

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含二氧化鋯和氧化鋁之釉料及其製備。
本發明另係關於可自此釉料得到之成形物件及其用途。

【先前技術】

長久以來，已經知道由經二氧化鋯強化的氧化鋁製得之工具和建構材料。它們具有高強度和破裂韌性。藉由使用球磨機或其類似物加以混合，它們製自以氧化鋯和氧化鋁為基礎之粉末。發現使粉末均勻分佈有其困難性。所得成形物件有強度方面的問題。

此外，藉中和法和共沉澱法而自含有鋯和鋁組份的溶液得到混合的沉澱物且之後加以煅燒和粉化之方法已經被提出。但已發現，即使起始組份之組成相同，也會得到具有不同物化性質之粉末。

也已經知道自含有二氧化鋯的釉料產製由經二氧化鋯強化的氧化鋁構成之材料。

先前技術的氧化鋯－氧化鋁材料通常不具有所欲的韌性和硬度。

【發明內容】

因此，本發明的技術目的是提供得以產製具有高韌度和高硬度之成形物件的釉料。

本發明的另一目的是提供製造此釉料之方法。

(3)

、二模態或單模態分佈為基礎，釉料中之二氧化鋯顆粒具單模態分佈為特別佳者。 d_{50} 以在70至200奈米的範圍內為佳。

本發明中，當存在於釉料中時，顆粒是可彼此分離之單獨顆粒、聚集物和/或附聚物。二氧化鋯顆粒以聚集的一級顆粒形式為佳。所謂的一級顆粒是指顆粒沒有斷裂的化學鍵，無法再進一步破裂。

本發明之釉料中的二氧化鋯在x-射線繞射圖案中僅顯現單斜晶相和四方晶相；無法測得立方體相。釉料中之四方晶相於室溫的比例是由20至70%，30至50%特別佳。

存在於本發明之釉料中的二氧化鋯粉末之BET表面積以 60 ± 15 平方米/克為佳。

此外，有利地，二氧化鋯粉末的顆粒僅具有少量孔隙或完全沒有孔隙。

存在於本發明之釉料中的氧化鋁的平均顆粒直徑超過300奈米。平均直徑的上限是20微米，低於5微米特別佳。

有利地，氧化鋁以未聚集或僅略聚集顆粒形式存在。此處，略聚集是指個別顆粒一起生長但主要部分以個別未聚集的顆粒形式存在。

存在於本發明之釉料中之氧化鋁粉末的BET表面積以0.1至15平方米/克為佳。

此外，已發現到氧化鋁具有的 α -氧化鋁的含量是至少95%較有利。

(5)

- a) 將二氧化鋯含量為由 30 至 75 重量%且選擇性地含有至高 10 重量%且其中的顆粒之平均直徑低於 300 奈米之二氧化鋯粉末的分散液
- b) 於分散條件下，利用連續或分批方式，添加至
- c) 具有氧化鋁含量為由 70 至 90 重量%且選擇性地含有至高 10 重量%調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑且平均顆粒直徑超過 300 奈米之氧化鋁粉末的分散液中，
- d) 其中，氧化鋁和含二氧化鋯的量經選擇為使得二氧化鋯與氧化鋁的比例由 2 : 98 至 20 : 80，和
- e) 其中以釉料總量計，固體含量（氧化鋁和二氧化鋯總和）是由 50 至 85 重量%。

作為二氧化鋯粉末，較佳者係使用藉火燄熱解法製得的粉末。本發明中，所謂的“火燄熱解”是指藉火燄水解反應或火燄氧化反應得到粉末。火燄水解反應是，如，在氫 / 氧火燄中藉四氯化鋯之燃燒作用而形成二氧化鋯。火燄氧化反應是，如，藉有機二氧化鋯先質於氫 / 氧火燄中之燃燒作用而形成二氧化鋯。

例如，較佳地，可使用具有下列特性的鋯混合氧化物粉末：

- 平均主要顆粒直徑：<20 奈米，10-16 奈米較佳，12-14 奈米特別佳；
- 聚集物參數：
 - 平均面積：<10,000 平方奈米，5000-8000 平方奈米

(6)

較佳，

- 平均對等圓直徑： <100 奈米，50-90 奈米較佳，
- 平均聚集物圓周： <700 奈米，450-600 奈米較佳，
- 平均最大聚集物直徑： <150 奈米，100-150 奈米特別佳，

別佳，

- 平均最小聚集物直徑： <100 奈米，60-90 奈米特別佳。

此粉末之產製述於 2004 年 12 月 22 日提出申請的德國專利案第 102004061698.1 號。茲將此專利申請案的內容完全列入本專利申請案作為參考。

製備本發明之釉料所用之二氧化鋯分散液須具有對於沉積作用、結塊和稠化之良好安定性。該分散液可藉由以高能量研磨機分散此粉末而得。以此方式製得之分散液具有室溫可傾倒性至少 1 個月，通常至少 6 個月，且不須事先再分散。此外，其於切剪速率範圍由 1 至 1000 秒^{-1} 和溫度為 23°C 之黏度低於 1000 mPas ，低於 100 mPas 特別佳。此分散液以具有顆粒尺寸單模態分佈為佳。

此方法中，預分散液被分成至少兩個次流，這些次流被置於壓力至少 500 巴（500 至 1500 巴較佳，2000 至 3000 巴特別佳）的高能量研磨機中，藉由噴嘴釋壓並得以在充滿氣體或液體的反應空間中彼此衝擊並藉此研磨，之後，選擇性藉其他分散液介質，使分散液具有所欲含量。

可以使用分散液實施此方法，該分散液經一度研磨且被循環且再以高能量研磨機研磨 2 至 6 次。以此方法，可

(7)

得到具有較小顆粒尺寸和 / 或不同分佈 (如 , 單模態或二模態) 之分散液。此外 , 較佳地 , 在高能量研磨機中 , 於 2000 至 3000 巴壓力實施此方法。此方式亦得以得到具有較小顆粒尺寸和 / 或不同分佈 (如 , 單模態或二模態) 之分散液。

該分散液之產製述於 2004 年 12 月 22 日提出申請的德國專利案第 102004061697.3 號。茲將此專利申請案的內容完全列入本專利申請案作為參考。

本發明另提供一種成形物件 , 其包含氧化鋁和二氧化鋯且二氧化鋯含量是由 2 至 20 重量 % , 其中該氧化鋯

- 均勻地分佈於成形物件中 ,
- 在 x-射線繞射圖案中 , 顯現四方晶和單斜晶粒 , 且其中四方晶相的比例由 20 至 70% , 和
- 單斜晶粒的尺寸由 20 至 40 奈米 ,
- 四方晶粒的尺寸由 30 至 50 奈米。

較佳地 , 本發明之成形物件沒有範圍 <10 微米的微孔隙。

本發明另提出製造本發明之成形物件之方法 , 其中

- 本發明之釉料先於模具中澆鑄並乾燥而製得生坯體 , 和
- 自模具移出之後 , 此生坯體於 1300℃ 至 1700℃ 溫度下在氣體環境中或在減低的壓力下煅燒。

本發明另提供本發明之釉料於製造工具、建材和骨植入物之用途。

(8)

【實施方式】

分析：藉動態光散射測定中間值。所用儀器：Horiba LB-500。分散液的黏度係藉 Brookfield 旋轉黏度計於 23 °C 與切剪速率有關的測定。BET 表面積係根據 DIN 66131 測定。

氧化鋁：

粉末：所用的氧化鋁粉末是 CT 3000 SG，其得自 Almatix GmbH。此材料具單模態顆粒尺寸分佈，其具有 d_{50} 為 0.8 微米。BET 表面積是 7.5 平方米 / 克。

分散液 1 (D1)：3000 克氧化鋁粉末於 690 克水、18 克 Optapix AC95、18 克 Dolapix CE64 和 1.2 克 Contraspum 存在時，在攪拌的球磨機（載量：5000 克，研磨介質由氧化鋁所構成）中研磨 3 小時。此分散液之組成示於表 1。此釉料於使用前通過 125 微米篩網。

二氧化鋯

粉末：包含辛酸鋯（相當於 24.4 重量 % ZrO_2 ）和 0.3 重量 % HfO_2 、39.6 重量 % 辛酸、3.5 重量 % 2-（2-丁氧基乙氧基）乙醇和 32.2 重量 % 汽油之溶液和包含正丙氧化鋯（相當於 27.8 重量 % ZrO_2 ）和 0.5 重量 % HfO_2 、30.5 重量 % 正丙醇和 41.2 重量 % 四正丙氧化物之溶液以 90：10 的比例於 50°C 下混合。藉直徑 0.8 毫米的噴嘴，使 1500 克 / 小時所得均勻溶液於 5 標準立方米 / 小時空氣中霧化。所得氣溶膠餵至由氫（5.0 標準立方米 / 小時）和主要空氣

(9)

(10 標準立方米 / 小時) 製得的火燄中，並燒入反應空間中。

此外，20 標準立方米 / 小時 (次要) 空氣引至反應空間中。之後，熱氣體和固體產物於冷卻區中冷卻。所得粉末沉積於濾液中。

所得的二氧化鋯粉末具有下列物理性質：ZrO₂ 含量：98.72 重量%，HfO₂ 含量：1.28 重量%；BET 表面積：63 平方米 / 克；單斜晶 / 四方晶相比 (XRD)：64/36；充填密度：95 克 / 升；乾燥失重：1.03 重量%；燒失量：2.08 重量%；pH：5.32。

分散液 2 (D2)：42.14 克去離子水和 1.75 公斤 Dolapix CE64 (Zschimmer & Schwartz) 置於批次槽中，之後藉由 Ystral Conti-TDS 3 抽吸管 (靜子縫隙：4 毫米環和 1 毫米環，轉子 / 靜子間隔：約 1 毫米) 於剪切條件下添加 43.9 公斤前述製得之二氧化鋯粉末。完成吸入操作之後，關閉抽氣口並持續於 3000 rpm 切剪 10 分鐘。預分散液於壓力為 2500 巴時，使用直徑 0.3 毫米的鑽石噴嘴，五度通過 Sugino Ultimaizer HJP-25050 高能量研磨機。以此方式得到之分散液的二氧化鋯含量是 50 重量%，中間值是 112 奈米，在 100 秒⁻¹ 和 23℃ 下的黏度是 27 mPas。對於沉積、結塊和稠化具至少 6 個月的安定性。

釉料 S1 (比較例)：氧化鋁分散液 D1 作為比較例。其組成示於表 1。

釉料 S2 (根據本發明)：二氧化鋯分散液 (D II) 藉

(10)

標準攪拌器之助而引至氧化鋁分散液（D1）中。其組成示於表 1。

表 1：釉料組成

	S1 的量 (質量 %)	S2 的量 (質量 %)
氧化鋁 ^{a)}	100	89.6
水	23	23
氧化鋁分散液 D2	-	10.3
Optapix AC 95 ^{b)}	0.6	0.6
Dolapix CE 64 ^{c)}	0.6	0.6
Contraspum	0.04	0.04

a) CT 3000 SG, Alcoa; b)、c) : Zschimmer & Schwarz;

試樣之製備

藉固體澆鑄（即，釉料倒在硬石膏模具中）並形成坯體（即，硬石膏自釉料吸水並使其凝固）而製得試樣。以此方式，整個模具被一點一點地填充；連續引入其他釉料，形成最終試樣。此試樣在電熱式實驗室電灶中燃燒。根據表 2 中的值設定燃燒曲線。

表 2：燒結曲線

梯度 [瓦 小時]	目標溫度 [°C]	停留時間 [小時]
100	400	
300	1600	2
300	RT	

(11)

試驗程序

經燒結的試樣被切成尺寸 6x8x55 毫米並於檢測前經研磨。使用 EN 843-1 作為規範地定出這些值，此處的標準尺寸是 3x4x50 毫米。試樣經拋光至細度為 20 微米，之後在邊緣形成凹槽。

藉 TIRA Test 2850 通用測試機，在 4 點彎曲試驗中測定試樣的強度；較低的接觸間隔是 40 毫米，較高接觸間隔是 20 毫米。

孔隙度和總密度之測定係根據浮力法進行。

Vickers 硬度係於經拋光的區域上使用得自 Zwick Prüftechnik GmbH 的儀器測定。此測定之載重是 0.5 公斤，所以硬度以 $HV_{0.5}$ 表示。欲製備經拋光的區域，試樣埋在環氧樹脂中且表面拋光至細度為 1 微米。

使用 Jeol 6460F 儀器進行掃描式電子顯微研究，元素分析係以 Röntec 的 EDX 儀器進行。用於樣品製備，碳蒸鍍在經拋光的區域上。

移除環繞製得之經拋光的區域之環氧樹脂，此陶瓷試樣於 1500°C 下老化 1 小時。此使得晶粒邊界環繞著顆粒，且在掃描式電子顯微鏡下，微結構的各構份非常易見。

結果

強度檢測：發現二氧化鋯分散液提高了 Al_2O_3 陶瓷的強度。

(12)

孔隙度和總密度：此二釉料 S1 和 S2 之孔隙值低於 1.5%，因此材料可描述為“緻密”。絕對值 <1.5% 代表孔隙度在測定方法的測定限制內。

添加分散液 D2 導致總密度提高。釉料 S1 的總密度約 3.9，釉料 S2 的總密度約 4.0 克 / 立方公分。

硬度之測定和 Vickers 切痕之評估：檢測之試樣的硬度非常高，其平均值在 17 至 19 GPa 的範圍內。此外，相較於釉料 S1，添加奈米尺寸二氧化鋯顆粒（釉料 S2）導致絕對硬度提高及變化範圍略為降低。微尺寸二氧化鋯顆粒未見此效應。此處添加微尺寸二氧化鋯顆粒導致總微結構之硬度降低。

自釉料 S1 得到之成形物件的裂紋明顯比自釉料 S2 得到之成形物件長得多。

微結構之檢測：穿透式電子顯微鏡顯示自釉料 S2 得到之成形物件經非常緻密地燒結。此外，未見大孔隙。另一方面，自釉料 S1 得到之成形物件在 <10 微米的範圍內具明顯孔隙度。二氧化鋯顆粒非常均勻地分佈於微結構中。它們主要位於氧化鋁顆粒之間的間隙中。此二氧化鋯顆粒是單斜晶和四方晶系微晶。二氧化鋯之定性相分析指出，自釉料 S2 得到之成形物件中的單斜晶 / 四方晶比基本上與在釉料 S2 本身中相同。

發現自釉料 S2 得到之成形物件中之氧化鋁顆粒的尺寸明顯比自釉料 S1 得到之成形物件中者來得小。在根據本發明之釉料 S2 中之奈米尺寸二氧化鋯粉末作為氧化鋁

(13)

顆粒的生長抑制劑。此效應與所發現的性質非常有關，即，在 Vickers 硬度的顯微圖中，較高強度合併較高硬度及較小裂紋。因為微結構中的裂紋不易傳播，所以，此插置的二氧化鋯顆粒亦導致微結構之應力。此又改良了強度和硬度。

五、中文發明摘要

發明之名稱：含二氧化鋯和氧化鋁之釉料及由彼製得的成形物件

一種含有至少一種氧化鋁粉末和至少一種未安定化的二氧化鋯粉末之釉料，其中

- a) 二氧化鋯粉末
 - i) 具有平均顆粒直徑低於 300 奈米，
 - ii) 在 x-射線繞射圖案中僅顯現單斜晶相和四方晶相，而其中四方晶相於室溫的比例是由 20 至 70%，和
 - iii) 以釉料總量計，其存在比例由 2 至 20 重量%，
- b) 氧化鋁粉末
 - i) 具有平均顆粒直徑高於 300 奈米，
 - iii) 以釉料總量計，其存在比例由 80 至 98 重量%，
- c) 以釉料總量計，固體含量(氧化鋁和二氧化鋯總和)由 50 至 85 重量%。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Slip containing zirconium dioxide and aluminium oxide and shaped body obtainable therefrom

Slip containing at least one aluminium oxide powder and at least one unstabilized zirconium dioxide powder, wherein

- a) the zirconium dioxide powder
 - i) has a mean particle diameter of less than 300 nm,
 - ii) shows only the monoclinic phase and the tetragonal phase in the X-ray diffraction pattern, with the proportion of tetragonal phase at room temperature being from 20 to 70%, and
 - iii) is present in a proportion of from 2 to 20% by weight, based on the total amount of the slip,
- b) the aluminium oxide powder
 - i) has a mean particle diameter of more than 300 nm and
 - ii) is present in a proportion of from 80 to 98% by weight, based on the total amount of the slip, and
- c) the solids content, as the sum of aluminium oxide and zirconium dioxide, is from 50 to 85% by weight, based on the total amount of the slip.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

I333940

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

修正
97.2.4日
補充

850092

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公 告 本

※申請案號：95115757

※申請日期：95年05月03日

※IPC分類：

C04B 35/119

一、發明名稱：

(中) 含二氧化鋯和氧化鋁之釉料及由彼製得的成形物件

(英) Slip containing zirconium dioxide and aluminium oxide and shaped body obtainable therefrom

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

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

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街一之十一號

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

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 莫尼卡 奧斯沃 (英) OSWALD, MONIKA

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 克勞斯 戴勒 (英) DELLER, KLAUS

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 沃夫剛 柯倫柏格 (英) KOLLENBERG, WOLFGANG

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 戴特 尼可雷 (英) NIKOLAY, DIETER

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/05/04 ; 102005020781.2 ☒ 有主張優先權

I333940

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

修正
97.2.4日
補充

850092

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公 告 本

※申請案號：95115757

※申請日期：95年05月03日

※IPC分類：

C04B 35/119

一、發明名稱：

(中) 含二氧化鋯和氧化鋁之釉料及由彼製得的成形物件

(英) Slip containing zirconium dioxide and aluminium oxide and shaped body obtainable therefrom

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

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

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街一之十一號

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

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 莫尼卡 奧斯沃 (英) OSWALD, MONIKA

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 克勞斯 戴勒 (英) DELLER, KLAUS

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 沃夫剛 柯倫柏格 (英) KOLLENBERG, WOLFGANG

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 戴特 尼可雷 (英) NIKOLAY, DIETER

國 籍：(中) 德國 (英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/05/04 ; 102005020781.2 ☒ 有主張優先權

(2)

本發明的另一目的是提供使用此釉料製得之成形物件。

本發明的另一目的是提供一種含有至少一種氧化鋁粉末和至少一種未安定化的二氧化鋯粉末之釉料，其中

a) 二氧化鋯粉末

i) 具有平均顆粒直徑低於 300 奈米，

ii) 在 x-射線繞射圖案中僅顯現單斜晶相和四方晶相，而其中四方晶相於室溫的比例是由 20 至 70%，和

iii) 以氧化鋁和二氧化鋯總和計，其存在比例由 2 至 20 重量%，

b) 氧化鋁粉末

i) 具有平均顆粒直徑高於 300 奈米，

ii) 以氧化鋁和二氧化鋯總和計，其存在比例由 80 至 98 重量%，

c) 以釉料總量計，固體含量（氧化鋁和二氧化鋯總和）由 50 至 85 重量%。

本發明之二氧化鋯粉末未經安定化，即，嫻於此技術者已經知道之用以安定二氧化鋯的元素（如，Y、Ca、Mg 或鈦）不存在於粉末中或僅以沒有安定化效果的少量存在。此粉末的二氧化鋯含量至少 97 重量%，通常至少 99 重量%。此外，其可含高至 2.5 重量%二氧化鈣作為附帶組份。

本發明中，中間值是體積加權的顆粒尺寸分佈 d_{50} 。根據本發明，本發明之釉料中之二氧化鋯顆粒的中間尺寸低於 300 奈米。顆粒尺寸分佈的中間值可以顆粒的三模態

本發明之釉料中的液相可以是水、一或多種有機溶劑或水與有機溶劑之單相混合物。此液相完全由水或主要由水所構成較有利。

此處，“主要”是指本發明之釉料可以另含有以釉料計為至高 10 重量 % 之調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑。

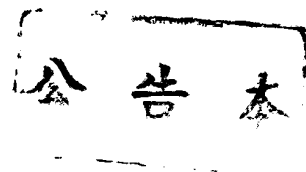
本發明中，“表面修飾”是指存在於二氧化鋯粉末表面上的至少一部分羥基與表面修飾劑反應而形成化學鍵。此化學鍵以介於表面修飾劑和顆粒之間的共價、離子或配位鍵為佳，但亦可為氫鍵。

本發明中，“配位鍵”是指形成錯合物。因此，例如，布氏或路易士類型的酸 / 鹼反應、錯合物形成或酯化反應可於修飾劑的官能基和顆粒之間進行。

此官能基以羧酸基、醯氨基、酯基、腈基或異腈基、OH 基、SH 基、環氧基、酞基、酸醯胺基、一級、二級或三級胺基、Si-OH 基、可水解的矽烷基團或 C-H 酸基（如同在 β -二羰基化合物中者）為佳。此表面修飾劑亦可包含超過一個該官能基，例如，於甜菜鹼、胺基酸、EDTA 中之情況。

特別有利地，3-胺基丙基三乙氧基矽烷（AEMO）、多元羧酸的銨鹽（如，Dolapix CE64，得自 Zschimmer & Schwarz）和 / 或氫氧化四烷基銨（如，氫氧化四甲基銨或氫氧化四乙基銨）用於二氧化鋯粉末之表面修飾。

本發明另提供製造本發明之釉料之方法，其中



十、申請專利範圍

附件 3A

第 95115757 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 99 年 4 月 20 日修正

1. 一種含有至少一種氧化鋁粉末和至少一種未安定化的二氧化鋯粉末之釉料，其特徵在於

a) 該未經安定化的二氧化鋯粉末

i) 不含或含有不足以產生安定作用的量之 Y、Ca、Mg 或鈦，

ii) 具有 70 至 200 奈米之平均顆粒直徑，

iii) 在 x-射線繞射圖案中僅顯現單斜晶相和四方晶相，而其中四方晶相於室溫的比例是由 20 至 70%，和

iv) 以氧化鋁和二氧化鋯總和計，其存在比例由 2 至 20 重量%，

b) 該氧化鋁粉末

i) 具有高於 300 奈米且低於 5 微米之平均顆粒直徑，

ii) 以氧化鋁和二氧化鋯總和計，其存在比例由 80 至 98 重量%，及

c) 以釉料總量計，固體含量（氧化鋁和二氧化鋯總和）是由 50 至 85 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中二氧化鋯粉

末以附聚形式存在。

3. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中二氧化鋯粉末之 BET 表面積是 60 ± 15 平方米 / 克。

4. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中二氧化鋯粉末沒有孔隙。

5. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中氧化鋁顆粒粉末的 BET 表面積是 0.1 至 15 平方米 / 克。

6. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中氧化鋁中之 α -氧化鋁的含量是至少 95%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中該釉料另外包含水作為液相。

8. 如申請專利範圍第 1 項之釉料，其中該釉料含有至高 10 重量 % 之調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑，其中該調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑是選自 3-胺基丙基三乙氧基甲矽烷、多元羧酸的銨鹽和氫氧化四烷基銨中之一或多者。

9. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之釉料的方法，其特徵在於

- a) 二氧化鋯粉末的分散液，其中二氧化鋯含量為由 30 至 75 重量 % 且選擇性地含有至高 10 重量 % 之調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑且其中的顆粒之平均直徑為 70 至 200 奈米，
- b) 於分散條件下，利用連續或分批方式，添加至
- c) 氧化鋁粉末的分散液中，其中氧化鋁含量為由 70

至 90 重量 % 且選擇性地含有至高 10 重量 % 之調整 pH 的添加劑和 / 或修飾表面的添加劑且平均顆粒直徑為高於 300 奈米且小於 50 微米，

d) 其中，氧化鋁和二氧化鋯的含量經選擇為使得二氧化鋯與氧化鋁的比例由 2 : 98 至 20 : 80，和

e) 其中以釉料總量計，固體含量（氧化鋁和二氧化鋯總和）是由 50 至 85 重量 %。

10. 一種成形物件，其係由申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之釉料製得，其包含氧化鋁和二氧化鋯，且二氧化鋯含量是由 2 至 20 重量 %，其中該氧化鋯

— 均勻地分佈於成形物件中，

— 在 x-射線繞射圖案中，顯現四方晶和單斜晶粒，

且其中四方晶相的比例由 20 至 70%，和

— 單斜晶粒的尺寸由 20 至 40 奈米，

— 四方晶粒的尺寸由 30 至 50 奈米。

11. 如申請專利範圍第 10 項之成形物件，其中該成形物件沒有 <10 微米範圍內的微孔隙。

12. 一種製造如申請專利範圍第 10 或 11 項之成形物件之方法，其中

— 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之釉料先於模具中澆鑄並乾燥而製得生坯體，和

— 自模具移出之後，此生坯體於 1300℃ 至 1700℃ 溫度下在氣體環境中或在減低的壓力下煅燒。

13. 一種使用如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之釉

料於製造工具、建材和骨植入物之用途。