



(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 201819341 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：106116538

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C04B35/48 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/20 美國 62/339,224

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國

(72)發明人：貝克豪斯利可特 莫尼卡 BACKHAUS-RICOULT, MONIKA (US)；布克拜得 黛
娜克雷格 BOOKBINDER, DANA CRAIG (US)；費牙哥 理察麥可 FIACCO,
RICHARD MICHAEL (US)；凱撒 湯瑪斯戴爾 KETCHAM, THOMAS DALE
(US)；史雀瑪弘 保羅美納德 SCHERMERHORN, PAUL MAYNARD (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：30 項 圖式數：20 共 92 頁

(54)名稱

純化陶瓷材料及其製備方法

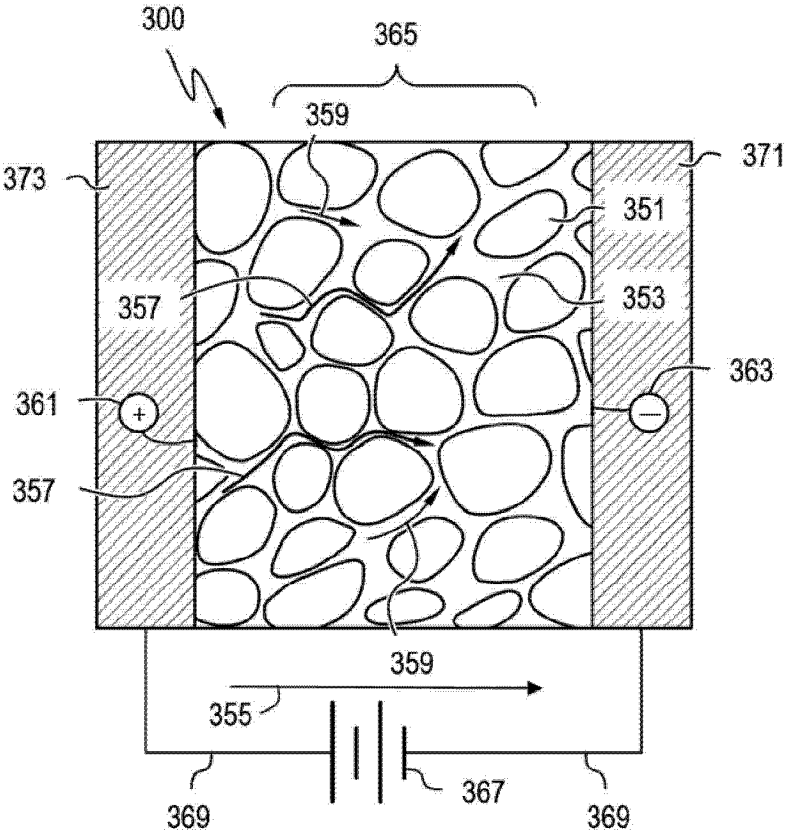
PURIFIED CERAMIC MATERIALS AND METHODS FOR MAKING THE SAME

(57)摘要

本文揭示的是包含陶瓷相和玻璃相及減少的鹼金屬含量或減少的鐵含量中之至少一者的陶瓷材料。本文還揭示了具有相對低的潛變率的陶瓷材料、以及包含此類材料的玻璃成形體、及使用此類成形體製造玻璃製品的方法。還揭示的是用於構建玻璃製造容器的耐火磚。本文進一步揭示用於處理陶瓷材料以減少鹼金屬或鐵含量中之至少一者的方法。

Disclosed herein are ceramic materials comprising a ceramic phase and a glass phase and at least one of a reduced alkali content or a reduced iron content. Ceramic materials having relatively low creep rates are also disclosed herein, as well as glass forming bodies comprising such materials, and methods for making glass articles using such forming bodies. Refractory bricks for constructing glass manufacturing vessels are also disclosed. Methods for treating ceramic materials to reduce at least one of the alkali or iron content are further disclosed herein.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 300 . . . 陶瓷體
- 351 . . . 陶瓷相
- 353 . . . 玻璃相
- 355 . . . 箭頭
- 357 . . . 箭頭
- 359 . . . 箭頭
- 361 . . . 正電位區域
- 363 . . . 負電位區域
- 365 . . . 內部區域
- 367 . . . 電壓電源
- 369 . . . 引線
- 371 . . . 陰極
- 373 . . . 陽極

第3圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】純化陶瓷材料及其製備方法

【英文發明名稱】PURIFIED CERAMIC MATERIALS AND METHODS FOR MAKING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本專利申請案根據專利法主張於2016年5月20日提出申請的美國臨時專利申請案序號第62/339224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。

【0002】 本揭示大體而言係關於耐火材料及其製造方法，更具體言之係關於包含陶瓷相和玻璃相的經處理陶瓷材料、以及包含該經處理陶瓷材料的玻璃成形體。

【先前技術】

【0003】 高性能顯示裝置，例如液晶顯示器（LCD）和電漿顯示器，常被用於各種電子設備，例如手機、筆記型電腦、電子平板電腦、電視機、及電腦監視器。目前市售的顯示裝置會採用一個或更多個高精度玻璃片，例如作為電子電路元件的基板、導光板、彩色濾光片、或蓋玻璃，僅舉幾個應用。用於製造此類高品質玻璃基板的領先技術是由Corning公司開發的熔融拉伸製程，並被描述於例如美國專利第3,338,696號和第3,682,609號中，將該等專利之全部內容以引用方式併入本文中。

【0004】 熔融拉伸製程通常使用包含槽和下部的成形體（例如溢流槽），下部具有楔形的橫截面，且兩個主要

成形表面向下傾斜以在根部會合。在操作過程中，槽被填滿熔融玻璃，從而允許熔融玻璃流過槽的側邊並沿著兩個成形表面向下流而成為兩個玻璃帶，這兩個玻璃帶最終在根部會聚並熔合在一起而形成一體的玻璃帶。因此，玻璃帶可以具有兩個未接觸成形體表面的原始外表面。然後可以將帶下拉並冷卻以形成具有期望厚度和原始表面品質的玻璃片。

【0005】 用於玻璃製造製程的成形體可以由諸如陶瓷的耐火材料建造。其他玻璃製造容器，例如熔爐和熔化器，也可由耐火材料建造，例如耐火磚。此類成形體和容器的壽命週期會取決於用以建造成形體和容器的耐火材料的耐用性。例如，由於與熔融批料接觸，容器壁會逐漸損耗。因此，用以建造玻璃製造用容器的耐火材料應當展現高耐腐蝕性、低導熱性、高電阻率、及/或高機械強度，以經受嚴苛的溫度及與處理熔融材料相關的其他條件。

【0006】 耐火材料在熔化製程期間的損耗不僅會在形成洩漏路徑方面造成安全隱患（可能包含設備的操作安全），而且還會污染批料。例如，假使一塊耐火材料破裂成為熔體，則可能會在最終產品中產生不可接受的雜質或夾雜物缺陷。或者，假使耐火材料不理想地與熔融玻璃反應，則氣泡、夾雜物、或其他缺陷會形成在生成的玻璃片中，使得生成的玻璃片不適合使用。因此，使用可承受處理的嚴苛條件持續延長的時間的耐火材料會是重要的。

【0007】 成形體傾向於長度比橫截面更長，因此由於與熔融批料相關的負載和高溫，成形體可能會隨著時間而下垂。槽邊（或溢流堰）也可能變形，例如，由於熔融玻璃的流動，溢流堰可能會隨著時間而分開。當成形體下垂及/或變形時，控制玻璃帶的品質及/或厚度會變得越來越困難。更高溫的操作會因為耐火材料的潛變而加速成形體變形。潛變對於用以製造較大玻璃片（例如第8代（2200 x 2500 mm）或第10代（2850 x 3050 mm））的較大（例如較長及/或較重）成形體可能是特別有問題的，導致隨著時間提高的故障可能性。

【0008】 消費者對於具有不斷增長的尺寸和影像品質要求的高性能顯示器的需求驅動了對於用於生產大型、高品質、高精度玻璃片的改良製造製程的需求。因此，提供可承受高溫及/或腐蝕性條件持續延長時間而不損害安全及/或產品品質的耐火材料將是有利的。提供用於生產此類具有降低成本及/或複雜性的耐火材料的方法也會是有利的。此外，提供具有降低潛變率的耐火材料用於製造尺寸適用於建造大型設備且隨時間的下垂減少的成形體或其他玻璃處理容器會是有利的。

【發明內容】

【0009】 本揭示係關於陶瓷材料，該陶瓷材料包含陶瓷相；玻璃相；及以下中之至少一者：（a）依重量計少於或等於約100 ppm的總鹼金屬含量；或（b）依重量計少於或等於約300 ppm的鐵含量。本揭示還關於陶瓷材

料，該陶瓷材料包含陶瓷相；玻璃相；及以下中之至少一者：（a）在1180 °C和1000 psi下小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；（b）在1250 °C和1000 psi下小於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；或（c）在1300 °C和625 psi下小於約 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率。在一些實施例中，這些陶瓷材料也可以包括至少一個以下特徵：

- （1）依重量計少於或等於約50 ppm的總鹼金屬含量；
- （2）依重量計少於或等於約20 ppm的總鹼金屬含量；
- （3）依重量計少於或等於約5 ppm的總鹼金屬含量；
- （4）依重量計範圍從約1 ppm至約100 ppm的總鹼金屬含量；
- （5）依重量計少於或等於約50 ppm的鈉；
- （6）依重量計少於或等於約10 ppm的鈉；
- （7）依重量計少於或等於約5 ppm的鈉；
- （8）依重量計少於或等於約20 ppm的鋰；
- （9）依重量計少於或等於約5 ppm的鋰；
- （10）依重量計少於或等於約1 ppm的鋰；
- （11）依重量計少於或等於約20 ppm的鉀；
- （12）依重量計少於或等於約5 ppm的鉀；
- （13）依重量計少於或等於約1 ppm的鉀；
- （14）依重量計少於或等於約100 ppm的鐵；
- （15）依重量計少於或等於約50 ppm的鐵；

- (1 6) 依重量計少於或等於約 2 0 p p m 的鐵；
- (1 7) 少於或等於約 2 0 0 p p m 的總鹼土金屬含量；
- (1 8) 少於或等於約 1 0 0 p p m 的總鹼土金屬含量；
- (1 9) 少於或等於約 1 0 0 p p m 的鈣；
- (2 0) 少於或等於約 1 0 0 p p m 的鎂；
- (2 1) 至少約 5 : 1 的矽與鋁重量比；
- (2 2) 至少約 1 0 : 1 的矽與鋁重量比；
- (2 3) 該玻璃相中除矽和鋁之外少於或等於約 1 重量 % 的總陽離子含量；
- (2 4) 相對於該陶瓷材料之總重量約 2 重量 % 至約 6 重量 % 的玻璃相；
- (2 5) 在 1 2 5 0 ° C 和 1 0 0 0 p s i 下小於或等於約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；
- (2 6) 在 1 2 5 0 ° C 和 1 0 0 0 p s i 下小於或等於約 $1 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；
- (2 7) 在 1 2 5 0 ° C 和 1 0 0 0 p s i 下小於或等於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；
- (2 8) 在 1 2 5 0 ° C 和 1 0 0 0 p s i 下小於或等於約 $1 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；
- (2 9) 在 1 1 8 0 ° C 下至少約 $1 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻；
- (3 0) 在 1 1 8 0 ° C 下至少約 $1 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻；

- (3 1) 在 1 2 5 0 °C 下 至少 約 $5 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的 比 電 阻 ；
- (3 2) 在 1 2 5 0 °C 下 至少 約 $5 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的 比 電 阻 ；
- (3 3) 在 1 3 0 0 °C 下 至少 約 $3 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的 比 電 阻 ；
- (3 4) 在 1 3 0 0 °C 下 至少 約 $3 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的 比 電 阻 ；
- (3 5) 包 含 複 數 個 晶 粒 的 陶 瓷 相 和 晶 粒 間 玻 璃 相 ；
- (3 6) 包 含 鋇 石 、 氧 化 鋇 、 氧 化 鋁 、 氧 化 鎂 、 碳 化 矽 、 氮 化 矽 、 氮 氧 化 矽 、 磷 鉍 礦 、 磷 銻 鑷 礦 、 富 鋁 紅 柱 石 、 沸 石 、 上 述 之 合 金 、 及 上 述 之 組 合 的 陶 瓷 相 ；
- (3 7) 包 含 鋇 石 或 氧 化 鋇 的 陶 瓷 相 ；
- (3 8) 相 對 於 該 陶 瓷 材 料 之 總 體 積 以 少 於 約 5 體 積 % 的 量 存 在 的 至 少 一 第 二 結 晶 相 ；
- (3 9) 約 0 . 0 0 1 重 量 % 至 約 5 重 量 % 的 鉭 及 / 或 鈮 ； 及 / 或
- (4 0) 小 於 約 1 0 % 的 孔 隙 率 。

【 0 0 1 0 】 本 文 進 一 步 揭 示 的 是 包 含 此 類 陶 瓷 材 料 的 玻 璃 成 形 體 、 以 及 藉 由 將 熔 融 玻 璃 引 入 此 類 成 形 體 來 製 造 玻 璃 製 品 的 方 法 。 熔 融 玻 璃 可 以 選 自 例 如 鋁 矽 酸 鹽 、 鹼 金 屬 - 鋁 矽 酸 鹽 、 鹼 土 金 屬 - 鋁 矽 酸 鹽 、 硼 矽 酸 鹽 、 鹼 金 屬 - 硼 矽 酸 鹽 、 鹼 土 金 屬 - 硼 矽 酸 鹽 、 鋁 硼 矽 酸 鹽 、 鹼 金 屬 - 鋁 硼

矽酸鹽、及鹼土金屬-鋁硼矽酸鹽玻璃。藉由這些方法生產的玻璃製品（例如玻璃片或帶）每磅可以具有少於0.001個氣泡。本文還揭示了用於建造玻璃製造容器（例如熔爐和熔化槽）的耐火磚。

【0011】 本文還進一步描述的是用於處理陶瓷材料的方法。依據各種實施例，該方法包含以下步驟：將該陶瓷體加熱至處理溫度；使該陶瓷體之表面與陽極接觸；使該陶瓷體之相對第二表面與陰極接觸；及在該陽極與陰極之間施加電場，以在該陽極與陰極之間橫跨該陶瓷體產生電位差。在非限制性實施例中，該處理溫度的範圍可以從約1000 °C至約1500 °C，該電位差的範圍可以從約0.1 V/cm至約20 V/cm，及/或處理持續時間的範圍可以從約1小時至約1000小時。依據進一步的實施例，該方法可以包含以下步驟：在施加該電場之後，移除鄰近該陰極的一部分該陶瓷體。

【0012】 在又進一步的實施例中，該處理方法可以包含以下步驟：將該陶瓷體加熱至處理溫度；使該陶瓷體之至少一表面與至少一含鹵素化合物接觸；及使存在於該玻璃相中的至少一移動陽離子與該至少一含鹵素化合物反應以產生經處理陶瓷材料，該經處理陶瓷材料包含依重量計少於或等於約100 ppm的鹼金屬含量或依重量計少於或等於約300 ppm的鐵含量中之至少一者。依據非限制性實施例，該處理溫度的範圍可以從約1000 °C至約1500 °C及/或處理持續時間的範圍可以從約1小時至約1000

小時。該含鹵素化合物可以包含例如至少一選自Br、Cl、或F的鹵素原子。在一些實施例中，該含鹵素化合物中之鹵素與待處理陶瓷之總鹼金屬含量之莫耳比的範圍可以從約5：1至約200：1。

【0013】 將在以下的實施方式中提出本揭示的其他特徵與優點，而且從實施方式來看，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描述的方法而認可部分的特徵與優點，該等特徵與優點包括以下的實施方式、申請專利範圍以及附圖。

【0014】 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，而且意欲提供用以瞭解申請專利範圍之本質與特點的概觀或架構。附圖被涵括以提供對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，而且該等圖式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】

【0015】 當結合以下圖式閱讀時可以最佳地理解以下實施方式，其中在可以之處使用相同的元件符號來指示相同的結構，而且其中：

【0016】 第1A圖圖示例示性成形體；

【0017】 第1B圖為第1A圖的成形體之剖視圖；

【0018】 第2圖圖示例示性玻璃製造系統；

【0019】 第3圖為圖示陶瓷體中的移動離子在電位差下的例示性移動之示意圖；

【0020】 第4圖為圖示陶瓷體中的移動離子在鹵素處理過程中的例示性移動之示意圖；

【0021】 第5圖為描繪陶瓷材料的潛變率為鹼金屬濃度的函數之曲線圖；

【0022】 第6圖為描繪陶瓷材料的比電阻為鹼金屬濃度的函數之曲線圖；

【0023】 第7A圖至第7B圖為描繪鋇石樣品的相對電阻為電場強度與時間平方根的乘積之函數的圖；

【0024】 第7C圖至第7D圖為描繪鋇石樣品的比電阻為電場強度與時間平方根的乘積之函數的圖；

【0025】 第8A圖至第8B圖為描繪鋇石樣品的電阻（對數）為溫度倒數的函數之圖；

【0026】 第9A圖至第9B圖分別為未處理鋇石（X）樣品中的玻璃相之SEM影像和EDS光譜；

【0027】 第10A圖至第10B圖分別為經處理鋇石（X）陽極樣品中的玻璃相之SEM影像和EDS光譜；

【0028】 第11A圖至第11B圖分別為經處理鋇石（X）陰極樣品中的玻璃相之SEM影像和EDS光譜；

【0029】 第12A圖至第12B圖為未處理鋇石（Y）樣品之SEM影像；

【0030】 第13A圖至第13C圖為第12A圖至第12B圖中描繪的未處理鋇石（Y）樣品中的陶瓷、玻璃、及鉬酸鹽相之EDS光譜；

【0031】 第14A圖至第14C圖為經處理鋇石（Y）陽極樣品之SEM影像；

【0032】 第15A圖至第15C圖為第14A圖至第14C圖中描繪的經處理鋇石（Y）陽極樣品中的陶瓷、玻璃、及鉬酸鹽相之EDS光譜；

【0033】 第16A圖至第16C圖為經處理鋇石（Y）陰極樣品之SEM影像；

【0034】 第17A圖至第17C圖為第16A圖至第16C圖中描繪的經處理鋇石（Y）陰極樣品中的陶瓷、玻璃、及鉬酸鹽相之EDS光譜；

【0035】 第18圖為本標的物的一些實施例之電阻率對溫度的曲線圖；

【0036】 第19圖為其全部或一部分暴露於例示性處理方法的耐火製品之描繪圖；及

【0037】 第20圖為其全部或一部分暴露於例示性處理方法的另一個耐火製品之描繪圖。

【實施方式】

【0038】 方法 本文揭示的是用於處理包含陶瓷相和玻璃相的陶瓷體的方法，該方法包含以下步驟：將該陶瓷體加熱至處理溫度；使該陶瓷體之表面與陽極接觸；使該陶瓷體之相對第二表面與陰極接觸；及在該陽極與陰極之間

施加電場，以在該陽極與陰極之間橫跨該陶瓷體產生電位差。本文還揭示的是用於處理包含陶瓷相和玻璃相的陶瓷體的方法，該玻璃相包含至少一移動陽離子，該方法包含以下步驟：將陶瓷體加熱至處理溫度；使該陶瓷體之至少一表面與至少一含鹵素化合物接觸；及使該至少一移動陽離子與該至少一含鹵素化合物反應以產生經處理陶瓷材料，該經處理陶瓷材料包含依重量計少於或等於約 100 ppm 的鹼金屬含量或依重量計少於或等於約 300 ppm 的鐵含量中之至少一者。

【0039】 將參照第 1A 圖至第 1B 圖和第 2 圖討論本揭示的實施例，第 1A 圖至第 1B 圖和第 2 圖分別描繪例示性成形體和玻璃製造系統。以下一般性描述僅意欲提供所要求保護的方法和設備的概述。在全篇揭示中將參照非限制性實施例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。

【0040】 參照第 1A 圖，在玻璃製造製程（例如熔融拉伸製程）期間，可以經由入口 101 將熔融玻璃引入包含槽 103 的成形體 100 中。一旦槽 103 被填滿，則熔融玻璃可以溢流越過槽的側邊並沿著兩個相對的成形表面 107 向下流，然後在根部 109 熔合在一起而形成玻璃帶 111。隨後可以使用例如輥組件（未圖示）沿著方向 113 將玻璃帶向下拉，並將玻璃帶進一步加工形成玻璃片。成形體組件還可以包含諸如端蓋 105 及 / 或邊緣引導件 115 的輔助元件。

【0041】 第1B圖提供第1A圖的成形體之剖視圖，其中成形體100可以包含上槽形部分117和下楔形部分119。上槽形部分117可以包含設以容納熔融玻璃的通道或槽103。槽103可以由兩個包含內表面121a、121b的槽壁（或堰）125a、125b和槽底123界定。儘管將槽描繪為具有矩形剖面，且該等內表面與該槽底形成大約90度角，但還構想了其他的槽剖面、以及其他內表面與槽底之間的角度。堰125a、125b還可以包含外表面127a、127b，外表面127a、127b與楔形外表面129a、129b可以一起構成兩個相對的成形表面107。熔融玻璃可以流過堰125a、125b並沿著成形表面107向下流成為兩個玻璃帶，然後這兩個玻璃帶可以在根部109熔合在一起形成單一的玻璃帶111。隨後可以沿著方向113將帶向下拉，並在一些實施例中將帶進一步加工形成玻璃片。

【0042】 成形體100可以包含適合用於玻璃製造製程的任何材料，例如耐火材料，像是鋯石、氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、碳化矽、氮化矽、氮氧化矽、磷鉍礦、磷銻鑛、富鋁紅柱石、沸石、上述之合金、及上述之組合。依據各種實施例，成形體可以包含單一件，例如從單一來源機械加工的一個件。在其他實施例中，成形體可以包含兩個或更多個黏合、熔合、附接或以其他方式耦接在一起的件，例如槽形部分和楔形部分可以是兩個包含相同或不同材料的個別件。成形體的尺寸（包括長度、槽深和槽寬、及楔高和楔寬，僅舉幾例）可以視期望的應用而改變。在一

些實施例中，成形體的至少一個尺寸（例如長度）可以大於1 m、大於1.5 m、大於2 m、或甚至大於2.5 m。選擇適用於特定製造製程或系統的此等尺寸是在所屬技術領域中具有通常知識者的能力範圍內。

【0043】 第2圖描繪用於生產玻璃帶111的例示性玻璃製造系統200。玻璃製造系統200可以包括熔化容器210、熔化至澄清管216、澄清容器（例如較細的管）220、澄清至攪拌室連接管222（具有從中延伸出的液位探針支架管218）、攪拌室（例如混合容器）224、攪拌室至承槽連接管226、承槽（例如遞送容器）228、降液管232、及FDM 230，FDM 230可以包括入口管234、成形體（例如溢流槽）100、及拉輥組件236。

【0044】 如箭頭212所示，可以將玻璃批料引入熔化容器210中以形成熔融玻璃214。在一些實施例中，熔化容器210可以包含一個或更多個由耐火陶瓷磚（例如熔合氧化鋁磚）建造成的壁。澄清容器220藉由熔化至澄清管216連接到熔化容器210。澄清容器220可以具有高溫處理區域，該高溫處理區域接收來自熔化容器210的熔融玻璃並且可以從熔融玻璃中去除氣泡。澄清容器220藉由澄清至攪拌室連接管222連接到攪拌室224。攪拌室224藉由攪拌室至承槽連接管226連接到承槽228。承槽228可以通過降液管232將熔融玻璃送入FDM 230中。

【0045】 FDM 230可以包括入口管234、成形體100、及拉輥組件236。入口管234可以從降液管232接

收熔融玻璃，熔融玻璃可以從降液管232流到成形體100。成形體100可以包括入口101，入口101接收熔融玻璃，熔融玻璃可以流入槽103中、溢流越過槽103的側邊、並沿著兩個相對的成形表面107流下，隨後在根部109熔合在一起而形成玻璃帶111。在某些實施例中，成形體100可以是包含耐火陶瓷（例如鋨石或氧化鋁陶瓷）的溢流管。拉輥組件236可以藉由附加的可選設備遞送拉伸玻璃帶111以進行進一步的處理。

【0046】 例如，可以使用行進砧機（TAM）來將帶111分離成個別的片，行進砧機可以包括用於刻劃玻璃帶的機械刻痕裝置，個別的片可以使用所屬技術領域中習知的各種方法和裝置進行機械加工、拋光、化學強化、及/或以其他方式進行表面處理，例如蝕刻。當然，儘管參照了熔融拉伸製程和系統來討論本文揭示的設備和方法，但是應當理解的是，此類設備和方法也可以與其他玻璃成形製程結合使用，例如狹縫拉伸和浮動製程，僅舉幾例。

【0047】 第3圖為圖示在電位梯度之下陶瓷體300中的移動離子之例示性遷移的示意圖。陶瓷體300可以包括陶瓷相351和玻璃相353。陶瓷相351可以包括一個或更多個結晶相及/或晶粒。陶瓷相351可以進一步包括被一個或更多個離子和電子以週期性配置佔據的結晶基質或晶格。玻璃相353可以是非晶形的，例如玻璃相中的離子和電子可以不以週期性結構排列。玻璃相353可以是圍繞陶

瓷相 351 中的一個或更多個晶粒的晶粒間玻璃相。玻璃相 353 可以表示陶瓷相 351 的相鄰晶粒之間的晶界區域。

【0048】本文中使用的術語「移動離子」用於指在電位梯度（例如電場）之下移動的陽離子和陰離子。例示性的移動離子包括、但不限於鋰（ Li^+ ）、鈉（ Na^+ ）、鉀（ K^+ ）、鈣（ Ca^{2+} ）、鎂（ Mg^{2+} ）、鐵（ Fe^{3+} ）、稀土金屬、及過渡金屬。當然，陶瓷材料可以包含其他移動離子及/或所列出的移動離子可以以不同於所列出的氧化態存在。

【0049】玻璃相 353 的化學成分可以包括陶瓷相 351 的一種或更多種組分、及/或可以包括不存在於陶瓷相中的雜質（或摻雜劑）。此類雜質可以以相對較少的量（例如「不定」或「絲毫」的量）存在，而且可以在陶瓷體的製造過程中被故意或非故意地引入。例如，可以將少量的雜質（或摻雜劑）故意添加到批料中以及在製造製程期間控制特定條件及/或雜質可以非故意地存在於起始批料中。或者，在陶瓷體的製造過程中雜質可能會因為與一種或更多種元件（例如成型模具）接觸而被非故意地引入。雜質可以包括例如鹼金屬（例如 Li 、 Na 、 K ）、鹼土金屬（例如 Mg 、 Ca ）、過渡金屬（例如 Fe 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Sn ）、鋁（ Al ）、及重金屬（例如 Ta 、 W 、 Mo 、 V 、 Nb ）。

【0050】玻璃相 353 可以具有比陶瓷相 351 更低的熔化溫度及/或黏度。例如，取決於玻璃相中存在的移動離子的類型，隨著離子濃度增加，玻璃相 353 的熔化溫度及/或黏度可能降低。包含此類雜質的玻璃相 353 的熔化溫

度可以比陶瓷相 353 的熔化溫度低幾十甚至幾百度。因此，晶粒間玻璃相 353 可以在成形裝置 143 的高溫燒結期間加速質傳而進行緻密化。結果，包含雜質的陶瓷體 300 可以在比化學上純的、不含任何雜質的成形裝置之燒結溫度更低的溫度範圍內被緻密化。從陶瓷體中移除雜質之後，玻璃相在給定溫度下可以具有更高的黏度，從而降低質傳和緻密化速率，使得陶瓷體具有更低的有效潛變率。

【0051】 由於個別離子物種的不同遷移率，移動離子在施加的電位梯度下的遷移可能會以不同的遷移速率發生。此外，在電位梯度之下每個離子物種在遷移過程中可能有各式各樣獨特的偶合條件，此舉可以改變產生的有效遷移率。在施加的電位梯度之下離子物種的分佈達到新穩態之前，高度移動離子的遷移可能比具有低遷移率的離子相對更遠且更快。

【0052】 在一些情況下，電位梯度的施加可以提供足夠的能量來使陶瓷體相分解成為組分。例如，本文中使用的「電解」來表示陶瓷材料的電位梯度相關、電能輔助相分解。當由電場局部提供的能量保持低於電解臨界值（例如小於陶瓷材料的形成能量）時，陶瓷材料中的離子遷移不會引起相分解，並且僅導致移動離子的空間再分佈，此舉在本文中稱為「分層」。高於電解臨界值時，耦合到電位梯度的局部能量可能等於或大於形成能量，並可能因此導致陶瓷材料的相分解，例如結晶相和晶格的破壞。雖然上述標準可以描述熱力學主體平衡，但由於需要用於成核、界面

形成、及克服應變能的額外能量，材料電解的起始可能會被延遲。

【0053】 在陶瓷體中，在施加的電位梯度下移動離子可以朝向負電位或正電位遷移。可以活化不同的遷移機制，例如但不限於點缺陷（例如有序結晶固體中的空位或間隙）的交換、或可允許更鬆散鍵結的原子在玻璃狀結構中遷移的密度/波動式擾動。在由電場產生電位梯度的情況下，基於電荷考量，陽離子可往負電位區域遷移，同時陰離子可往正電位區域遷移。例如，移動陽離子可以在第3圖中箭頭355所示的方向上沿著電位梯度在陶瓷體300內從正電位區域361遷移到負電位區域363。具較高遷移率的陽離子可以比具有較低遷移率的陽離子遷移地更快，分別如箭頭357和359所示。結果，陶瓷體300的正電位區域361和內部區域365可以被相對耗盡具高遷移率的陽離子。相應地，負電位區域363中高度移動離子的濃度可能增加。

【0054】 如第3圖所示，陶瓷體300的相對側可以與陰極371和陽極373直接實體接觸。兩個電極的操作配置可設以橫跨陶瓷體300施加具有預定量值的電場。兩個電極371、373可以藉由引線369可操作地耦接到電壓電源367。可以依據例如處理溫度等其他處理參數將電場施加於陶瓷體229持續可變的時段，直到移動離子遷移到陶瓷體300靠近陰極371的區域。在一些實施例中，在處理期間電場的極性可以反轉以在相反的方向驅動移動離子。

【0055】經受電場的陶瓷體300中的移動離子可變成富集於陰極371附近的區域中。假使陰極371包含對離子沒有任何離子傳導性的金屬導體（例如Pt、W），則移動離子將不會遷移進入或橫跨金屬陰極。結果，移動離子的濃度將變成富集於陰極371附近的區域中。陽離子濃度可以以施加電場的持續時間為函數而增加，直到達到穩態的濃度分佈。在將陶瓷體300處理所需的時間之後，可以例如藉由機械研磨或拋光將富集移動離子的區域從陶瓷體的其餘部分移除或分離。因此，與初始未處理的陶瓷體相比，經處理陶瓷體的其餘部分因此可以包含明顯較低的移動離子濃度。在一些實施例中，假使陰極371為移動離子提供傳輸路徑、與移動離子反應、及/或溶解移動離子，例如在多孔金屬-陶瓷電極的情況下，則來自陶瓷體300的移動陽離子可以被驅入陰極371自身中。

【0056】陰極371和陽極373可以包括一種或更多種金屬，例如但不限於鉑（Pt）、鎳（Ni）、或鎢（W）。在其他實施例中，陰極371和陽極373可以包括碳（C）。在進一步的實施例中，陰極371和陽極373可以包含導電陶瓷，例如單獨或與金屬導體組合的La-鉻鐵礦、Ni-鎳酸鹽、 TaO_x 、 NbO_x 、或 WO_x 。在又進一步的實施例中，陰極371和陽極373可以包含單獨或與導電陶瓷或金屬導體組合的導電碳，例如石墨、奈米碳管、或石墨烯。可以使用任意數量的不同形成技術將陰極371和陽極373形成在陶瓷體300的表面上，該形成技術包括但不限於濺

射、蒸發、原子層沉積、化學氣相沉積、網版印刷、噴塗、及各種黏合和焊接技術。

【0057】 可以使用所屬技術領域中習知的任何方法橫跨陶瓷體施加電位。例如，可以將直流或交流電流施加到陶瓷體的相對側上的電極，以橫跨陶瓷體產生至少約0.1 V（每cm的樣品厚度）的電位差。在某些實施例中，電位的範圍可以從約0.1 V至約20 V，例如約0.5 V至約15 V、約1 V至約12 V、約2 V至約11 V、約3 V至約10 V、約4 V至約9 V、約5 V至約8 V、或約6 V至約7 V，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0058】 依據非限制性實施例，可以在施加電位的過程中將陶瓷體加熱，例如可以將陶瓷體加熱到高於或等於約1000℃的溫度。在一些實施例中，處理溫度的範圍可以從約1000℃至約1500℃，例如約1100℃至約1400℃、或約1200℃至約1300℃，包括其間的所有範圍和子範圍。處理的持續時間可以改變，取決於例如所施加的電壓和溫度，但在各種非限制性實施例中，持續時間的範圍可以從約1小時至約1000小時或更長，例如約10小時至約500小時、約20小時至約360小時、約30小時至約240小時、約40小時至約120小時、約50小時至約80小時、或約60小時至約70小時，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0059】 本文還揭示的是用於處理包含陶瓷相和玻璃相的陶瓷材料的方法，該玻璃相包含至少一移動陽離子，該方法包含以下步驟：將陶瓷體加熱至處理溫度；使該陶

瓷體之至少一表面與至少一含鹵素化合物接觸；及使該至少一移動陽離子與該至少一含鹵素化合物反應以產生經處理陶瓷材料，該經處理陶瓷材料包含依重量計少於或等於約 100 ppm 的鹼金屬含量或依重量計少於或等於約 300 ppm 的鐵含量中之至少一者。

【0060】 非常類似於以上討論的施加電位梯度，也可以單獨或與電荷差組合來使用化學電位或濃度梯度，以促進移動陽離子從陶瓷體的內部區域遷移到表面。可以促進移動陽離子遷移的其他可行梯度可以包括溫度或應力梯度。

【0061】 可以使用任意數量的技術來產生化學電位或濃度梯度。例如，可以使陶瓷體的表面接觸化學電位或化學活性對於陶瓷中的移動離子來說較低的固體材料層。因此，移動離子可以遷移到固體層中，固體層例如包含「潔淨」陶瓷（例如沒有移動離子或移動離子的濃度較低）的表面吸氣層。例示性的吸氣層可以包括潔淨二氧化矽、潔淨氧化鋯、潔淨鋯石、潔淨鋯鹽及可具有低移動離子活性的類似物。例如，可以將具有低 Na 活性的固體層放置成與陶瓷體的表面接觸，而且在高溫下，Na 可以依電位梯度沿著晶界相遷移到吸氣相中。在某些實施例中，吸氣層可以包含多孔固體，例如大孔、中孔、或奈米多孔固體或細粉。

【0062】 也可以使陶瓷體表面接觸化學電位對於移動離子來說較低的液相，使得移動離子轉移到液相中。在某些實施例中，可以藉由包括成鹽劑（salt-former）而

將液體的化學活性保持在相對較低的水平，成鹽劑例如可與移動離子反應而形成不溶性鹽的化合物或元素。類似地，可以使陶瓷體表面接觸化學電位對於移動離子來說較低的氣相，使得移動離子蒸發成為氣相。在各種實施例中，可以藉由包括容易與移動離子反應的化合物或元素而將氣體的化學活性保持在相對較低的水平（例如，在Na的情況下，氣體可以包括Cl、F等）。在陶瓷體接觸液相或氣相的過程中，陶瓷的全部或部分晶粒間玻璃相也可能發生溶解。例如，Na和其他晶粒間玻璃相的組分可能在長時間接觸含鹵化合物（例如HCl溶液或Cl₂氣體等）之後溶解。

【0063】 參照第4圖，藉由移動陽離子375（例如Na⁺、Fe³⁺等）與至少一含鹵素化合物377的反應，包括陶瓷相351和玻璃相353（包含移動陽離子375）的陶瓷體300會在表面（或在開放孔隙的內表面）被耗盡。陽離子375可能會因為內部（或主體）區域365與陶瓷體300的表面之間的化學電位或濃度差而遷移，例如陽離子375可被拉到陶瓷體300的表面與至少一種含鹵素化合物377反應。與主體晶粒間玻璃相比，在表面（或內表面區域）的晶粒間玻璃可能因此被耗盡移動陽離子，此舉可以提供驅動力來使晶粒間玻璃中的移動離子從主體進一步擴散到表面。當移動離子從主體擴散到表面並與含鹵素化合物反應時，晶粒間玻璃將隨著處理的進行而被進一步耗盡移動

離子。再次地，移動離子的遷移可能由於各個離子物種的不同遷移率及/或耦合而以不同的遷移速率發生。

【0064】當陽離子375到達陶瓷體300的表面時，陽離子375可以與至少一含鹵素化合物377反應而形成反應產物378。例如，在金屬陽離子 M^+ 和鹵化物陰離子 X^- 的情況下，例示性反應複合物可以包括 $M_xO_yX_z$ 或 M_xX_z ，其中 x 、 y 及 z 是化學計量數。這些反應產物378可以是能夠從陶瓷體表面擴散到周圍大氣（例如熔爐）中的揮發性陽離子-陰離子複合物。還可以藉由首先使含鹵素化合物377擴散到陶瓷體中（例如經由開放孔隙）、於此含鹵素化合物377與一種或更多種移動陽離子375反應形成揮發性反應複合物378而使陽離子375遷移。然後，揮發性複合物378可以擴散到陶瓷體的表面並進入周圍大氣中。當陽離子379遷移到表面並發生反應時，隨著處理的進行，陶瓷體300的內部區域365可被相對耗盡陽離子。可以例如藉由空氣流或真空來移除氣態反應產物，以從熔爐中沖洗出反應產物378。在陶瓷體表面的任何固體反應產物皆可例如藉由拋光或研磨而被機械式地移除，或藉由用水或其他溶劑洗滌而被移除。因此，與初始未處理的陶瓷體相比，經處理陶瓷體的其餘部分因此可包含明顯更低的移動陽離子濃度。

【0065】在晶粒間相中的擴散可以隨著溫度升高而加速，因此可以在更高的溫度下被實現。在非限制性實施例中，可以例如在熔爐或其他設備中將陶瓷體300加熱，以

降低玻璃相 351 的黏度並提高陽離子 375 在玻璃相中的遷移率及 / 或陽離子穿過開放孔隙的揮發性。更高的溫度也可以促進含鹵素化合物 377 進入陶瓷體中的擴散及 / 或揮發性反應產物 378 離開陶瓷體的擴散。依據非限制性實施例，可以將陶瓷體加熱到高於或等於約 1000 °C 的溫度。在一些實施例中，處理溫度的範圍可以從約 1000 °C 至約 1500 °C，例如從約 1100 °C 至約 1400 °C、或從約 1200 °C 至約 1300 °C，包括其間的所有範圍和子範圍。處理的持續時間可以改變，例如取決於鹵化物的濃度和溫度，但在各種非限制性實施例中，處理的持續時間範圍可以從約 1 小時至約 1000 小時或更長，例如從約 10 小時至約 500 小時、約 20 小時至約 360 小時、約 30 小時至約 240 小時、約 40 小時至約 120 小時、約 50 小時至約 80 小時、或約 60 小時至約 70 小時，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0066】 在一些實施例中，可以在與含鹵素化合物接觸之前、在空氣或惰性氣氛中將陶瓷體加熱到處理溫度。在其他實施例中，可以在與含鹵素化合物接觸的過程中將陶瓷體加熱到處理溫度。依據各種實施例，可以將含鹵素化合物與一種或更多種載體液體或氣體混合，以調整鹵化物濃度。例示性的載體氣體可以包括惰性氣體，例如 N₂、Ar、He、Kr、Ne、Xe、及類似物。在一些實施例中，可以將含鹵素化合物與非惰性氣體（例如 O₂ 或 CO）混合，以改變含鹵素氣氛的氧化還原狀態。例如，添加 O₂ 可以抑制從陶瓷中移除矽和鈦，而添加 CO 可以將某些移

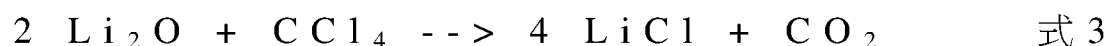
動陽離子化學還原成較低的氧化態。例如，可以將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} ，此舉可以促進鐵與含鹵素化合物之間形成反應複合物。

【0067】 可以將含鹵素化合物與載體氣體以任何適當的比例組合，例如依載體與含鹵素化合物的體積計從約 9 : 1 至約 200 : 1，例如從約 20 : 1 至約 150 : 1、約 30 : 1 至約 100 : 1、約 40 : 1 至約 90 : 1、約 50 : 1 至約 80 : 1、或約 60 : 1 至約 70 : 1，包括其間的所有範圍和子範圍。在一些實施例中，相對於總氣體體積，例如熔爐中的氣體體積，含鹵素化合物的濃度範圍可以從約 0.5 體積 % 至約 10 體積 %。例如，相對於總氣體體積，含鹵素化合物可以具有範圍從約 0.5 體積 % 至約 9 體積 %、約 1 體積 % 至約 8 體積 %、約 2 體積 % 至約 7 體積 %、約 3 體積 % 至約 6 體積 %、或約 4 體積 % 至約 5 體積 % 的濃度，包括其間的所有範圍和子範圍。在另外的實施例中，含鹵素化合物中的鹵素與陶瓷的總鹼金屬含量之莫耳比大於或等於約 5 : 1，例如從約 10 : 1 至約 200 : 1、約 20 : 1 至約 150 : 1、約 30 : 1 至約 100 : 1、約 40 : 1 至約 90 : 1、約 50 : 1 至約 80 : 1、或約 60 : 1 至約 70 : 1，包括其間的所有範圍和子範圍。

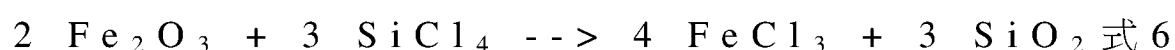
【0068】 適當的含鹵素化合物可以包括可從中產生至少一種鹵化物離子的任何化合物。例示性的鹵化物離子可以包括 Br^- 、 Cl^- 、及 F^- 、或上述之組合。含鹵素化合物在室溫及 / 或處理溫度下可以是氣體或液體。在各種實施

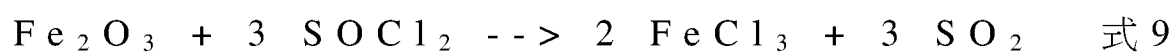
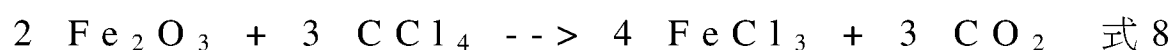
例中，含鹵素化合物在處理溫度下為氣體。含鹵素化合物的非限制性實例可以包括 Br_2 、 Cl_2 、及 F_2 、包含 Br 、 Cl 或 F 的酸、包含 Br 、 Cl 或 F 的有機化合物、及上述之組合，僅舉幾例。此類含鹵素化合物的非限制性實例包括例如 Br_2 、 CHBr_3 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 、 CBr_4 、 SiBr_4 、 SOBr_2 、 COBr_2 、 HBr 、 Cl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 、 SiCl_4 、 SOCl_2 、 COCl_2 、 HCl 、 F_2 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 CF_4 、 SiF_4 、 SOF_2 、 COF_2 、及 HF 。依據某些實施例，含鹵素化合物可以不包括與陶瓷材料的玻璃相中的移動陽離子相對應的元素。例如，含鹵素化合物可以不含 Na 、 K 、 Li 、 Ca 、 Mg 、 Ti 、 Al 、 Fe 、或 P 中之一者或更多者，僅舉幾例。或者，含鹵素化合物可以含有此類元素，但可能不具有數量級與待清潔陶瓷體相同、用於相應移動離子的化學電位。

【0069】 將藉由含鹵素化合物移除鹼金屬（例如鋰）的非限制性機制顯示於以下式 1-5。



【0070】 將藉由含鹵素化合物移除過渡金屬（例如鐵）的非限制性機制顯示於以下式 6-10。





【0071】 可以使用本文揭示的方法來處理陶瓷材料以減少至少一種移動離子（例如鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鋁、或過渡金屬離子）的濃度。在某些實施例中，與未處理陶瓷材料的鹼金屬含量相比，經處理陶瓷材料的鹼金屬含量可以減少至少約80%，例如鹼金屬含量減少至少約85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或99.9%。經處理陶瓷材料的鐵含量可以類似地減少至少約50%，例如鐵含量減少至少約60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%或99.9%。同樣地，經處理陶瓷材料的鹼土金屬含量可以減少至少約40%，例如鹼土金屬含量減少至少約45%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%、或99.9%。

【0072】 本文中進一步揭示的是用於製造玻璃製品的方法，該方法包含以下步驟：將熔融玻璃引入包含本文所述經處理陶瓷材料的成形體中。以上參照第1A圖至第1B圖進一步討論了用於製造玻璃製品的例示性非限制方法，第1A圖至第1B圖描繪用於在玻璃製造製程中使用的成形體。在第2圖的玻璃製造系統中描繪的容器也可以由本文揭示的經處理陶瓷材料（例如耐火磚）建造。可以依

據此等方法加工的玻璃組成物包括含鹼金屬和不含鹼金屬的玻璃。此類玻璃組成物的非限制性實例包括例如鋁矽酸鹽、鹼金屬-鋁矽酸鹽、鹼土金屬-鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、鹼金屬-硼矽酸鹽、鹼土金屬-硼矽酸鹽、鋁硼矽酸鹽、鹼金屬-鋁硼矽酸鹽、及鹼土金屬-鋁硼矽酸鹽玻璃。在一些實施例中，玻璃組成物可以另外包含磷。依據各種實施例，本文揭示的方法可用於生產玻璃片，例如高性能顯示基板。例示性的商用玻璃包括但不限於來自康寧公司的EAGLE XG[®]、Lotus[™]、Willow[®]、Iris[™]、及Gorilla[®]玻璃。

【0073】 與使用包含未處理陶瓷材料的成形體生產的玻璃製品相比，使用本文揭示的方法生產的玻璃製品（例如玻璃帶或玻璃片）可以具有減少的缺陷。例如，本文揭示的方法可以提供少於約0.001個氣泡/磅、例如少於約0.0005個氣泡/磅、或少於約0.0001個氣泡/磅的熔融玻璃和玻璃製品。「氣泡」可以包括玻璃中充滿空氣或氣體的空腔，並且可以依尺寸被分類為「面泡（blister）」（較大的氣泡）和「種泡（seed）」（較小的氣泡）。本文中使用的「氣泡」可以指直徑大於50微米、充滿空氣或氣體的空腔。

陶瓷材料

【0074】 本文中使用的術語「經處理的」、「清潔的」、「純化的」及其變化意在表示已經受本文揭示的一種或更多種處理方法以減少陶瓷內至少一種移動離子的濃度的

陶瓷材料。類似地，「未處理的」、「初加工的」和類似術語意在表示處理之前的陶瓷材料，例如初從批料生產的。可以在製造製程中的任何時間點在初加工的陶瓷材料上進行處理，例如在陶瓷材料形成之後、在將陶瓷材料成形為期望的形狀之後、或在任何其他所需的加工步驟之後。在一些實施例中可以使用處理方法的組合。

【0075】 在非限制性實施例中，材料樣品的潛變率可以例如藉由在使樣品暴露於給定的溫度和壓力時進行三點彎曲測試來量測。材料的電阻可以例如藉由將電極附接於材料的相對面並在給定溫度下施加電壓同時進行阻抗量測（例如使用Solartron 1260）來計算。依據各種實施例，可以藉由目視評估製品並計數片材中的氣泡數來量測玻璃製品（例如玻璃片）中的氣泡。可以藉由將片材中的氣泡數除以片材的重量來計算每磅的氣泡。陶瓷樣品的孔隙率可以例如藉由水銀侵入孔隙率法進行量測。

【0076】 本文揭示的方法可以提供先前無法經由現有技術方法獲得的、具有低雜質水平的陶瓷材料，例如耐火陶瓷材料。由於雜質含量低，例如鹼金屬水平低，意外發現的是陶瓷材料展現出比目前市售的陶瓷更低的潛變率。減少陶瓷材料中的陽離子濃度還可以提供具有較高黏度的晶粒間玻璃相，此舉可以產生具有較低離子傳輸速率的陶瓷材料，使得陶瓷材料在熔融材料（例如玻璃）的加工過程中可以具有較低的初始腐蝕速率。

【0077】 本文揭示的經處理陶瓷材料可以為加工含鹼金屬玻璃提供各種優點。含鹼金屬玻璃（例如鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃）可能容易形成熔合線面泡，此舉會在生成的玻璃片中產生缺陷，使得玻璃片不適合用作高品質玻璃基板，例如在顯示器的應用。因此，使用由市售材料建造的容器來加工含鹼金屬的玻璃目前可能是不可行的，因為此類材料傾向於促進玻璃中形成熔合線面泡持續長的啟動時段（例如 $>1-2$ 週）。在此啟動時段期間丟棄大量有缺陷的產物會是昂貴和浪費的。雖然可以將銻添加到玻璃組成物中來減少熔合線面泡的形成，但通常理想的是減少或消除製造製程及所得產物中的銻量，因為銻是造成潛在環境危害的重金屬元素。因此，使用本文揭示的方法移除陽離子（例如可變價陽離子（例如Fe、Ti））可以在加工含鹼金屬玻璃材料時在沒有添加環境有害物質之下提供具有較低的熔合線面泡產生傾向的陶瓷材料。當然，應當理解的是，本文揭示的方法和材料可能不具有上述優點中的一者或更多者，而是意在落入所附申請專利範圍的範疇內。

【0078】 單相陶瓷的潛變機制可以是Coble潛變（晶界擴散）或納貝-西林（Nabarro-Herring）潛變（晶格擴散）。當陶瓷材料包含多個相（例如陶瓷相和玻璃相）時，材料可以在玻璃相中具有增強的離子擴散係數，例如在晶界處。因此，多相陶瓷可以遵循修改的Coble潛變方

程式，其中以玻璃相在晶界處的厚度取代晶界厚度，以玻璃相的離子擴散係數取代晶界擴散係數。

【0079】 在某些情況下，潛變會因為玻璃相在陶瓷材料的微結構內的黏性流動而發生，例如玻璃可能從壓縮晶界流到拉伸晶界。取決於材料的孔隙度，陶瓷相及/或玻璃相可從壓縮晶界移動到多孔區域，或者玻璃相可從多孔區域移動到拉伸晶界。在這些情況中的任何一種情況下，從玻璃相中移除移動陽離子（Si除外）可能會提高玻璃相的黏度，導致玻璃更緩慢地流動，從而可降低玻璃的應變鬆弛率。此外，從玻璃相中移除移動陽離子會降低玻璃在晶界處的總體擴散率，包括陶瓷相組分（例如在鋇石的情況下為Zr、Si、O）的擴散。在給定溫度下降低晶粒組分的擴散係數會減緩質量傳輸，從而可降低潛變率。

【0080】 第5圖為圖示在1180 °C和1000 psi下藉由三點彎曲測試測得的陶瓷材料潛變率為鋇石陶瓷樣品的鹼金屬（圓形）和鈉（菱形）濃度的函數之曲線圖。類似地，第6圖為圖示兩個不同的鋇石陶瓷樣品在1175 °C下的比電阻為鈉或鹼金屬濃度的函數之曲線圖。如第5圖所示，申請人意外地發現，陶瓷材料的潛變率隨著鹼金屬濃度減少而降低。申請人也發現到在陶瓷材料的比電阻上有相應的提高，如第6圖可觀察到的。因此，藉由使用本文揭示的方法降低陶瓷材料中的鹼金屬雜質水平，產生具有驚人的高電阻、驚人的低潛變率、或上述兩者的經處理陶瓷材料會是可能的。降低陶瓷材料中的鹼金屬雜質水平也

可以提供降低陶瓷材料隨時間的腐蝕速率的附加益處。例如，未處理陶瓷材料的腐蝕速率可能是未處理陶瓷材料的腐蝕速率的至少兩倍快，例如3倍、4倍、或5倍快。

【0081】 本文揭示的經處理陶瓷材料可以包含陶瓷相、玻璃相、及以下中之至少一者：（a）依重量計少於或等於約100 ppm的總鹼金屬含量或（b）少於或等於約300 ppm的鐵含量。該經處理陶瓷材料還可以包含以下中之至少一者：（a）在1180 °C和1000 psi下小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；（b）在1250 °C和1000 psi下小於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率；或（c）在1300 °C和625 psi下小於約 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率。

【0082】 除非另有明確的陳述，否則本文揭示的濃度係為整體陶瓷材料所提供，例如基於陶瓷材料的總重量。雖然描述的移動離子（例如 Na^+ ）主要可存在於陶瓷的玻璃相中，但移動離子濃度是為整體陶瓷材料（陶瓷相+玻璃相）所提供的。在玻璃相中，移動離子的局部濃度可以遠較高，例如比整體濃度高達約100倍，例如約50倍、25倍、10倍、5倍、3倍或2倍。例如，在整體陶瓷材料中100 ppm的鹼金屬含量可以對應於高達約1重量%的局部玻璃相鹼金屬濃度。晶粒間玻璃中的局部濃度可以藉由將整體濃度除以存在的玻璃相的重量百分比來計算。作為非限制性實例，包含60 ppm鹼金屬含量和3重量%玻璃相的整體陶瓷材料可以在玻璃相中具有高達約0.2重量%的局部鹼金屬濃度。可以為以下的每個整體濃度類似地

計算出其他組分的局部濃度、彼等之相對量、及玻璃相之相對量，並且意欲落入本揭示之範圍內。

【0083】 在某些實施例中，總鹼金屬含量依重量計可以少於或等於約100 ppm，例如少於或等於約50 ppm、少於或等於約40 ppm、少於或等於約30 ppm、少於或等於約20 ppm、少於或等於約10 ppm、少於或等於約5 ppm、或少於或等於約1 ppm，例如範圍從約1 ppm至約100 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。類似地，鐵含量依重量計可以少於或等於約300 ppm，例如少於或等於約200 ppm、少於或等於約100 ppm、少於或等於約50 ppm、少於或等於約40 ppm、少於或等於約30 ppm、少於或等於約20 ppm、或少於或等於約10 ppm，例如範圍從約10 ppm至約300 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0084】 陶瓷材料中的例示性移動陽離子包括鹼金屬（例如Li、Na、K）。在各種實施例中，可以使用本文揭示的處理方法來減少這些金屬的濃度。例如，經處理陶瓷材料可以包含依重量計少於約100 ppm的鈉，例如依重量計少於或等於約50 ppm、少於或等於約40 ppm、少於或等於約30 ppm、少於或等於約20 ppm、少於或等於約10 ppm、少於或等於約5 ppm、或少於或等於約1 ppm，例如範圍從約1 ppm至約100 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。同樣地，經處理陶瓷材料可以包含依重量計少於約100 ppm的鋰或鉀，例如依重量計少於

或等於約 50 ppm、少於或等於約 40 ppm、少於或等於約 30 ppm、少於或等於約 20 ppm、少於或等於約 10 ppm、少於或等於約 5 ppm、或少於或等於約 1 ppm，例如範圍從約 1 ppm 至約 100 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0085】 在另外的實施例中，可以使用本文揭示的處理方法來減少鹼土金屬（例如 Mg、Ca）的濃度。例如，經處理陶瓷材料可以具有依重量計少於或等於約 200 ppm 的總鹼土金屬含量，例如依重量計少於或等於約 150 ppm、少於或等於約 100 ppm、或少於或等於約 50 ppm，例如範圍從約 50 ppm 至約 200 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。在某些實施例中，經處理陶瓷材料可包含依重量計少於或等於約 100 ppm 的鈣，例如依重量計少於或等於約 50 ppm、或少於或等於約 25 ppm，例如範圍從約 25 ppm 至約 100 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。類似地，經處理陶瓷材料可以包含依重量計少於或等於約 100 ppm 的鎂，例如依重量計少於或等於約 50 ppm、或少於或等於約 30 ppm，例如範圍從約 30 ppm 至約 100 ppm，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0086】 在某些實施例中，本文揭示的處理方法還可以減少存在於玻璃相中的鋁的量。例如，經處理陶瓷材料的玻璃相中矽與鋁的重量比可以為至少約 5：1、至少約 6：1、至少約 7：1、至少約 8：1、至少約 9：1、至少約 10：1 或更大，例如範圍從約 5：1 至約 10：1，包括其間的所

有範圍和子範圍。除了矽和鋁之外，在非限制性實施例中，玻璃相可以大體上被耗盡陽離子。例如，除了矽和鋁之外，玻璃相可以包含少於約1重量%的總陽離子含量，例如少於約0.5重量%、少於約0.2重量%、或少於約0.1重量%，例如範圍從約0.1重量%至約1重量%，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0087】 本文揭示的陶瓷材料可以是相對緻密的，例如具有小於約20%的孔隙率，例如小於約10%、小於約9%、小於約8%、小於約7%、小於約6%、小於約5%、小於約4%、小於約3%、小於約2%、或小於約1%，例如範圍從約0.1%至約20%、或從約1%至約10%，包括其間的所有範圍和子範圍。在某些實施例中，陶瓷材料可以具有互連（「開放」）孔隙。例示性的陶瓷材料包括但不限於鋇石、氧化鋇、氧化鋁、氧化鎂、碳化矽、氮化矽、氮氧化矽、磷鉍礦、磷銻鏷礦、富鋁紅柱石、沸石、上述之合金、及上述之組合。在某些實施例中，陶瓷材料包含鋇石或氧化鋇。陶瓷相可以包含複數個晶粒，並且此等晶粒可以至少部分被玻璃相（例如晶粒間或晶界玻璃相）包圍。

【0088】 陶瓷相可以進一步包含至少一第二結晶相，該至少一第二結晶相相對於陶瓷材料的總體積以少於約5體積%的量存在，例如少於約4體積%、少於約3體積%、少於約2體積%、少於約1體積%、少於約0.5體積%、或少於約0.1體積%，例如範圍從約0.1體積%至約5體積

％，包括其間的所有範圍和子範圍。例示性的第二結晶相可以包含鉬，鉬可以以相對於陶瓷材料的總重量範圍從約 0.001 重量％至約 5 重量％的量存在於陶瓷材料中，例如從約 0.01 重量％至約 2 重量％、約 0.1 重量％至約 1 重量％、或約 0.3 重量％至約 0.5 重量％，包括其間的所有範圍和子範圍。鈮也可以以相對於陶瓷材料的總重量範圍從約 0.001 重量％至約 5 重量％的量存在於陶瓷材料中，例如從約 0.01 重量％至約 2 重量％、約 0.1 重量％至約 1 重量％、或從約 0.3 重量％至約 0.5 重量％，包括其間的所有範圍和子範圍。

【0089】 在某些實施例中，玻璃相可以佔陶瓷材料的約 10 重量％或更少，例如陶瓷材料可以包含約 1 重量％至約 10 重量％的玻璃相，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％的玻璃相，包括其間的所有範圍和子範圍。依據非限制性實施例，玻璃相可以佔陶瓷材料的約 2 重量％至約 6 重量％。玻璃相中的局部鹼金屬濃度可以少於或等於約 1 重量％，例如範圍從約 10 ppm 至約 1 重量％。玻璃相中鈉、鋰及 / 或鉀的局部濃度可以類似地在約 10 ppm 至約 1 重量％的範圍內。局部鐵濃度可以少於或等於約 3 重量％，例如範圍從約 0.01 重量％至約 3 重量％。玻璃相中的局部鹼土金屬濃度可以少於或等於約 2 重量％，例如範圍從約 0.05 重量％至約 2 重量％。鈣及 / 或

鎂的局部濃度同樣可以在約0.025重量%至約1重量%的範圍內。

【0090】 與現有技術的陶瓷材料相比，本文揭示的陶瓷材料可具有減小的潛變率。例如，經處理陶瓷材料可以具有在1180 °C和1000 psi下小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、在1250 °C和1000 psi下小於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、或在1300 °C和625 psi下小於約 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率中之至少一者。在各種實施例中，在1250 °C和1000 psi下，潛變率可以小於或等於約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $1 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $1 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、或甚至更小。在1180 °C和1000 psi下，潛變率可以小於或等於約 $4 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $3 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $2 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $1 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、或甚至更小。在1300 °C和625 psi下，潛變率可以小於或等於約 $5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $1 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 、小於或等於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、或甚至更小。

【0091】 與現有技術的陶瓷材料相比，本文揭示的陶瓷材料也可以具有增加的電阻。例如，經處理陶瓷材料可以具有在1180 °C下至少約 $1 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻、在1250 °C下至少約 $5 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻、或在1300 °C下至少約 $3 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻中之至少一者。在另外的實施例中，經處理陶瓷材料可以具有在1180 °C下至少約 $1 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻、在1250

℃ 下至少約 $5 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻、或在 1300°C 下至少約 $3 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的比電阻中之至少一者。

【0092】 將理解的是，各個揭示的實施例可能涉及結合特定實施例描述的特定特徵、元件或步驟。還將理解的是，儘管關於一個特定實施例描述了特定的特徵、元件或步驟，但也可以以各種未圖示的組合或變更將該特定的特徵、元件或步驟與替代實施例互換或組合。

【0093】 還應當理解的是，本文中使用的術語「該」、「一 (a)」、「或一 (an)」意指「至少一個」，並且不應被限於「僅一個」，除非有明確相反的指示。因此，舉例而言，提及「一個組件」包括具有兩個或更多個此類組件的實例，除非上下文另有明確的指示。

【0094】 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。當此類範圍被表達時，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。

【0095】 本文中使用的術語「大體的」、「大體上」及其變體意在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」意在表示兩個值相等或大約相等。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。

【0096】 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，絕無意推斷出任何特定的順序。

【0097】 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」描述的實施例）也被隱含。因此，舉例而言，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。

【0098】 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。

【0099】 意欲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

實例 1

【0100】 由兩種不同的銦石材料（X和Y）生產各種尺寸的陶瓷體。X銦石材料未包含大量的鉍，然而觀察到Y銦石材料含有鉍析出物。藉由網版印刷具有約50%固體負載的50:50 Pt/3YSZ油墨的薄層而在樣品（陶瓷表面被粗糙化至約50目）的相對側上形成電極。將樣品在空氣中在1100-1200℃下燒結1-2小時。將一條Pt網紗和兩條Pt連接線施加到樣品的兩側，以便對每個樣品進行四點量測。將樣品安裝在具有位於樣品附近的熱電偶的支撐板上並引入熔爐中。連續監測溫度、施加電壓、感應電流、及電阻。

【0101】 以時間為函數量測各種樣品的複變阻抗以監測「清潔」的進行。使用具有1260頻率響應分析儀和1287電化學介面的Solartron系統取得在施加電壓之下的阻抗、 $i-V$ 及 $i-t$ 。在取得阻抗的過程中，頻率從0.1 Hz變化到300,000 Hz。工作與參考電極之間的施加振幅為20 mV。在從最高頻率掃描到最低頻率時每十倍頻率量測二十個點。以等效電路適配不同的貢獻，該等效電路包含用於所有觀察到的電弧的一組平行電阻和恆定相元件。良好的適配並不需要額外的擴散電阻或其他額外的電路元件。

【0102】 第7A圖為X樣品的相對電阻增加（ R_t/R_0 ）為電場強度（ V/d ， V = 電壓， d = 樣品厚度）與時間平方根（ $t^{0.5}$ ）的乘積之函數的曲線圖。樣品具有範圍從

0.5 cm x 1 cm x 1 cm、0.5 cm x 1 cm x 2 cm、1 cm x 3 cm x 16 cm、3 cm x 1 cm x 16 cm 的各種表面積和厚度，並在 1100-1300 °C 之間的溫度下被暴露於 2-9 V 的電位差（橫跨第一指示側）。在初始緩慢的起始階段之後，曲線遵循拋物線速率定律，表示擴散控制的處理隨著時間平方根的比例放大。在更高的處理溫度下，經處理的電阻（ R_t ）相對於初始電阻（ R_0 ）急遽增加，表示增加的溫度可以提供更快速的陶瓷體清潔。此行為可以對施加電場進行正規化。例如，第 7 B 圖描繪比電阻為電場強度與時間平方根的乘積之函數。觀察到具有不同表面尺寸和厚度的樣品表現出類似的行為。

【0103】 第 7 C 圖為具有各種樣品尺寸和厚度的 Y 樣品在 1100-1300 °C 之間的溫度下暴露於 2 V 或 5 V 的電位差時的相對電阻增加（ R_t/R_0 ）為時間（h）平方根的函數之曲線圖。曲線最初遵循拋物線速率定律，表示擴散控制的處理隨著時間平方根的比例放大。當接近完全清潔狀態時，動力學減緩，並朝向最終狀態緩慢演進，但隨後曲線採取更慢的動力學。在此最終的清潔狀態下據信，Y 樣品中的鉬酸鹽析出物被溶於玻璃相中，使得彼等之離子參與驅動擴散。在較高的電場強度下，經處理的電阻（ R_t ）相對於初始電阻（ R_0 ）更急遽地增加，表示增加的電位差可以提供陶瓷體更快速的清潔。在較高的溫度下，動力學也更快。可以將此行為對施加電場進行正規化。例如，第 7 D 圖描繪比電阻為電場強度與時間平方根的乘積之函

數。觀察到具有不同表面尺寸和厚度的樣品表現出類似的行為。若有需要，可以將不同溫度的動力學曲線組合成具有溫度輸入和溫度相依活化能的單個唯一主圖。

【0104】 下表 I 總結了各個 Y 樣品的相對電阻增加 (R_t/R_0)。觀察到樣品電阻在所有情況下皆增加了至少 10 倍，而且在許多情況下增加多於 20 倍，甚至高達 38 倍。

表 I：經處理 Y 樣品的電阻

樣品	尺寸 (cm)	溫度 (°C)	電壓 (V)	時間 (h)	R_t/R_0
Y-1	0.5 x 1 x 2	1200	2	60	13.4
Y-2	0.5 x 1 x 2	1300	2	100	18.6
Y-3	0.5 x 1 x 2	1200	2	100	16.7
Y-4	0.5 x 1 x 2	1200	5	150	31.1
Y-5	0.5 x 1 x 2	1200	5	20	20
Y-6	0.5 x 1 x 2	1200	8	150	28
Y-7	1 x 3 x 17	1300	5	50	38
Y-8	1 x 3 x 17	1300	5	50	--

實例 2

【0105】 讓 X 樣品在 1100 - 1350 °C 的溫度下經受 2 - 20 V/cm 的電場持續長達 200 小時的時間。讓 Y 樣品在 1200 - 1350 °C 的溫度下經受 1 - 9 V/cm 的電場持續長達 200 小時的時間。在樣品實現期望的電阻水平之後，將樣品在施加的電場下淬滅並切割成「潔淨的」陽極樣品（例如來自 10 mm 厚度的 6 mm）和「富集的」陰極樣品（例如來自 10 mm 厚度的 3 mm）。觀察到陽極樣品的顏色均勻。相反地，觀察到每個樣品靠近陰極的區域顏色為白色，此舉可能是由於陽離子富集。對於 X 樣品來說，該區域為約 1 mm 寬，而對於 Y 樣品來說，該區域為約 0.1 mm 寬。在高溫和高電場強度（例如 1350 °C、20 V/cm）

下處理之後，樣品的陰極側發展出兩個富集帶，一個外部白色帶（極度富含鹼金屬）和一個橙色帶（富含鐵、鈣及鈦）。在一些情況下，橙色帶含有 $Ti(Fe)O_2$ 的晶粒間結晶穴。

【0106】 為每個陽極和陰極樣品設置鉑電觸點，並量測每個經處理的 X 和 Y 陽極 / 陰極樣品的阻抗為空氣中範圍從 500 - 1350 °C 的溫度之函數，而且與未處理的 X 和 Y 樣品進行比較。在溫度平衡之後在每個選定溫度下量測阻抗。確定與晶界輸送相對應的阻抗電弧並得出晶界的電阻和電容。通常還觀察到的是，經處理樣品的陰極部分具有比陽極部分更低的電阻。

【0107】 將經處理（空心符號）和未處理（實心圓）X 樣品的電阻（單位為歐姆，對數）作為溫度倒數（ K^{-1} ）的函數顯示於第 8 A 圖。量測由空心三角形表示的經處理 X 樣品為不同溫度的函數，而僅在高溫下量測其他經處理 X 樣品（空心圓、空心菱形、空心正方形）。虛趨勢線顯示可藉由本文揭示的例示性方法獲得的電阻改善區域。取決於量測的處理參數，經處理 X 樣品具有比未處理 X 樣品高大約 5 - 100 倍的電阻。經處理 X 材料表現出比未處理材料更高的活化能，此提高可能與晶界相的較高黏度和產生的較大離子輸送能量阻障有關。

【0108】 將經處理（空心符號）和未處理（實心圓）Y 樣品的電阻（單位為歐姆，對數）作為溫度倒數（ K^{-1} ）的函數顯示於第 8 B 圖。測得由空心圓和空心三角形表示

的經處理 Y 樣品為不同溫度的函數，而僅在高溫下量測其他經處理 Y 樣品（空心正方形、空心菱形、星形、交叉、條）。虛趨勢線顯示可藉由本文揭示的例示性方法獲得的電阻改善區域。對於量測的參數來說，經處理 Y 樣品具有比未處理 Y 樣品高大約 10 - 60 倍的電阻，儘管還可以使用其他的處理參數獲得更高的電阻。在約 1100 °C 下經處理和未處理的 Y 樣品皆表現出以溫度為函數的活化能變化，此舉可表示在此溫度附近的主要輸送機制中的變化。因此，在較高溫度下，樣品 Y 可以具有與樣品 X 相似的晶界輸送阻力。

【0109】 在比較第 8 A 圖至第 8 B 圖時觀察到，在低至中等溫度範圍內，未處理的 Y 樣品具有比未處理的 X 樣品實質上更高（幾乎兩倍）的電阻。然而，經處理的 X 和 Y 樣品表現出相同的電阻，表示未處理 Y 材料優於未處理 X 材料的優勢在處理之後未被保留。雖然不希望受到理論的約束，但據信在 Y 樣品的晶粒間玻璃相中的鉍酸鹽析出物在較高溫度下可能變成可溶於玻璃中，導致 Y 樣品在處理後的電阻優勢喪失。

實例 3

【0110】 讓未處理的 X 樣品在 1200 °C 下經受 3 V / c m 或 6 V / c m 的電場持續 1 周。冷卻至室溫後，將樣品機械加工成條（3 x 5 x 16.5 m m）。在 1180 °C、1000 p s i 的壓力下、並於隨後在 1250 °C、1000 p s i 的壓力下對

經處理的樣品以及未處理的 X 和 T 樣品進行三點彎曲潛變測試。將分析結果總結於下表 II。

表 II：X 樣品之潛變率

樣品	潛變率 (h ⁻¹) (1180 °C)	潛變率 (h ⁻¹) (1250 °C)
未處理的 X	2.87 x 10 ⁻⁵	失敗
X-12：3V，1200 °C，1 周	1.53 x 10 ⁻⁶	4.48 x 10 ⁻⁶
X-13：3V，1200 °C，1 周	8.03 x 10 ⁻⁷	2.34 x 10 ⁻⁵
X-14：6V，1200 °C，1 周	8.12 x 10 ⁻⁷	2.36 x 10 ⁻⁵
X-15：3V，1200 °C，1 周	1.58 x 10 ⁻⁶	4.99 x 10 ⁻⁶
未處理的 Y	5.27 x 10 ⁻⁷	4.57 x 10 ⁻⁶

【0111】 觀察到，在兩個溫度下與未處理的 X 樣品相比，經處理的 X 樣品各自具有明顯較低的潛變率。在 1180 °C 下，經處理樣品的潛變率至少減為十分之一。在 1250 °C 下，未處理的樣品進行潛變測試失敗，而經處理的樣品測試成功，並且表現出的潛變率類似或優於未處理的 X 樣品在較低量測溫度下的潛變率。經處理 X 樣品的平均潛變率在 1180 °C 下為 $1.18 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ ，在 1250 °C 下為 $1.41 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。在兩個溫度下，平均的經處理 X 樣品潛變率約為未處理 Y 樣品的兩倍，儘管某些樣品 (X-13、X-14) 仍具有與未處理的 Y 相似的潛變率。對於在 1180 °C 下進行的量測來說 (未處理的 X 在 1250 °C 下失敗)，平均的經處理 X 樣品潛變率比未處理 X 樣品的潛變率的約二十四分之一更小。

【0112】 還觀察到樣品 X-14 的電阻最高 (在 1200 °C 下為 36,000 歐姆)，其次為樣品 X-13 (在 1200 °C 下為 4,700 歐姆)，而樣品 X-12 和 X-15 具有最低的電阻。在分析之前對樣品 X-13 和 X-14 進行機械加工以移除電

極，並將富集的陰極區域拋光移除。相反地，將樣品 X - 1 2 和 X - 1 5 研磨，但是從陽極側拋光到最終尺寸。因此據信，樣品 X - 1 2 和 X - 1 5 保留更高的移動陽離子濃度，從而產生較低的電阻和較高的潛變率。還相信的是，樣品 X - 1 3 和 X - 1 4 具有較低的移動陽離子濃度，從而產生與未處理的銻石 Y 相似的較高電阻和較低潛變率。

實例 4

【 0 1 1 3 】 讓未處理的 Y 樣品在 1 3 2 0 °C 下經受 5 V / c m 的電場持續 5 0 小時。冷卻至室溫後，將電極以及陰極側上 0 . 5 m m 的帶移除，並將樣品機械加工成條（ 5 x 5 . 5 x 1 6 . 5 m m ）。在 1 2 9 4 °C 、 6 2 5 p s i 的壓力下對經處理的樣品以及未處理的 Y 樣品（兩批， a - b ）進行三點彎曲潛變測試。將分析結果總結於下表 I I I 。

表 I I I ： Y 樣品之潛變率

樣品	潛變率 (h ⁻¹) (1294 °C)
Y-a1	4.84 x 10 ⁻⁶
Y-a2	4.00 x 10 ⁻⁶
Y-a3	3.92 x 10 ⁻⁶
Y-b1	5.54 x 10 ⁻⁶
未處理的 Y-a	9.89 x 10 ⁻⁶
未處理的 Y-b (平均 12 次操作)	8.33 x 10 ⁻⁶

【 0 1 1 4 】 觀察到，與兩批未處理的 Y 樣品相比，經處理的 Y 樣品各自具有明顯較低的潛變率。在 1 3 0 0 °C 下，經處理樣品的潛變率減為二分之一或 2 . 5 分之一。未處理 Y 樣品在 1 2 9 4 °C 下的平均潛變率（總共 1 4 次操作）為 8 . 2

$\times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 。相反地，經處理 Y 樣品在 1294°C 下的平均潛變率為 $4.2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ （幾乎減為二分之一）。

實例 5

【0115】將來自實例 1 的經處理 X 樣品切割成陽極和陰極樣品，並藉由掃描式電子顯微鏡（SEM）和能量分散式 X 射線光譜儀（EDS）進行分析。第 9 A 圖至第 9 B 圖分別為未處理 X 樣品的 SEM 影像和玻璃穴 G 的相應 EDS 光譜。類似地，第 10 A 圖至第 10 B 圖為經處理 X 陽極樣品的 SEM 影像和 EDS 光譜，並且第 11 A 圖至第 11 B 圖為經處理 X 陰極樣品的 SEM 影像和 EDS 光譜。在 EDS 光譜中，擴大的插件顯示比例縮放到最高強度峰值的總光譜，而在較大的光譜中可以更好地觀察到低強度的雜質峰。

【0116】參照第 9 A 圖觀察到，未處理的 X 樣品具有包含晶粒的陶瓷相和介於晶粒之間的玻璃相，該玻璃相包括延伸的三點玻璃穴。比較第 9 A 圖至第 10 A 圖和第 11 A 圖觀察到，儘管玻璃相的成分有所變化，但 X 樣品的一般微結構並沒有隨著處理而改變。確定的是，玻璃相佔經處理和未處理 X 樣品的約 3%，並且所有的樣品皆具有約 5-7% 的孔隙率。

【0117】參照第 9 B 圖，未處理 X 樣品的 EDS 光譜顯現表示玻璃相中的雜質的 Al、Na、Ca、Ti、及 Fe 峰。處理之後，只有 Al、Si、及 Zr 仍在陽極樣品中（第 10 B 圖）。對應於其他陽離子的峰減小到幾乎可忽略的水平。第 10 B 圖表示在樣品的陽極側存在具有少量氧化鋁的黏性二氧

化矽玻璃，此玻璃具有低的離子輸送遷移率，包括陶瓷基質離子（例如 Zr、Si、O）。第 11 B 圖圖示高水平的雜質陽離子 Na、Al、Ti、Ca、Fe、及 Ag。因此，EDS 光譜顯示陽極樣品被成功處理而移除移動陽離子，而且此等移動陽離子在電場處理期間遷移到陰極，並在陰極樣品中富集於玻璃穴。

實例 6

【0118】 將來自實例 1 的經處理 Y 樣品切割成陽極和陰極樣品，並藉由 SEM 和 EDS 進行分析。第 12 A 圖至第 12 B 圖分別為放大到 50 μm 和 10 μm 的未處理 Y 樣品之一般微結構的 SEM 影像。區域（1）對應於鋯石晶粒，區域（2）對應於玻璃穴，區域（3）對應於鉬酸鹽析出物，區域（4）對應於樣品中的孔隙。第 13 A 圖至第 13 C 圖為區域（1）-（3）的相應 EDS 光譜。對應於鋯石晶粒的第 13 A 圖沒有顯現 Zr、Si 及 O 以外的任何主要組分。如第 13 B 圖所圖示，玻璃穴區域含有 Si 作為主要成分和少量的 Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、及 Fe 雜質。對應於鉬酸鹽析出物的第 13 C 圖圖示出 Ta 和 O 的主要峰、與 Mg、Al、Ca、Ti 及 Fe 的較小峰、以及來自陶瓷基質的人造 Zr 峰。鉬酸鹽析出物可能包含包括雜質離子的混合氧化物。

【0119】 第 14 A 圖至第 14 C 圖分別為放大到 50 μm 、5 μm （區域 1 和 2）、及 5 μm （區域 1 和 3）的經處理 Y 陽極樣品之一般微結構的 SEM 影像。區域（1）對應於鋯石晶粒，區域（2）對應於玻璃穴，區域（3）對應於鉬酸

鹽析出物，區域（4）對應於樣品中的孔隙。第15A圖至第15C圖為區域（1）-（3）的相應EDS光譜。對應於鈾石晶粒的第15A圖沒有顯現Zr、Si及O以外的任何主要組分。如第15B圖所圖示，玻璃穴區域含有Si作為主要成分及少量的Zr（可能是來自陶瓷基質的人造物峰）和Al。對應於鈾酸鹽析出物的第15C圖圖示出Ta和O的主要峰、與Mg、Al、Ti及Fe的較小峰、以及來自陶瓷基質的人造Zr峰。在陽極側上的鈾酸鹽析出物中沒有觀察到Ca。據信鈾酸鹽析出物中的雜質離子與氧化鈾強鍵結，可能成為混合氧化物。參照第13C圖，區域（3）的SEM放大圖顯現具有尖銳面和圓角以及可能表示溶解形態的邊緣的清晰析出物界面。藉由SEM和EDS分析的析出物似乎包含單一的均勻鈾酸鹽相。

【0120】 第16A圖至第16C圖分別為放大到50 μm 、5 μm （區域1和2）、及5 μm （區域2和3）的經處理Y陰極樣品之一般微結構的SEM影像。區域（1）對應於鈾石晶粒，區域（2）對應於玻璃穴，區域（3）對應於鈾酸鹽析出物，區域（4）對應於樣品中的孔隙。第17A圖至第17C圖為區域（1）-（3）的相應EDS光譜。對應於鈾石晶粒的第17A圖沒有顯現Zr、Si及O以外的任何主要組分。如第17B圖所圖示，玻璃穴區域含有Si作為主要成分及少量的Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、及Fe雜質，表示為相對低黏度的矽酸鹽玻璃。第16C圖為第16B圖中圈出的晶界界面之放大圖，此圖顯示玻璃穴的界面可以包

括少的鉮酸鹽析出物。對應於鉮酸鹽析出物的第17C圖圖示出Ta和O的主要峰、與Mg、Ti、Fe及Ca的較小峰、以及來自陶瓷基質的人造Zr峰。相對於陽極側，在陰極側上的鉮酸鹽析出物中觀察到Ca。據信鉮酸鹽析出物中的雜質離子與氧化鉮強鍵結可能成為混合氧化物。參照第16C圖，區域(3)的SEM放大圖顯現析出物與玻璃之間的不規則界面(與在陽極的清晰界面相比)。觀察到的波狀界面可以表示生長型形態(與在陽極的溶解形態相比)。因此，對於更長的處理時間及/或更高的溫度及/或電壓來說，溶解鉮酸鹽使得析出物中剩餘的陽離子也可以遷移到陰極可以是可能的。析出物還含有幾種不同成分的小夾雜物(與在陽極的均勻析出物相比)，表示夾雜物以及析出物本身可能藉由冷卻過飽和鉮酸鹽而形成。

【0121】 通常參照第12圖至第17圖，經處理Y材料的玻璃相在陽極側耗盡了移動陽離子，而陰極側則富集這些移動陽離子。在樣品的橫截面上可看到移動陽離子的薄帶為白色帶。在一些情況下，此富集層可以小於100 μm厚，例如小於50 μm厚，或甚至小於30 μm厚。此外，鉮酸鹽析出物可以在陽極(Mg-Al-Zr-鉮酸鹽)和陰極(Ca-鉮酸鹽)分離成兩個不同的相，且一旦足夠的鈣富集於陰極區域則後者可以在冷卻過程中形成。

實例7

【0122】 如實例2所述製備經處理的Y-5和Y-8陰極和陽極樣品，並藉由感應耦合電漿質譜儀(ICP)進行分析。

陽極樣品為 5 mm 厚，而陰極樣品為 3 mm 厚。還分析了陰極樣品的可見富集帶的 1 mm 片段（富集層本身經測定為約 50 μm 厚）。將 Y - 5 和 Y - 8 的分析結果分別列於表 IV 和表 V，除非另有明確說明否則值以 ppm 表示。

表 I V：Y - 5 樣品的 I C P 分析

元素	Y-5 陽極 μg/g (ppm)	Y-5 陰極 μg/g (ppm)	未處理的 Y μg/g (ppm)
Ag	65	58	59
Al	0.45 wt%	0.43 wt%	0.46 wt%
As	<0.4	<0.4	<0.4
Au	<2	<2	<2
Ba	6	6	6
Be	0.3	0.2	0.2
Bi	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	83	120	85
Cd	10	8	12
Ce	4	8	8
Co	0.05	0.06	<0.05
Cr	2	2	2
Cs	<0.01	0.06	0.03
Cu	<0.4	1.2	1.0
Dy	8	12	15
Er	11	21	26
Eu	0.3	0.3	0.6
Fe	360	350	320
Ga	0.2	0.3	0.4
Gd	0.4	0.7	0.8
Ge	0.3	0.3	0.3
Hg	NQ	NQ	NQ
Hf	1.50 wt%	1.52 wt%	1.51 wt%
Ho	2	5	5
Ir	<0.05	<0.05	<0.05
K	14.1	110	38
La	<0.6	1	2
Li	0.2	2	5
Lu	3.6	6.8	7.6
Mg	180	170	150
Mn	3	3	3
Mo	<0.05	<0.05	0.08
Na	5	400	130
Nb	5	5	5
Nd	2	3	3
Ni	2	2	0
Os	NQ	NQ	NQ

P	0.37 wt%	0.87 wt%	0.38 wt%
Pb	4	5	7
Pd	17	34	33
Pr	0.4	0.6	0.7
Pt	1	7	8
Rb	0.02	0.9	0.3
Re	<0.01	0.02	0.02
Rh	<0.01	<0.01	<0.01
Ru	<0.01	<0.01	<0.01
Sb	0.7	<0.2	<0.2
Se	<0.01	<0.01	<0.01
Sm	2	2	3
Sn	0.9	0.7	0.6
Sr	11	7	6
Ta	0.92 wt%	0.94 wt%	0.93 wt%
Tb	0.6	1	1
Te	<50	<50	<50
Th	9	11	18
Ti	0.042 wt%	0.043 wt%	0.044 wt%
Tl	<0.2	<0.2	<0.2
Tm	2.4	4.3	5.0
U	150	120	160
V	2	2	2
W	0.4	0.4	0.4
Y	0.066 wt%	0.065 wt%	0.062 wt%
Yb	18	48	52
Zn	9	8	9

表 V：Y - 8 樣品的 I C P 分析

元素	Y-8 陽極 μg/g (ppm)	Y-8 陰極 μg/g (ppm)	未處理的 Y μg/g (ppm)
Ag	<3		59
Al	0.37 wt%	0.15 wt%	0.46 wt%
As			<0.4
Au	<0.1		<2
Ba	5	300	6
Be	0.43		0.2
Bi	0		<0.1
Ca	55.21	240	85
Cd	<1		12
Ce	2		8
Co	<0.1		<0.05
Cr	2		2
Cs	<0.05		0.03
Cu	<0.1		1.0
Dy	3.80		15
Er	6.01		26

Eu	0		0.6
Fe	390	280	320
Ga	0.4		0.4
Gd	0.9		0.8
Ge	0.2		0.3
Hg	NQ		NQ
Hf	1.52 wt%	0.88 wt%	1.51 wt%
Ho	1.4		5
Ir	<0.4		<0.05
K	<0.6	30	38
La	0.6		2
Li	<0.1	1	5
Lu	2.6		7.6
Mg	200	160	150
Mn	2.8		3
Mo	<0.1		0.08
Na	<4	37	130
Nb	4.6		5
Nd	0.8		3
Ni	<0.1		0
Os	NQ		NQ
P	0.37 wt%	0.1 wt%	0.38 wt%
Pb	4.1		7
Pd	1.9		33
Pr	0.2		0.7
Pt	0.2		8
Rb	1.1		0.3
Re	<0.01		0.02
Rh	<0.01		<0.01
Ru	<0.01		<0.01
Sb	<0.1		<0.2
Se	<0.01		<0.01
Sm	<1		3
Sn	0.6		0.6
Sr	5.8		6
Ta	0.93 wt%	0.63 wt%	0.93 wt%
Tb	0.2		1
Te	<4		<50
Th	3.7		18
Ti	0.043 wt%	0.033 wt%	0.044 wt%
Tl	<0.01		<0.2
Tm	1.3		5.0
U	150	130	160
V	2.3		2
W	0.4		0.4
Y	0.065 wt%	0.05 wt%	0.062 wt%
Yb	11.2	140	52
Zn	8.3		9

【0123】 如表IV和表V所示，Y的電場處理分別移除了89%和97%的鹼金屬離子。總鹼金屬含量減少到低於20 ppm（Y-5），甚至低於5 ppm（Y-8）。兩種樣品的鈉含量皆減少到低於5 ppm，鋰含量皆減少到低於1 ppm，鉀含量皆減少到低於15 ppm。

【0124】 雖然察覺到鹼土金屬和過渡金屬有一些影響，但整體影響並不如鹼金屬離子那樣明顯。再次相信，這些元素不僅可以存在於玻璃相中，而且也可以作為相對穩定的混合氧化物鍵結於鉬酸鹽結晶相中。分別將Y-5和Y-8樣品處理20小時和50小時。因此據信，與鉬酸鹽鍵結的元素在初始處理期間可能不會遷移，但隨著處理時間更長、當鉬酸鹽析出物分解和溶解時則可遷移。

實例8

【0125】 如實例2所述製備經處理的X-6陽極樣品，並藉由ICP進行分析。將分析結果列於表VI，除非另有明確說明，否則值以ppm表示。

表VI：X-6樣品的ICP分析

元素	X-6陽極 μg/g (ppm)	未處理的 X μg/g (ppm)
Ag	<5	
Al	0.24 wt%	0.37 wt%
As	<1	
Au	3	
Ba	20	
Be	1	
Bi	<0.5	
Ca	6	
Cd	<0.2	
Ce	7	
Co	<0.5	
Cr	3	

Cs	<0.5	
Cu	<0.5	
Dy	20	
Er	22	
Eu	<1	
Fe	450	0.07 wt%
Ga	<0.5	
Gd	<1	
Ge	1	
Hg	NQ	
Hf	1.58 wt%	1.47 wt%
Ho	6	
Ir	<5	
K	0.5	
La	2	
Li	<0.5	
Lu	10	
Mg	33	
Mn	6	
Mo	<0.5	
Na	2	
Nb	6	
Nd	3	
Ni	0.4	
Os	NQ	
P	0.41 wt%	
Pb	6	
Pd	4	
Pr	<1	
Pt	<1	
Rb	<0.2	
Re	<0.2	
Rh	<0.2	
Ru	<0.2	
Sb	<0.5	
Se	<1	
Sm	3	
Sn	4	
Sr	2	
Ta	<0.005	
Tb	1	
Te	<1	
Th	27	
Ti	0.28 wt%	0.31 wt%
Tl	<0.5	
Tm	6	
U	280	
V	7	
W	<1	
Y	0.13 wt%	

Yb	43	
Zn	6	

【0126】 鋯石 X 的電場處理將總鹼金屬含量減少到低於 3 ppm，鈉含量為 2 ppm，鋰含量低於 0.5 ppm，鉀含量為 0.5 ppm。據信鹼土金屬和過渡金屬離子在不包含鉍酸鹽析出物的鋯石 X 中可更具移動性。因此，經電場處理的鋯石 X 的鹼土金屬含量減少到低於 40 ppm，鈣含量為 6 ppm，鎂含量為 33 ppm。鐵、鈦、及鋁含量也明顯減少。

實例 9

【0127】 將未處理的 X 和 Y 樣品（不同於以上實例 1-8 中使用者）機械加工成具有不同尺寸的條（X-101/Y-101：1 x 1 x 0.2 cm；X-102/Y-102：0.3 x 0.3 x 15 cm），並放在直徑 3" 的二氧化矽馬弗管式爐中，且在以約 1 SLPM 流動的 N₂/Cl₂ 氣體混合物（依體積計 95/5）存在下加熱至 1200 °C 的處理溫度持續 8 小時。在處理之前，X 樣品的顏色為橙色，而 Y 樣品的顏色為棕褐色。處理之後兩個樣品的顏色皆為白色。黃橙色氣體被從爐中釋放出，並被沉積在爐出口管上成為包含鐵氯化物和鹼金屬氯化物的淡黃色粉末。冷卻至 25 °C 之後，藉由 ICP 分析鋯石樣品的微量金屬。標記為 X 和 Y 的樣品分別加工自來自 Saint-Gobain（Courbevoie, France）的較大塊 Atlas 和 LCZ 鋯石。

【0128】 將元素分析列於表 VII。將樣品在 1250 °C 和 1000 psi 下的潛變率列於表 VIII。

表 VII：X 和 Y 樣品的 ICP 分析

元素	未處理的 X μg/g (ppm)	X-101 μg/g (ppm)	未處理的 Y μg/g (ppm)	Y-101 μg/g (ppm)
Cr	2	2	2	0.4
Li	6.55	<0.01	10	<0.01
Na	870	30	170	11
K	48	0.3	44	<0.01
Fe	390	37	360	56
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ti	2400	1900	350	230
Mg	210	58	220	38
Ca	150	130	220	<2
Ta	2	96	8100	4200
移除的鹼金屬 %		97%		95%
移除的鹼土金 屬%		48%		91%
移除的鐵%		91%		85%

表 VIII：X 和 Y 樣品的潛變率

樣品	潛變率 (h ⁻¹) (1250 °C)	改善 (相較於對照)
未處理的 X (對 照)	3.5 x 10 ⁻⁵	
X-102	2.5 x 10 ⁻⁶	93%
未處理的 Y (對 照)	2.0 x 10 ⁻⁶	
Y-102	1.6 x 10 ⁻⁶	20%

【0129】 如表 VII 所示，銻石 X 的氯處理移除了多於 95 % 的鹼金屬、近 50 % 的鹼土金屬、及多於 90 % 的鐵。對於銻石 Y 來說，氯處理移除了 95 % 的鹼金屬、多於 90 % 的鹼土金屬、及 85 % 的鐵。另外，即使一半的鉭離子被從 Y 樣品中移除了，但經處理 Y 樣品的潛變率仍然低於未處理樣品的潛變率，此可表示存在於銻石 Y 中的鉭酸鹽析出物對於達到低潛變值來說並非關鍵的。經處理樣品 X - 101 中略微增加的 Ta 表示 X 樣品中可能有一些來自一

起被放在爐中的 Y 樣品的交叉污染。隨後將樣品 X - 102 和 Y - 102 彼此分開進行操作。參照表 VIII，X 樣品實現了明顯降低（93 %）的潛變率，而且 Y 樣品原本已低的潛變率也降低了（20 %）。

【0130】 在單獨的系列實驗中，標記為 Y 的附加樣品是從來自 Saint-Gobain (Courbevoie, France) 的較大 LCZ 鋯石塊加工成具有倒角邊緣的 4" 長 × 3 mm 高 × 8 mm 寬的條。將各為材料 Y 的三個樣品如上所述在 1200 °C 下用氯處理 8 小時。測試未處理樣品（標記 Y - 原樣）以及氯處理樣品標記（Y - C1）到破壞的靜態疲勞時間（條破裂）；條件為 4 點彎曲、20 mm（中心到中心）上跨距及 64 mm（中心到中心）下跨距，且在 1250 °C 下壓力為 4000 psi（27.6 MPa）。三個未處理的 Y - 原樣樣品平均僅在約 1.6 小時後破裂（各在 1.13 小時、1.43 小時及 2.32 小時）。三個氯處理的 Y - C1 樣品具有明顯較長的疲勞壽命並在平均約 26 小時後破裂（各在 12.7 小時、18.8 小時及 47.7 小時）。因此，這些附加實驗展現出另人驚奇的發現在於在諸如鋯石的耐火材料上使用鹵素處理（例如氯或類似物）可大為改善靜態疲勞壽命。因此，預期其他靜態疲勞壓力（100 至 8000 psi）和溫度（800 - 1500 °C）也可以顯示氯處理鋯石對於改善壽命和降低潛變率的益處。預期本文所述的其他陶瓷材料將可藉由類似的鹵素處理來改善靜態疲勞。

【0131】 在另外的實驗中，將熔合氧化鋯耐火材料（例如黏合玻璃的多晶氧化鋯粉末、電鑄氧化鋯（來自Saint-Gobain（Courbevoie, France）的Scimos CZ和Xilec 9）、及類似物）用於玻璃熔化操作並特徵化在高溫下的電阻率性質。將這些材料的樣品用於測試，並分別標記「SC-FZ，初接收的」和「XI-FZ，初接收的」。另外，將初接收的熔合氧化鋯樣品也放在直徑3"的二氧化矽馬弗管式爐中，並加熱到1200 °C的處理溫度持續8小時，然後在以約2 SLPM流動的N₂/Cl₂氣體混合物（依體積計95/5）存在下加熱到1350 °C持續另外8小時。將這些樣品進行測試並分別標記為「SC-FZ.Cl，本發明」和「XI-FZ.Cl，本發明」。在氯處理之前，SC-FZ初接收樣品的顏色為棕褐色，而XI-FZ初接收樣品的顏色為深褐色/灰色。處理之後，觀察到兩個樣品的顏色皆更淺。黃橙色氣體被從爐中釋放出，並被沉積在爐出口管上成為包含鐵氯化物和鹼金屬氯化物的淡黃色粉末。冷卻到25 °C之後，藉由ICP分析熔合氧化鋯樣品的微量金屬，並將結果列於下表IX。

表IX：熔合氧化鋯樣品的ICP分析

元素	未處理的 Scimos CZ （SC-FZ， 初接收的） μg/g（ppm）	Cl ₂ 處理的 Scimos CZ （SC-FZ.Cl， 本發明） μg/g（ppm）	未處理的 Xilec 9 （XI-FZ，初 接收的） μg/g（ppm）	Cl ₂ 處理的 Xilec 9 （XI-FZ.Cl，本 發明） μg/g（ppm）
Cr	7	3	6	5
Li	<1	<1	<1	<1

Na	63	3	29	2
K	320	41	2	< 1
Fe	350	110	520	380
Ni	< 1	< 1	< 1	< 1
Ti	1300	650	1100	710
Mg	14	12	26	25
Ca	460	140	11300	8300
Ta	< 1	< 1	8100	4200
總移除的鹼金屬%		86%		94%
移除的鐵%		69%		27%

【0132】 參考上表IX可以觀察到，將本文所述的例示性氯處理方法施加於Scimos CZ和Xilec 9熔合氧化鋯分別移除了多於85%和90%的鹼金屬污染物、以及分別移除了多於65%和25%的鐵污染物。

【0133】 在另外的實驗中，確定經氯處理的熔合氧化鋯耐火材料提供了優異的電阻率，此舉允許更高的玻璃電熔功率，同時避免了現有的陶瓷耐火材料通常遇到的燒穿（fire-through）問題。在這些實驗中，將上述熔合氧化鋯（例如表IX）的某些部分製成1.98 cm（直徑）× 1.51 cm（長度）的樣品，以使用與樣品端（直徑）接觸的Pt盤電極進行高溫電阻率特徵化。將樣品置於溫控爐中，並以60 Hz的頻率監測電阻率為溫度（從1000 °C至1500 °C）的函數。參照第18圖可以觀察到，經氯處理的熔合氧化鋯樣品表現出優異的電阻率並且明顯高於初接收的熔合氧化鋯樣品。例如，初接收的Scimos CZ樣品表現出8292 Ohm•cm（1000 °C）、1333 Ohm•cm（1100 °C）、832 Ohm•cm（1200 °C）、535 Ohm•cm

(1300°C)、 $350\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1400°C)及 $220\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1500°C)的電阻率，而經氯處理的Scimos CZ熔合氧化鋯樣品的電阻率增加16+倍的等級，即使在最高溫下測得電阻率為 $168000\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1000°C)、 $33500\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1100°C)、 $17580\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1200°C)、 $10350\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1300°C)、 $6130\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1400°C)及 $3643\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1500°C)。作為進一步的實例，初接收的Xilec 9樣品表現出 $28450\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1000°C)、 $5441\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1100°C)、 $2809\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1200°C)、 $1566\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1300°C)、 $922\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1400°C)及 $555\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1500°C)的電阻率，而經氯處理的Xilec 9熔合氧化鋯樣品的電阻率增加4.8+倍的等級，即使在最高溫下測得電阻率為 $144200\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1000°C)、 $24610\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1100°C)、 $13180\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1200°C)、 $7270\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1300°C)、 $4410\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1400°C)及 $2700\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (1500°C)。不受理論的約束，據信在氯處理步驟之後殘留在熔合氧化鋯樣品中的少量鹼金屬雜質（總共是Li、Na、K）至少部分是熔合氧化鋯具有優異電阻率的原因。

【0134】第19圖為其全部或一部分暴露於例示性處理方法的耐火製品（耐火磚）之描繪圖。第20圖為其全部或一部分暴露於例示性處理方法的另一個耐火製品（成形體或溢流槽）之描繪圖。參照第19圖，將耐火製品（例

如耐火磚) 190描繪為具有外部192和內部194。如以上所討論的，耐火製品190可以依據本文所述的方法進行處理，從而耐火製品190的全部或外部192(如第19圖所示)具有依重量計少於或等於約100 ppm、少於或等於約50 ppm、或少於或等於約20 ppm的總鹼金屬含量，或依重量計少於或等於約300 ppm的鐵含量。在一些實施例中，耐火製品的全部或外部還可以包含在1500 °C下 $\geq 800 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\geq 1000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\geq 2000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、或 $\geq 3000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 的較高電阻率。在一些實施例中，耐火製品的全部或外部還可以包含在1180 °C和1000 psi下小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、在1250 °C和1000 psi下小於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、或在1300 °C和625 psi下小於約 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率。例示性耐火製品可以包括 $\geq 2 \text{ cm}$ 、 $\geq 5 \text{ cm}$ 、 $\geq 10 \text{ cm}$ 、 $\geq 100 \text{ cm}$ 的尺寸(長度、寬度、及/或高度)、及上述之任何組合。在其中只有耐火製品190的外部192暴露於例示性處理方法的實施例中，此類外部192的厚度可以是 $\geq 0.5 \text{ cm}$ 、 $\geq 1 \text{ cm}$ 、 $\geq 2 \text{ cm}$ 、或 $\geq 5 \text{ cm}$ 。參照第20圖，描繪出具有外部102和內部104的另一個耐火製品(例如如第2圖所描繪的成形體或溢流槽)100。如以上所討論的，耐火製品100可以依據本文所述的方法進行處理，從而耐火製品100的全部或外部102(如第20圖所示)具有依重量計少於或等於約100 ppm、少於或等於約50 ppm、或少於或等於約20 ppm的總鹼金屬含量，或依重量計少於

或等於約 300 ppm 的鐵含量。在一些實施例中，耐火製品的全部或外部還可以包含在 1500 °C 下 $\geq 800 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\geq 1000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、 $\geq 2000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 、或 $\geq 3000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 的較高電阻率。在一些實施例中，耐火製品的全部或外部還可以包含在 1180 °C 和 1000 psi 下小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、在 1250 °C 和 1000 psi 下小於約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率、或在 1300 °C 和 625 psi 下小於約 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的潛變率。例示性耐火製品可以包括 $\geq 2 \text{ cm}$ 、 $\geq 5 \text{ cm}$ 、 $\geq 10 \text{ cm}$ 、 $\geq 100 \text{ cm}$ 的尺寸（長度、寬度、及 / 或高度）、及上述之任何組合。在其中只有耐火製品 100 的外部 102 暴露於例示性處理方法的實施例中，此類外部 102 的厚度可以是 $\geq 0.5 \text{ cm}$ 、 $\geq 1 \text{ cm}$ 、 $\geq 2 \text{ cm}$ 、或 $\geq 5 \text{ cm}$ 。

【符號說明】

【0135】

100 成形體 / 耐火製品

101 入口

102 外部

103 槽

104 內部

105 端蓋

107 成形表面

109 根部

111 玻璃帶

- 1 1 3 方 向
- 1 1 5 邊 緣 引 導 件
- 1 1 7 上 槽 形 部 分
- 1 1 9 下 楔 形 部 分
- 1 2 1 a 內 表 面
- 1 2 1 b 內 表 面
- 1 2 3 槽 底
- 1 2 5 a 槽 壁 (或 堰)
- 1 2 5 b 槽 壁 (或 堰)
- 1 2 7 a 外 表 面
- 1 2 7 b 外 表 面
- 1 2 9 a 楔 形 外 表 面
- 1 2 9 b 楔 形 外 表 面
- 1 9 0 耐 火 製 品
- 1 9 2 外 部
- 1 9 4 內 部
- 2 0 0 玻 璃 製 造 系 統
- 2 1 0 熔 化 容 器
- 2 1 2 箭 頭
- 2 1 4 熔 融 玻 璃
- 2 1 6 熔 化 至 澄 清 管
- 2 1 8 液 位 探 針 支 架 管
- 2 2 0 澄 清 容 器
- 2 2 2 澄 清 至 攪 拌 室 連 接 管

2 2 4 攪拌室

2 2 6 攪拌室至承槽連接管

2 2 8 承槽

2 3 0 F D M

2 3 2 降液管

2 3 4 入口管

2 3 6 拉輥組件

3 0 0 陶瓷體

3 5 1 陶瓷相

3 5 3 玻璃相

3 5 5 箭頭

3 5 7 箭頭

3 5 9 箭頭

3 6 1 正電位區域

3 6 3 負電位區域

3 6 5 內部區域

3 6 7 電壓電源

3 6 9 引線

3 7 1 陰極

3 7 3 陽極

3 7 5 移動陽離子

3 7 7 含鹵素化合物

3 7 8 反應產物

G 玻璃穴

【生物材料寄存】

【 0 1 3 6 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【 0 1 3 7 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)
無



201819341

申請日: 106/05/19

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】純化陶瓷材料及其製備方法

【英文發明名稱】PURIFIED CERAMIC MATERIALS AND METHODS FOR
MAKING THE SAME

【中文】

本文揭示的是包含陶瓷相和玻璃相及減少的鹼金屬含量或減少的鐵含量中之至少一者的陶瓷材料。本文還揭示了具有相對低的潛變率的陶瓷材料、以及包含此類材料的玻璃成形體、及使用此類成形體製造玻璃製品的方法。還揭示的是用於構建玻璃製造容器的耐火磚。本文進一步揭示用於處理陶瓷材料以減少鹼金屬或鐵含量中之至少一者的方法。

【英文】

Disclosed herein are ceramic materials comprising a ceramic phase and a glass phase and at least one of a reduced alkali content or a reduced iron content. Ceramic materials having relatively low creep rates are also disclosed herein, as well as glass forming bodies comprising such materials, and methods for making glass articles using such forming bodies. Refractory bricks for constructing glass manufacturing vessels are also disclosed. Methods for treating ceramic materials to reduce at least one of the alkali or iron content are further disclosed herein.

【指定代表圖】第（ 3 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

3 0 0 陶 瓷 體

3 5 1 陶 瓷 相

3 5 3 玻 璃 相

3 5 5 箭 頭

3 5 7 箭 頭

3 5 9 箭 頭

3 6 1 正 電 位 區 域

3 6 3 負 電 位 區 域

3 6 5 內 部 區 域

3 6 7 電 壓 電 源

3 6 9 引 線

3 7 1 陰 極

3 7 3 陽 極

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種陶瓷材料，包含：

一陶瓷相；

一玻璃相；及

以下中之至少一者：

在該材料之一第一部分中依重量計少於或等於約
100 ppm 的一總鹼金屬含量；或

在該第一部分中依重量計少於或等於約 300 ppm
的一鐵含量。

【第2項】 一種陶瓷材料，包含：

一陶瓷相；

一玻璃相；及

以下中之至少一者：

在 1180 °C 和 1000 psi 下在該材料之一第一部分
中小於約 $5 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 的一潛變率；

在 1250 °C 和 1000 psi 下在該第一部分中小於
約 $2 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的一潛變率；或

在 1300 °C 和 625 psi 下在該第一部分中小於約
 $8 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 的一潛變率。

【第3項】 一種陶瓷材料，包含：

一陶瓷相；

一玻璃相；及

以下中之至少一者：

在 1500 °C 下在該材料之一第一部分中大於或等於 800 ohm-cm 的一電阻率；

在 1500 °C 下在該第一部分中大於或等於 1000 ohm-cm 的一電阻率；或

在 1500 °C 下在該第一部分中大於或等於 2000 ohm-cm 的一電阻率。

【第4項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該總鹼金屬含量依重量計範圍從約 1 ppm 至約 100 ppm。

【第5項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，包含以下中之至少一者：

依重量計少於或等於約 50 ppm 的鈉；

依重量計少於或等於約 20 ppm 的鋰；或

依重量計少於或等於約 20 ppm 的鉀。

【第6項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中在該玻璃相中矽與鋁之一重量比為至少約 5：1。

【第7項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中除矽和鋁之外，該玻璃相還包含少於或等於約 1 重量%的一總陽離子含量。

【第8項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該玻璃相佔該陶瓷材料之總重量的約 2 重量%至約 6 重

量 %。

【第9項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中在 1250 °C 和 1000 psi 下該潛變率小於或等於約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 。

【第10項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，包含以下中之至少一者：

在 1180 °C 下至少約 $1 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的一比電阻；

在 1250 °C 下至少約 $5 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的一比電阻；或

在 1300 °C 下至少約 $3 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的一比電阻。

【第11項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該陶瓷相包含複數個晶粒，並且該玻璃相為一晶粒間玻璃相。

【第12項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該陶瓷相包含鋇石、氧化鋇、氧化鋁、氧化鎂、碳化矽、氮化矽、氮氧化矽、磷鉍礦、磷銻鑷礦、富鋁紅柱石、沸石、上述之合金、及上述之組合。

【第13項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該陶瓷相包含鋇石或氧化鋇。

【第14項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，進

一步包含相對於該陶瓷材料之一總體積以少於約 5 體積 % 的量存在的至少一第二結晶相。

【第 15 項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，進一步包含約 0.001 重量 % 至約 5 重量 % 的鉭及 / 或鈮。

【第 16 項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，包含小於約 10 % 的一孔隙率。

【第 17 項】 如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料，其中該材料之該第一部分包含一外部，該外部具有一厚度，該厚度大於或等於 0.5 cm、大於或等於 1 cm、大於或等於 2 cm、或大於或等於 5 cm。

【第 18 項】 一種耐火磚，包含如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料。

【第 19 項】 一種成形體，包含如請求項 1、2 或 3 所述之陶瓷材料。

【第 20 項】 一種用於處理包含一陶瓷相和一玻璃相的一陶瓷體的方法，該方法包含以下步驟：

將該陶瓷體加熱至一處理溫度；

使該陶瓷體之一表面與一陽極接觸；

使該陶瓷體之一相對第二表面與一陰極接觸；及

在該陽極與陰極之間施加一電場，以在該陽極與陰極之間橫跨該陶瓷體產生一電位差。

【第21項】 如請求項20所述之方法，其中該處理溫度範圍從約1000℃至約1500℃。

【第22項】 如請求項20所述之方法，其中該電位差範圍從約0.1 V/cm至約20 V/cm。

【第23項】 如請求項20所述之方法，其中一處理持續時間範圍從約1小時至約1000小時。

【第24項】 如請求項20所述之方法，進一步包含在施加該電場以產生一經處理陶瓷材料之後，移除鄰近該陰極的一部分該陶瓷體。

【第25項】 如請求項24所述之方法，其中該經處理陶瓷材料包含依重量計少於或等於約100 ppm的一鹼金屬含量或依重量計少於或等於約300 ppm的一鐵含量中之至少一者。

【第26項】 一種用於處理包含一陶瓷相和一玻璃相的一陶瓷體的方法，該玻璃相包含至少一移動陽離子，該方法包含以下步驟：

將該陶瓷體加熱至一處理溫度；

使該陶瓷體之至少一表面與至少一含鹵素化合物接觸；及

使該至少一移動陽離子與該至少一含鹵素化合物反應以產生一經處理陶瓷材料，該經處理陶瓷材料包含依重量計少於或等於約100 ppm的一鹼金屬含量或

依重量計少於或等於約 300 ppm 的一鐵含量中之至少一者。

【第27項】 如請求項 26 所述之方法，其中該處理溫度範圍從約 1000 °C 至約 1500 °C。

【第28項】 如請求項 26 所述之方法，其中該含鹵素化合物包括 Br、Cl、或 F 中之至少一者。

【第29項】 如請求項 26 所述之方法，其中該至少一含鹵素化合物中之鹵素與該陶瓷體之該總鹼金屬含量之一莫耳比範圍從約 5 : 1 至約 200 : 1。

【第30項】 如請求項 26 所述之方法，其中一處理時間範圍從約 1 小時至約 1000 小時。

形成、及克服應變能的額外能量，材料電解的起始可能會被延遲。

【0053】 在陶瓷體中，在施加的電位梯度下移動離子可以朝向負電位或正電位遷移。可以活化不同的遷移機制，例如但不限於點缺陷（例如有序結晶固體中的空位或間隙）的交換、或可允許更鬆散鍵結的原子在玻璃狀結構中遷移的密度/波動式擾動。在由電場產生電位梯度的情況下，基於電荷考量，陽離子可往負電位區域遷移，同時陰離子可往正電位區域遷移。例如，移動陽離子可以在第3圖中箭頭355所示的方向上沿著電位梯度在陶瓷體300內從正電位區域361遷移到負電位區域363。具較高遷移率的陽離子可以比具有較低遷移率的陽離子遷移地更快，分別如箭頭357和359所示。結果，陶瓷體300的正電位區域361和內部區域365可以被相對耗盡具高遷移率的陽離子。相應地，負電位區域363中高度移動離子的濃度可能增加。

【0054】 如第3圖所示，陶瓷體300的相對側可以與陰極371和陽極373直接實體接觸。兩個電極的操作配置可設以橫跨陶瓷體300施加具有預定量值的電場。兩個電極371、373可以藉由引線369可操作地耦接到電壓電源367。可以依據例如處理溫度等其他處理參數將電場施加於陶瓷體300持續可變的時段，直到移動離子遷移到陶瓷體300靠近陰極371的區域。在一些實施例中，在處理期間電場的極性可以反轉以在相反的方向驅動移動離子。

離子。再次地，移動離子的遷移可能由於各個離子物種的不同遷移率及/或耦合而以不同的遷移速率發生。

【0064】當陽離子375到達陶瓷體300的表面時，陽離子375可以與至少一含鹵素化合物377反應而形成反應產物378。例如，在金屬陽離子 M^+ 和鹵化物陰離子 X^- 的情況下，例示性反應複合物可以包括 $M_xO_yX_z$ 或 M_xX_z ，其中 x 、 y 及 z 是化學計量數。這些反應產物378可以是能夠從陶瓷體表面擴散到周圍大氣（例如熔爐）中的揮發性陽離子-陰離子複合物。還可以藉由首先使含鹵素化合物377擴散到陶瓷體中（例如經由開放孔隙）、於此含鹵素化合物377與一種或更多種移動陽離子375反應形成揮發性反應複合物378而使陽離子375遷移。然後，揮發性複合物378可以擴散到陶瓷體的表面並進入周圍大氣中。當陽離子375遷移到表面並發生反應時，隨著處理的進行，陶瓷體300的內部區域365可被相對耗盡陽離子。可以例如藉由空氣流或真空來移除氣態反應產物，以從熔爐中沖洗出反應產物378。在陶瓷體表面的任何固體反應產物皆可例如藉由拋光或研磨而被機械式地移除，或藉由用水或其他溶劑洗滌而被移除。因此，與初始未處理的陶瓷體相比，經處理陶瓷體的其餘部分因此可包含明顯更低的移動陽離子濃度。

【0065】在晶粒間相中的擴散可以隨著溫度升高而加速，因此可以在更高的溫度下被實現。在非限制性實施例中，可以例如在熔爐或其他設備中將陶瓷體300加熱，以

起被放在爐中的 Y 樣品的交叉污染。隨後將樣品 X - 102 和 Y - 102 彼此分開進行操作。參照表 VIII，X 樣品實現了明顯降低（93 %）的潛變率，而且 Y 樣品原本已低的潛變率也降低了（20 %）。

【0130】 在單獨的系列實驗中，標記為 Y 的附加樣品是從來自 Saint-Gobain (Courbevoie, France) 的較大 LCZ 鋯石塊加工成具有倒角邊緣的 4" 長 × 3 mm 高 × 8 mm 寬的條。將各為材料 Y 的三個樣品如上所述在 1200 °C 下用氯處理 8 小時。測試未處理樣品（標記 Y - 原樣）以及氯處理樣品（標記 Y - C1）到破壞的靜態疲勞時間（條破裂）；條件為 4 點彎曲、20 mm（中心到中心）上跨距及 64 mm（中心到中心）下跨距，且在 1250 °C 下壓力為 4000 psi（27.6 MPa）。三個未處理的 Y - 原樣樣品平均僅在約 1.6 小時後破裂（各在 1.13 小時、1.43 小時及 2.32 小時）。三個氯處理的 Y - C1 樣品具有明顯較長的疲勞壽命並在平均約 26 小時後破裂（各在 12.7 小時、18.8 小時及 47.7 小時）。因此，這些附加實驗展現出另人驚奇的發現在於在諸如鋯石的耐火材料上使用鹵素處理（例如氯或類似物）可大為改善靜態疲勞壽命。因此，預期其他靜態疲勞壓力（100 至 8000 psi）和溫度（800 - 1500 °C）也可以顯示氯處理鋯石對於改善壽命和降低潛變率的益處。預期本文所述的其他陶瓷材料將可藉由類似的鹵素處理來改善靜態疲勞。