|         |          | 擠壓 Zr     |       | -0.38      | 0.25   | -0.13         | 0.08          |

表 V：靜態耐腐蝕性

|                  | 耐火物（說明）                   | 組成物代號         | 溫度速率<br>（℃/hr） | ML（mm/天）    | HD（mm/<br>天） |
|------------------|---------------------------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| 標準組成物<br>SAB-104 | 尺寸（0.75' x 0.75" x 5"）    | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | 尺寸（0.75' x 0.75" x 5"）    | SAB-104-R     | >100           | 0.64        | 0.38         |
|                  | 尺寸（0.75' x 0.75" x 5"）    | SAB-104-25C   | 25             | 0.62        | 0.37         |
|                  | 塊的塊體中心                    | SAB-104-塊體    | >100           | 0.66        | 0.39         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |
| 玻璃相 wt%<br>變化    | 標準 6.5 wt%玻璃              | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | 7.5 wt%玻璃                 | SAB-120-100   | >100           | 0.67        | 0.38         |
|                  | 10 wt%玻璃                  | SAB-121-110   | >100           | 0.77        | 0.41         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |
| 單軸壓製壓<br>力       | 標準 6.5 wt%玻璃              | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | 標準（0 psi）                 | 434-104-0     | >100           | 0.72        | 0.39         |
|                  | 標準（700 psi）               | 434-104-700   | >100           | 0.75        | 0.40         |
|                  | 標準（15000 psi）             | 434-104-15000 | >100           | 0.71        | 0.39         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |
| 硼含量              | 標準 6.5 wt%玻璃              | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | 低硼                        | SAB-102       | >100           | 0.81        | 0.54         |
|                  | 無硼添加                      | SAB-100-25C   | 25             | 0.6         | 0.35         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |
| 替代鋯石來<br>源       | 鋯石係晶粒 Zr                  | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | CS-10                     | CS10-SAB-304  | >100           | 0.62        | 0.37         |
|                  | 替代物-Saint Gobain          | CC10-SAB-204  | >100           | 0.61        | 0.38         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |
| 鹼金屬添加            | 標準 6.5 wt%玻璃              | SAB-104       | >100           | 0.7         | 0.36         |
|                  | 0.1 wt% K <sub>2</sub> O  | SAB-124-R     | >100           | 未測試         | 未測試          |
|                  | 0.1 wt% K <sub>2</sub> O  | SAB-124-25C   | 25             | 0.64        | 0.35         |
|                  | 0.12 wt% K <sub>2</sub> O | SAB-127-R     | >100           | 0.62        | 0.34         |
|                  | 0.12 wt% K <sub>2</sub> O | SAB-127-25C   | 25             | 0.61        | 0.35         |
|                  | 0.4 wt% K <sub>2</sub> O  | SAB-123-R     | >100           | 0.75        | 0.41         |
|                  | 0.4 wt% K <sub>2</sub> O  | SAB-123-25C   | 25             | 0.71        | 0.56         |
|                  | SCIMOS CZ                 | SCIMOS CZ     | N/A            | 0.68 ± 0.16 | 0.42 ± 0.12  |

表 V I：靜態和動態耐腐蝕性

| 耐火物 | 測試 | 玻璃       | 溫度 (°C) | RPM | ML (mm/天)<br>±0.05 mm/天 | HD (mm/天)<br>±0.05 mm/天 |
|-----|----|----------|---------|-----|-------------------------|-------------------------|
| 101 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.43                   | -0.24                   |
| 104 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.43                   | -0.20                   |
| 112 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.42                   | -0.21                   |
| 117 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | --                      | --                      |
| 118 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.40                   | -0.22                   |
| 119 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.43                   | -0.21                   |
| 295 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | --                      | --                      |
| 296 | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | --                      | --                      |
| CZ  | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.38                   | -0.18                   |
| CZ  | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.34                   | -0.22                   |
| CZ  | 靜態 | EAGLE XG | 1662    | N/A | -0.41                   | -0.25                   |
| 104 | 靜態 | 2318     | 1666    | N/A | -0.65                   | -0.17                   |
| CZ  | 靜態 | 2318     | 1666    | N/A | -0.64                   | -0.19                   |
| 104 | 靜態 | 2319     | 1715    | N/A | -0.45                   | -0.15                   |
| CZ  | 靜態 | 2319     | 1715    | N/A | -0.48                   | -0.16                   |
| 104 | 動態 | EAGLE XG | 1625    | 1.2 | -0.27                   | -0.27                   |
| 117 | 動態 | EAGLE XG | 1625    | 1.2 | -0.30                   | -0.33                   |
| 119 | 動態 | EAGLE XG | 1625    | 1.2 | -0.24                   | -0.27                   |
| CZ  | 動態 | EAGLE XG | 1625    | 1.2 | -0.26                   | -0.30                   |

---表示樣品未能完好渡過測試條件

† ML 和 HD 腐蝕速率的 STD 為~0.03 mm/天（誤差估計為± 0.05 mm/天）

【0070】 如從表 IV-VI 可以理解的，與來自 Saint-Gobain 的比較熔鑄樣品 Scimos CZ 相比，如本文所述生產的燒結鋁石耐火物表現出相當或甚至略佳的靜態和動態耐腐蝕性。

電阻率

【0071】 在 1500 °C 和 1600 °C 下使用 4 線 60 Hz 的 a/c 熱線技術量測尺寸 1.25” x 1.25” x 2.25” 的黏結鋁石耐火物樣品塊 (SAB-104、SAB-123、SAB-127) 之電阻率。將此測試的結果顯示於下表 VII，連同來自

Saint-Gobain 的熔鑄鋯石產品 Scimos CZ 與 MCZ 之歷史值（從 CZ 與 MCZ 在 1540 °C 的值外推並在 1500 °C 與 1600 °C 之間內插黏結鋯石樣品的數據點）。結果證實，黏結鋯石樣品具有與比較的熔鑄鋯石樣品同等的電阻率。

表 VII：電阻率

| 耐火物        | 1500 °C | 1540 °C | 1600 °C |
|------------|---------|---------|---------|
| SCIMOS CZ  |         | 129*    |         |
| SCIMOS MCZ |         | 174*    |         |
| SAB-104    | 139     | 121**   | 94      |
| SAB-123    | 164     | 140**   | 105     |
| SAB-122    | 132     | 116**   | 92      |

\* 歷史數據

\*\*在 1500 °C 與 1600 °C 的數據之間內插

額外測試

【0072】 依據表 I 所列的時間表燒結 SB-104 的壓製生坯。評估本發明的黏結鋯石耐火物的性能，並與來自 Saint-Gobain 的商用熔鑄鋯石產物 Scimos CZ 相比。量測的性質包括磨削、比重、孔隙率、斷裂模數（MOR）、導熱率、熱衝擊，並預估成本。將這些測試結果的總結呈現於下表 VIII。

表 VIII：黏結鋯石耐火物的性質

| 性質  | 與 Scimos CZ 比較                           |
|-----|------------------------------------------|
| 磨削  | 改善<br>10-20 μm 的缺陷，與 CZ 的 200-500μm 缺陷相比 |
| 比重  | 同等<br>5.25，與 CZ 的 5.3 相比                 |
| 孔隙率 | 同等<br><0.01%，與 CZ 的 0.1%相比               |

|                  |                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|
| MOR              | 同等<br>93MPa，與 CZ 的 90MPa 相比                                         |
| 導熱率（800 °C）      | 同等<br>2.5 W/mk，與 2.7 W/mk 相比                                        |
| 熱衝擊（1600-700 °C） | 稍微較差                                                                |
| 成本模型             | 改善<br>黏結的：25%的成本優勢（30%材料損失；16%產率損失）<br>CZ：10%的成本優勢（45%材料損失；60%產率損失） |

結論

【0073】 上表III-VII呈現的數據證實，依據本揭示製備的發明黏結鋇石耐火材料的性能與先前技藝的熔鑄鋇石產品同等（若未更佳）。因此，黏結的鋇石耐火物滿足性能要求，同時還提供了許多的附加效益。例如，黏結的鋇石材料由於較細的微結構可以具有較低的缺陷（磨削）率、可以具有更均勻的微結構、可以更具成本效益、由於已經處於氧化態可以縮短啟動時間、而且可以視需要被輕易地訂製以滿足製程要求。

【符號說明】

【0074】

- 100 漿料
- 110 玻璃前驅物顆粒
- 120 耐火物顆粒
- 130 批料組成物
- 140 黏結耐火材料
- 150 玻璃相
- 220 鋇石顆粒
- 250 玻璃相

【生物材料寄存】

【 0 0 7 5 】      國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 7 6 】      國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種用於製造一燒結耐火材料的方法，包含以下步驟：

製備一漿料，該漿料包含玻璃前驅物顆粒，該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約 1 nm 至約 200 nm 的一平均粒徑；

將鋨石顆粒與該漿料結合以形成一批料組成物，該批料組成物包含至少約 80 % 的鋨石；

從該批料組成物形成一生坯；以及

燒結該生坯以形成燒結耐火材料。

【第2項】 如請求項 1 所述之方法，其中該玻璃前驅物顆粒係選自氧化鋁、二氧化矽、氧化硼、二氧化鈦、氧化磷、鹼金屬和鹼土金屬化合物、以及上述之組合。

【第3項】 如請求項 1 所述之方法，其中該玻璃前驅物顆粒具有範圍從約 2 nm 至約 10 nm 的一平均粒徑。

【第4項】 如請求項 1 所述之方法，其中製備該漿料之步驟包含以下步驟：將該玻璃前驅物顆粒與至少一選自水、醇、及上述之組合的溶劑混合。

【第5項】 如請求項 4 所述之方法，進一步包含以下步驟：對該漿料添加至少一選自鹽酸、硫酸、硝酸、醋酸、丙酸、鹼金屬氫氧化物、氨水、有機胺、及上述之組合的緩衝劑。

【第6項】 如請求項1所述之方法，其中該批料組成物包含至少90重量%的鋨石。

【第7項】 如請求項1所述之方法，其中該鋨石顆粒包含範圍從約1  $\mu\text{m}$  至約20  $\mu\text{m}$  的平均粒徑。

【第8項】 如請求項1所述之方法，其中形成該生坯之步驟包含以下步驟：澆鑄該批料組成物。

【第9項】 如請求項1所述之方法，其中形成該生坯之步驟包含以下步驟：

(a) 乾燥該批料組成物；

(b) 粉末化該批料組成物；

(c) 可選地篩分該粉末化批料組成物；以及

(d) 擠壓該粉末化批料組成物以形成一生坯。

【第10項】 如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：在燒結之前乾燥該生坯。

【第11項】 如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：在燒結之前在範圍從約400  $^{\circ}\text{C}$  至約1000  $^{\circ}\text{C}$  的一溫度下預處理該生坯。

【第12項】 如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：將兩個或更多個生坯彼此接觸放置以形成一組合生坯、可選地施加壓縮力到該組合生坯、以及燒結該組合生坯。

【第13項】 如請求項1所述之方法，其中燒結該生坯

之步驟包含以下步驟：

- (a) 以第一加熱速率從室溫加熱到一第一溫度；
- (b) 以第二加熱速率從該第一溫度加熱到一第二溫度；
- (c) 保持在該第二溫度持續第一滯留時間；
- (d) 以第一冷卻速率從該第二溫度冷卻到一第三溫度；以及
- (e) 以第二冷卻速率從該第三溫度冷卻到室溫。

【第14項】 一種依據如請求項 1 所述之方法製造的燒結鋯石耐火材料。

【第15項】 一種燒結鋯石耐火材料，包含：

至少約 80 重量%、平均粒度約 100 微米或更小的鋯石，

其中該鋯石被穿插在一玻璃相中；以及

其中該燒結耐火材料包含約 20 重量%或更少的該玻璃相。

【第16項】 如請求項 15 所述之燒結鋯石耐火材料，其中該玻璃相包含至少一選自氧化鋁、二氧化矽、氧化硼、二氧化鈦、氧化磷、鹼金屬和鹼土金屬氧化物、及上述之組合的氧化物。

【第17項】 如請求項 15 所述之燒結鋯石耐火材料，其中該耐火材料包含約 4-18 重量%的二氧化矽、約

0-8%的氧化鋁、約0-8%的氧化硼、約0-4%的鹼金屬或鹼土金屬氧化物、約0-2%的二氧化鈦、及約0-8重量%的氧化磷。

【第18項】 如請求項15所述之燒結鋇石耐火材料，其中該耐火材料包含約4-10重量%的二氧化矽、約0.25-4%的氧化鋁、約0.2-4%的氧化硼、約0-2%的鹼金屬或鹼土金屬氧化物、約0-0.5%的二氧化鈦、及約0-4重量%的氧化磷。

【第19項】 如請求項15所述之燒結鋇石耐火材料，包含至少90重量%的鋇石。

【第20項】 如請求項15所述之燒結鋇石耐火材料，其中該鋇石具有範圍從約10  $\mu\text{m}$  至約50  $\mu\text{m}$  的平均粒度。

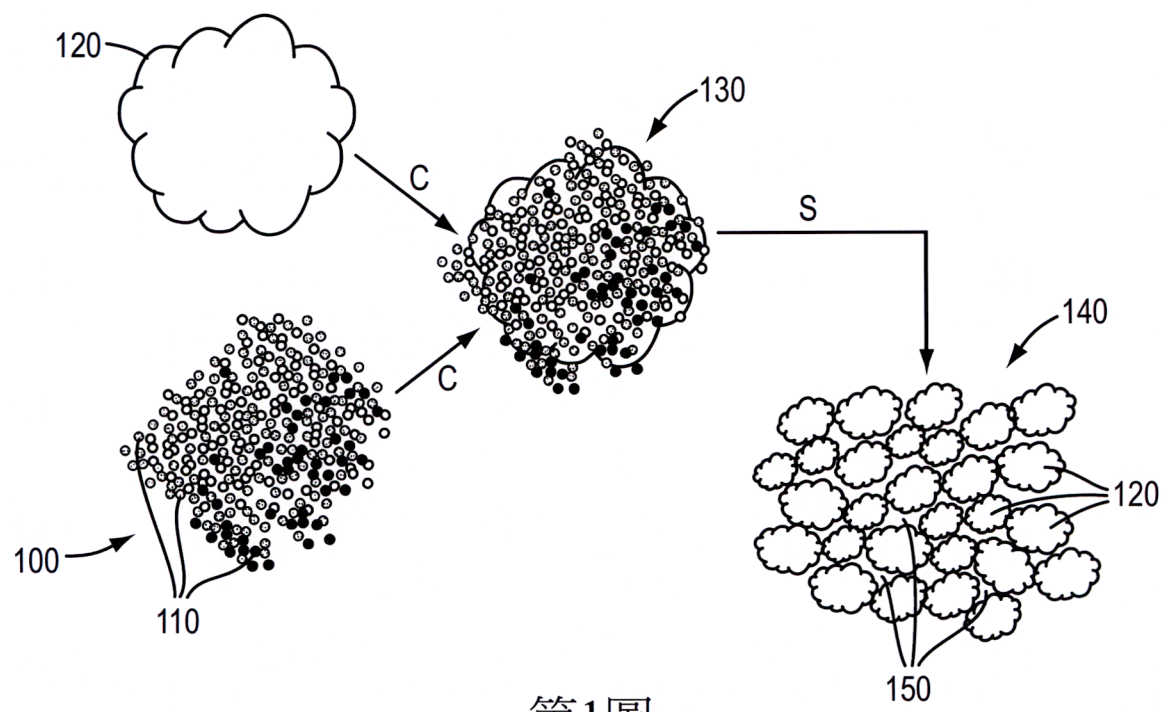
【第21項】 一種熔化容器，具有至少一內表面，該至少一內表面包含如請求項15所述之燒結鋇石耐火材料。

【第22項】 一種燒結鋇石耐火材料，包含至少約80重量%的鋇石，該鋇石具有約100微米或更小的平均粒度，其中該耐火材料中各處的鋇石晶粒微結構為大體上均勻的。

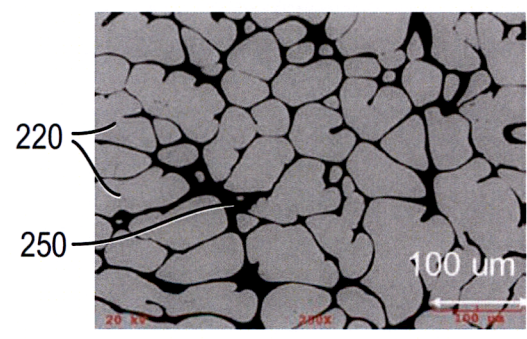
【第23項】 如請求項22所述之燒結鋇石耐火材料，其中位於該耐火材料之表面上的塊體鋇石粒度大致

上等於位於該耐火材料之中心區域中的塊體鋁石粒  
度。

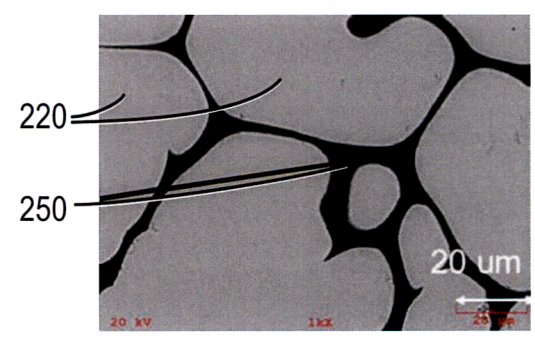
圖式



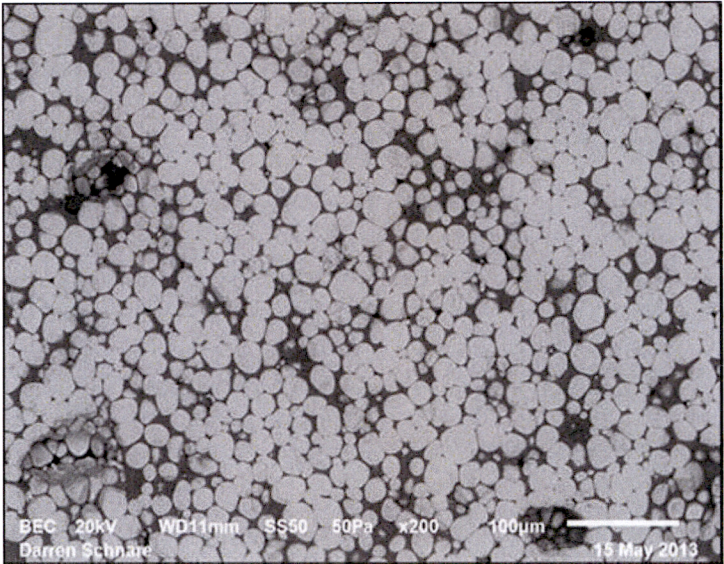
第1圖



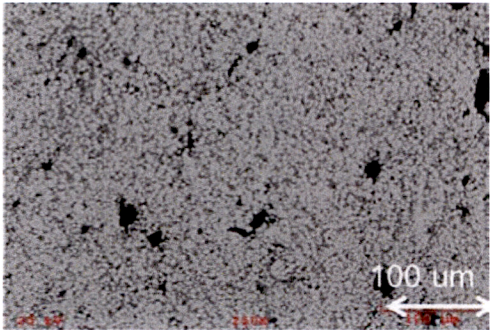
第2A圖



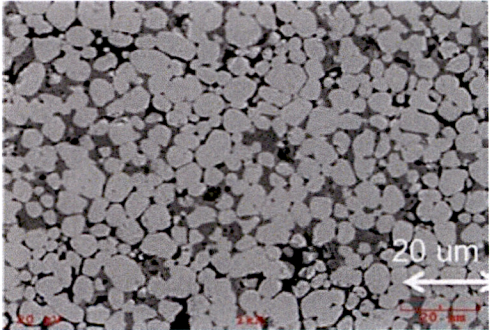
第2B圖



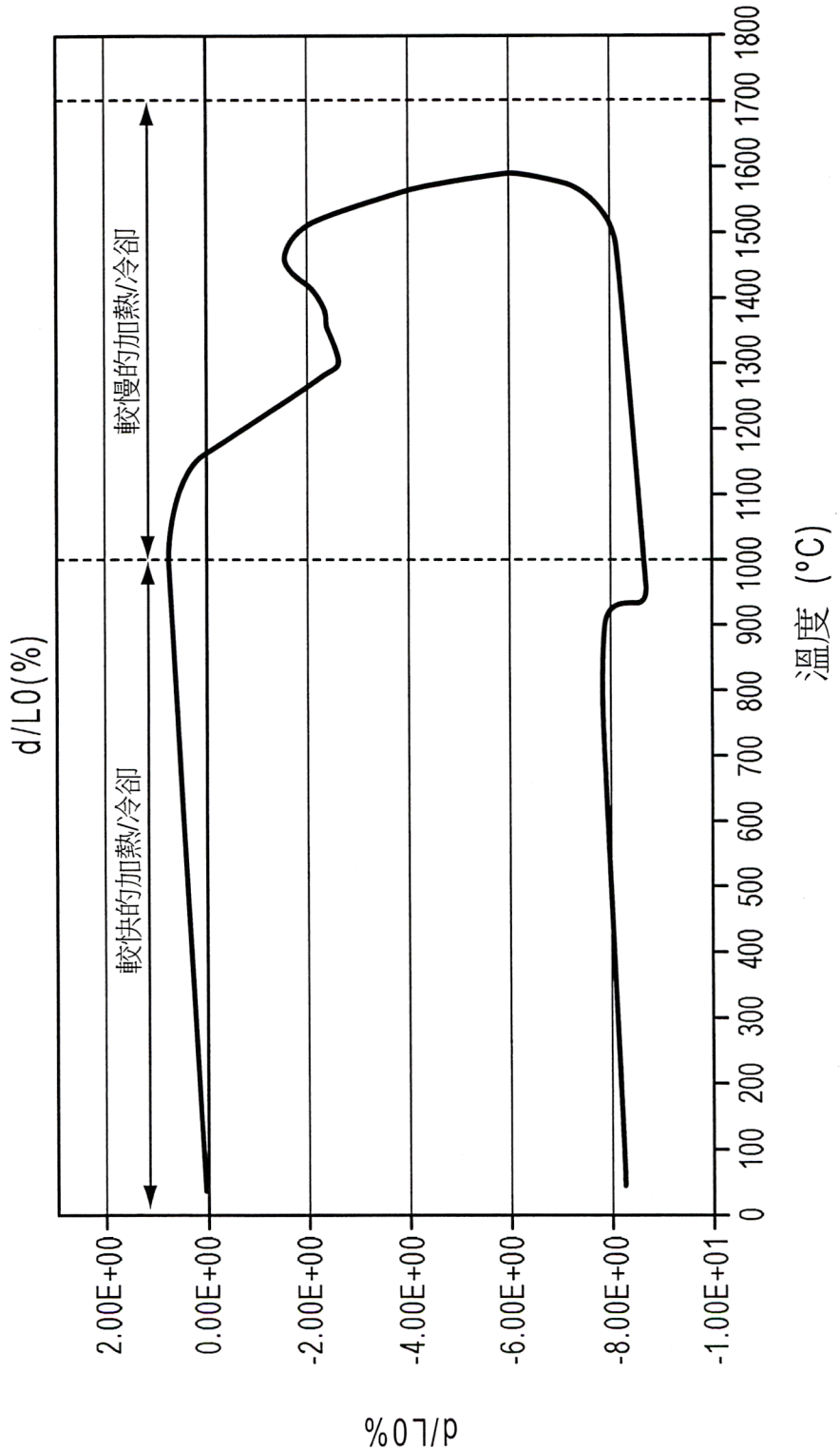
第3圖



第4A圖



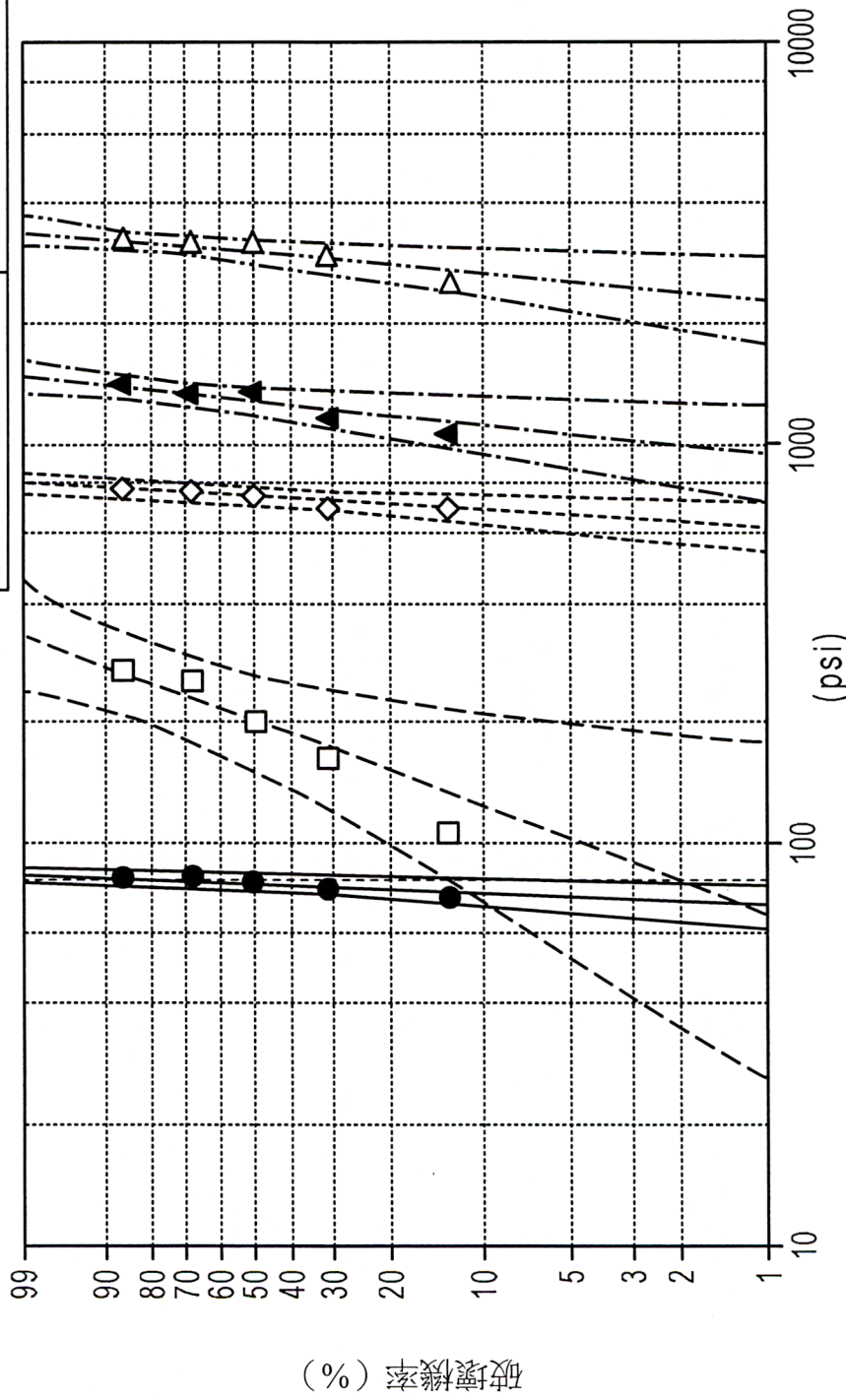
第4B圖



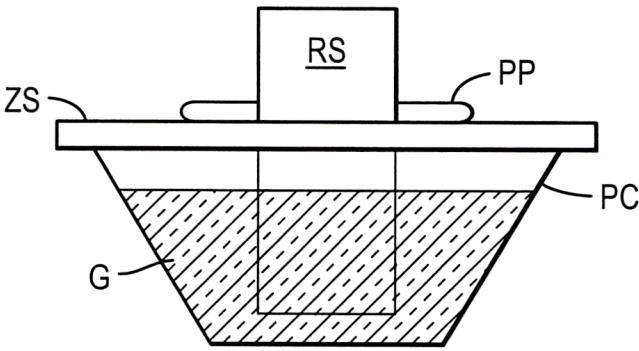
第5圖

SAB-104之機率圖  
韋伯-9-5% C1 (MOR)

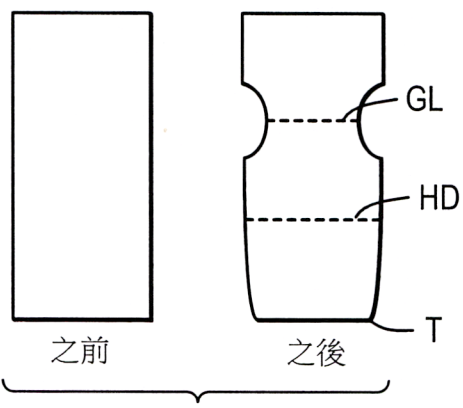
| 變數      |        | m     | So    | N |
|---------|--------|-------|-------|---|
| —●—     | 生胚     | 33.54 | 80.36 | 5 |
| - -□- - | 400°C  | 3.869 | 222.2 | 5 |
| - -◇- - | 600°C  | 24.20 | 757.6 | 5 |
| - -▲- - | 800°C  | 13.48 | 1332  | 5 |
| - -△- - | 1000°C | 15.47 | 3124  | 5 |



第6圖



第7A圖



第7B圖