

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910137051.8

[51] Int. Cl.

*C03C 13/00 (2006.01)*

*C03C 12/00 (2006.01)*

*C03C 3/064 (2006.01)*

*C03C 3/062 (2006.01)*

*C03C 3/145 (2006.01)*

*C03C 3/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年9月23日

[11] 公开号 CN 101538120A

[51] Int. Cl. (续)

*C03C 3/21 (2006.01)*

*C03C 10/00 (2006.01)*

[22] 申请日 2002.8.2

[21] 申请号 200910137051.8

分案原申请号 02815126.7

[30] 优先权

[32] 2001.8.2 [33] US [31] 09/922,526

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 A·Z·罗森弗兰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
代理人 陈哲锋

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 6 页

[54] 发明名称

从玻璃制备制品的方法以及所制备的玻璃陶瓷制品

[57] 摘要

制造制品的方法，所述方法包括聚结大量的玻璃颗粒。所述制品包括玻璃、玻璃-陶瓷、和/或结晶陶瓷。制品的例子包括厨房用具(如盘子)、牙托、增强纤维、切削工具嵌衬、研磨机和内燃机的结构部件(如阀门和轴承)。

1. 一种制备制品的方法，所述方法包括：  
提供玻璃，所述玻璃的形式包括颗粒、珠子、微球体或纤维，所述玻璃包括：  
CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 或 SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>；  
0 到小于 20 重量%的 SiO<sub>2</sub>；  
0 到小于 20 重量%的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>； 以及  
0 到小于 40 重量%的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>；  
所述玻璃具有玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 和结晶起始温度 T<sub>x</sub>，且 T<sub>g</sub> 和 T<sub>x</sub> 之差至少 25K；  
将所述玻璃加热到高于 T<sub>g</sub>，使得颗粒、珠子、微球或纤维聚结形成聚结的形体；  
以及  
冷却所述聚结的形体形成所述制品。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃还包括 BaO。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃包括 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>，并且还包括 SrO。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃包括 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>，并且还包括 BaO 和 SrO。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃包括 SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>，并且还包括 CaO。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃包括 SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>，并且还包括 BaO 和 CaO。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃总体上包括小于 5 重量%的 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃总体上包括至少 80 重量%的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述玻璃总体上包括至少 80 重量%的 SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>。
10. 用权利要求 1 所述的方法制备的制品。

## 从玻璃制备制品的方法以及所制备的玻璃陶瓷制品

本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US 02/24523, 国际申请日为 2002 年 8 月 2 日, 进入中国国家阶段的申请号为 02815126.7, 发明名称为“从玻璃制备制品的方法以及所制备的玻璃陶瓷制品”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及通过聚结 (coalescing) 许多玻璃颗粒制造制品的方法。所述制品的例子包括厨房用具 (如盘子)、牙托 (dental bracket) 以及增强纤维、切削工具嵌衬、磨料以及内燃机的结构部件 (如阀门和轴承)。

### 背景技术

现在已知大量的玻璃和玻璃陶瓷组合物。大部分氧化物玻璃体系使用了著名的玻璃-前体 (glass-former) (如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 来帮助形成玻璃。使用这些玻璃前体形成的一些玻璃组合物可通过加热处理来形成玻璃陶瓷。使用这些玻璃前体形成的玻璃和玻璃-陶瓷的使用上限温度通常小于  $1200^\circ\text{C}$ , 通常约  $700-800^\circ\text{C}$ 。玻璃-陶瓷相比形成它们的玻璃来说更耐高温。

尽管通过熔融和快速淬火能够得到许多处于无定形状态的金属氧化物, 但是由于需要非常高的淬火速率来提供无定形而不是结晶材料, 因此其大多数不能形成大或复杂的形状。通常, 这些体系在随后的再加热过程中相对于结晶作用非常不稳定, 因此它们不能表现出玻璃通常具有的性质 (如粘流)。另一方面, 基于已知的网状形成氧化物 (如  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 的玻璃通常在再加热过程中对于结晶作用具有较好的稳定性, 因此, 容易达到产生粘流的工作范围。现有技术已知可以在高于玻璃转变温度的温度下通过粘性烧结, 由已知的玻璃 (如  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 粉末来形成大的制品。例如, 在磨料工业中, 磨轮是通过用玻璃粘结剂把磨料颗粒粘结在一起制成的。

现在需要提供包括非常规玻璃和玻璃-陶瓷组合物的大制品和/或复杂形状的制品。

### 发明内容

本发明提供了一种从玻璃制备制品的方法。任选地, 所述制品可以是两种或多种不同玻璃组合物或制剂的复合物。在一些实例中, 玻璃任选进行加热处理来使玻璃至少部分结晶。

本发明的一个实例提供了一种从玻璃制备制品的方法, 它包括:

提供一种具有外表面的基材（如陶瓷、金属、金属互化物（intermetallic）以及它们的复合物）；

提供至少一种第一玻璃（如片、颗粒（包括微球体）以及纤维），其中所述第一玻璃包括至少两种不同的金属氧化物（即金属氧化物具有不同的阳离子），其中所述第一玻璃具有  $T_g$  和  $T_x$ ，所述第一玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K（甚至至少 10K，至少 15K，至少 20K，至少 25K，至少 30K，或至少 35K），所述第一玻璃包含小于 20 重量%  $\text{SiO}_2$ （甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{SiO}_2$ ）、小于 20 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ （甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ）以及小于 40 重量%  $\text{P}_2\text{O}_5$ （甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ）；

将所述第一玻璃加热至高于  $T_g$  的温度，以使至少一部分玻璃湿润基材的至少一部分外表面；以及

冷却玻璃以提供包括陶瓷的制品，所述陶瓷包括粘结到所述基材的至少一部分外表面上的玻璃。在一些实例中，陶瓷是玻璃。任选地，所述方法还可用第二、第三或更多不同的玻璃实施，所述玻璃包含分别具有  $T_g$  和  $T_x$  的玻璃，其中玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K（甚至至少 10K，至少 15K，至少 20K，至少 25K，至少 30K，或至少 35K），一种或多种其它玻璃任选包含小于 20 重量%  $\text{SiO}_2$ （甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{SiO}_2$ ）、小于 20 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ （甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ）以及小于 40 重量%  $\text{P}_2\text{O}_5$ （甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ）。优选的，玻璃，或者如果使用了不止一种玻璃的话，至少一种玻璃包括小于 40（优选，小于 35，30，25，20，15，10，5，或 0）重量%选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的玻璃，以玻璃总重量计。

本发明的另一个实例提供了一种从玻璃制备制品的方法，它包括：

提供一种具有外表面的基材；

提供至少一种包含玻璃的许多（plurality）第一颗粒（包括玻璃颗粒），其中所述玻璃包括至少两种不同的金属氧化物，其中所述玻璃具有  $T_g$  和  $T_x$ ，所述玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K（甚至至少 10K，至少 15K，至少 20K，至少 25K，至少 30K，或至少 35K），所述玻璃包含小于 20 重量%  $\text{SiO}_2$ （甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量%  $\text{SiO}_2$ ）、小于 20 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$ （甚至小于 15 重量

%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量% $P_2O_5$ );

将所述玻璃加热至高于  $T_g$  的温度, 以使许多第一颗粒的至少一部分玻璃湿润基材的至少一部分外表面; 以及

冷却玻璃以提供包括陶瓷的制品, 所述陶瓷包括粘结到所述基材的至少一部分外表面上的玻璃。在一些实例中, 陶瓷是玻璃。任选地, 所述方法还可用第二、第三或更多不同的许多颗粒实施, 所述许多颗粒包含不同的玻璃, 所述玻璃包括分别具有  $T_g$  和  $T_x$  的玻璃, 其中玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K), 一种或多种其它玻璃任选包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量% $P_2O_5$ )。优选的, 玻璃, 或者如果使用了不止一种玻璃的话, 至少一种玻璃包括小于 40 (优选, 小于 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 或 0) 重量%选自  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$  和  $P_2O_5$  的玻璃, 以玻璃总重量计。

本发明的另一个实例提供了一种制备制品的方法, 它包括:

提供至少第一玻璃和第二玻璃 (如片、颗粒 (包括微球体) 和纤维), 其中所述第一玻璃包括至少两种不同的金属氧化物, 其中所述第一玻璃具有  $T_{g1}$  和  $T_{x1}$ ,  $T_{g1}$  和  $T_{x1}$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K), 所述第一玻璃包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量% $P_2O_5$ );

将所述第一和第二玻璃加热至高于至少  $T_{g1}$  的温度, 并且使至少所述第一玻璃与所述第二玻璃聚结起来提供制品。任选的, 所述第二玻璃具有  $T_{g2}$  和  $T_{x2}$ ,  $T_{g2}$  和  $T_{x2}$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K)。任选地, 所述第二玻璃包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$

(甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量% $P_2O_5$ )。任选地，所述方法还可使用第三、第四玻璃等实施，所述玻璃包括分别具有  $T_g$  和  $T_x$  的玻璃，其中玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K)，一种或多种其它玻璃任选包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量% $P_2O_5$ )。所述玻璃可以具有相同的组成、不同的组成或其组合。优选的，至少一种玻璃包括小于 40 (优选，小于 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 或 0) 重量%选自  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$  和  $P_2O_5$  的玻璃，以玻璃总重量计。

本发明的另一个实例提供了一种制备制品的方法，它包括：

提供至少第一玻璃和第二玻璃 (如片、颗粒 (包括微球体) 和纤维)，其中所述第一玻璃包括至少两种不同的金属氧化物，其中所述第一玻璃具有  $T_{g1}$  和  $T_{x1}$ ， $T_{g1}$  和  $T_{x1}$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K)，所述第一玻璃包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量% $P_2O_5$ )；所述第二玻璃包括至少两种不同的金属氧化物，所述第二玻璃具有  $T_{g2}$  和  $T_{x2}$ ， $T_{g2}$  和  $T_{x2}$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K)，所述第二玻璃包含小于 20 重量% $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $SiO_2$ )、小于 20 重量% $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%，小于 10 重量%，小于 5 重量%，或者 0 重量% $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量% $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%，或者 0 重量% $P_2O_5$ )

将所述玻璃加热至高于  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  中较高的温度，并且使所述第一玻璃与所述第二玻璃聚结起来提供制品。任选地，所述方法还可用第三、第四玻璃等实施，所述玻璃包括分别具有  $T_g$  和  $T_x$  的玻璃，其中玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K)，一种或多种其它玻璃任

选包含小于 20 重量%SiO<sub>2</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%SiO<sub>2</sub>)、小于 20 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 以及小于 40 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。所述玻璃可以具有相同的组成、不同的组成或其组合。优选的, 至少一种玻璃包括小于 40 (优选, 小于 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 或 0) 重量%选自 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的玻璃, 以玻璃总重量计。

本发明的另一个实例提供了一种制备制品的方法, 它包括:

提供至少一种包含玻璃的许多第一颗粒 (包括玻璃颗粒), 其中所述玻璃包括至少两种不同的金属氧化物, 其中所述玻璃具有 T<sub>g</sub> 和 T<sub>x</sub>, 所述玻璃的 T<sub>g</sub> 和 T<sub>x</sub> 之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K), 所述玻璃包含小于 20 重量%SiO<sub>2</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%SiO<sub>2</sub>)、小于 20 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 以及小于 40 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);

将所述玻璃加热至高于 T<sub>g</sub> 的温度, 并且使许多第一颗粒的至少一部分聚结提供制品。在一些实例中, 陶瓷是玻璃。任选地, 所述方法还可用第二、第三或更多不同的许多颗粒来实施, 所述许多颗粒包含不同的玻璃, 所述玻璃包括分别具有 T<sub>g</sub> 和 T<sub>x</sub> 的玻璃, 其中玻璃的 T<sub>g</sub> 和 T<sub>x</sub> 之差至少是 5K (甚至至少 10K, 至少 15K, 至少 20K, 至少 25K, 至少 30K, 或至少 35K), 一种或多种其它玻璃任选包含小于 20 重量%SiO<sub>2</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%SiO<sub>2</sub>)、小于 20 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 以及小于 40 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 1 重量%、小于 5 重量%, 或者 0 重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。优选的, 玻璃, 或者如果使用了不止一种玻璃的话, 至少一种玻璃包括小于 40 (优选, 小于 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 或 0) 重量%选自 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的玻璃, 以玻璃总重量计。

T<sub>g</sub> 与 T<sub>1</sub> 之比至少为 0.5。有用的玻璃颗粒的例子包括包含 REO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub> 和 REO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> 玻璃的这些物质。其它有用的玻璃也可包括 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>、BaO—TiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>、REO (即稀土氧化物)—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃。

本发明方法的实例 (包括对应于某些陶瓷组合物) 可形成常规方法可得到的制

品形状和尺寸。如果玻璃在加热时收到压力作用的话玻璃的聚结通常会得到增强。在一个实例中，把玻璃（如颗粒（包括珠子）、纤维等）装填料装入模具，并在高于玻璃的转变温度进行热压，这样玻璃的粘流就会使之聚结形成制品。

在本发明中：

“无定形材料”指得自熔融和/或气相状态的材料，它用 X 射线衍射图谱测量时没有远程（long range）晶体结构和/或它在 DTA（差热分析）曲线中有一个对应于无定形材料的结晶作用的放热峰，所述 DTA 曲线是通过下述的“差热分析”测定的；

“陶瓷”包括无定形材料、玻璃、结晶陶瓷、玻璃—陶瓷及其组合；

“玻璃”指具有玻璃转变温度的无定形材料；

“玻璃—陶瓷”指包括通过热处理无定形材料形成的晶体的陶瓷；

“稀土氧化物”指氧化铈（如  $\text{CeO}_2$ ）、氧化镝（如  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ）、氧化铒（如  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ）、氧化铕（如  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ）、钆（如  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）、氧化钬（如  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ）、氧化镧（如  $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、氧化镨（如  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ）、氧化钕（如  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ）、氧化镨（如  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ）、氧化钐（如  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ）、铽（如  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ）、氧化钍（如  $\text{Th}_4\text{O}_7$ ）、铪（如  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ）和氧化镱（如  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ）及其组合；

“REO”指稀土氧化物；

“ $T_g$ ”指如实施例 1 测定的玻璃转变温度；

“ $T_1$ ”指玻璃熔点；以及

“ $T_x$ ”指如实施例 1 测定的结晶起始温度。

此外，应该认为，在玻璃—陶瓷中，除非特别说明，金属氧化物（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物复合物等）是晶体，它可以是无定形的、结晶的或部分无定形的且部分结晶的。例如，如果玻璃—陶瓷包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，所述  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  可以处于无定形状态、结晶状态或部分处于无定形状态且部分处于结晶状态，乃至作为与其它金属氧化物的反应产物也是一样（如，除非另外说明， $\text{Al}_2\text{O}_3$  为结晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或一特定结晶相的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），它可以是结晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和/或作为一种或多种  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物结晶复合物的一部分）。此外，可以认为，通过加热不显示  $T_g$  的无定形材料形成的玻璃—陶瓷实际上可以不包含玻璃，而是包括晶体和不显示  $T_g$  的无定形材料。

任选地，根据本发明制备的某些玻璃制品可进行热处理，以使玻璃至少部分结晶，从而提供玻璃—陶瓷。

#### 附图简述

图 1 是实施例 1 材料的 DTA 曲线；以及

图 2—6 分别是实施例 2、5、6、7 和 9 材料的 DTA 曲线。



## 发明详述

通常，本发明的陶瓷可以是这样制备的，即加热（包括置于火焰中）合适的金属氧化物原料形成熔体，最好是均匀的熔体，然后快速冷却所述熔体以提供无定形材料或包括无定形材料的陶瓷。本发明的无定形材料和包含无定形材料的陶瓷可以这样制备，例如，加热（包括置于火焰中）合适的金属氧化物原料形成熔体，最好是均匀的熔体，然后快速冷却所述熔体以提供无定形材料。无定形材料的实例可这样制备，例如，在任何合适的熔炉（如感应加热炉、气体燃料加热炉或电热炉）中或在等离子体中熔化金属氧化物原料。冷却得到的熔体（如将熔体放入冷却介质中（如高速空气喷嘴、液体、金属板（包括冷却的金属板）、金属辊（包括冷却的金属辊）、金属球（包括冷却的金属球）等）。

无定形材料的实例也可通过其它技术得到，如：具有自由下落降温（free fall cooling）的激光旋转熔化、泰勒线技术、等离子体管技术、锤砧（anvil）技术、离心淬火、空气枪激冷（air gun splat cooling）、单辊和双辊淬火、辊板淬火和悬滴熔体挤出（pendant drop melt extraction）（参见《陶瓷的快速固化》，Brockway 等人编，位于 Columbus, OH 的国防部信息分析中心的一个部门即金属和陶瓷信息中心于 1984 年 1 月出版）。无定形材料的实例还可通过其它技术制得，如：合适前体的热（包括使用火焰或激光或等离子体）分解、金属前体的物理气相合成以及机械化学过程。

在一种方法中，本发明所用的玻璃可使用焰熔（例如，在美国专利 6254981（Castle）中所述）来制备。在这种方法中，金属氧化物原料被直接装入（例如，以颗粒的形式，有时候也指“原料颗粒”）火炉中（如甲烷—空气炉、乙炔—氧气炉、氢气—氧气炉等），然后例如在水中、冷却油中、空气中等淬火。可通过研磨、聚结（如喷雾干燥）、熔融或烧结金属氧化物原料来制备原料颗粒。送入火焰中的原料颗粒的尺寸通常决定了得到的玻璃颗粒/珠子的尺寸。

本发明所用玻璃的例子包括这些包含  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  和  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  玻璃的物质。所用的玻璃组合物包括这些在或接近共熔（eutectic）组成的物质。除了在这里所述的  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{REO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  和  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  组合物外，其它组合物（包括共熔组合物）对于阅读了本说明书的本领域普通技术人员来说也是已知的。例如，描述各种组合物（包括共熔组合物）的相图在本领域中也是

已知的。

本发明人意外地发现，可以在没有尺寸限制的情况下制得本发明的陶瓷。也发现可以通过在高于玻璃转变温度的温度下进行聚结步骤来达到这一点。例如，作为图 1 的明显例子，本发明所用的玻璃在发生明显的结晶 ( $T_x$ ) 之前经历了玻璃转变 ( $T_g$ )，这可通过吸热 (endotherm) 温度 ( $T_g$ ) 低于放热温度 ( $T_x$ ) 来得到证明。这样就可以从较小的玻璃片大量制造任何尺寸的制品。更具体地说，例如，本发明的制品可这样制备，即在高于  $T_g$  的温度加热用于本发明的玻璃颗粒 (包括珠子和微球体)、纤维等，以使玻璃颗粒等聚结形成一定的形体，并冷却聚结的形体提供制品。在某些实例中，加热是在约 725—约 1100°C 中至少一个温度下进行的。

令人惊讶的是，对于本发明的某些实例，聚结可在明显高于结晶温度 ( $T_x$ ) 的温度下进行。尽管并不希望受到理论的限制，但是可以认为较慢的结晶动力学容易造成较高的粘流温度。所述玻璃通常在压力下聚结，这样有助于玻璃的聚结。在一个实例中，将玻璃颗粒等的装填料装入模具，并在高于玻璃转变温度的温度下进行热压，这样玻璃的粘流就会使之聚结形成较大的制品。无定形材料通常在压力 (如大于 0—1GPa 或更大) 下聚结，这样有助于无定形材料的聚结。通过其它聚结来进一步提供制品所需的性质也包含在本发明的范围内。例如，可进行热等静压 (如在约 900—1400°C 的温度下) 以除去剩余的孔隙，提高材料的密度。通过热等静压、热挤出或其它压力辅助技术来聚结玻璃也包含在本发明的范围内。

可通过多种方法 (包括现有技术已知的热处理玻璃的方法) 进行热处理，以提供玻璃—陶瓷。例如，使用电阻、感应或气体加热炉成批地进行热处理。或者，例如使用回转火炉连续进行热处理。在使用回转火炉的情况下，将要热处理的材料直接送入在高温下工作的火炉中。在高温中的时间范围可以从几秒钟 (在一些实例中，甚至小于 5 秒) 到几分钟到几小时。温度范围为 900—1600°C，通常为 1200—1500°C。以批量方式 (如对于成核步骤) 和其它连续方式 (如对于晶体生长步骤且达到了所需的密度) 进行一些热处理也包含在本发明的范围内。对于成核步骤，温度通常为约 900—约 1100°C，在一些实例中，优选的范围为约 925—约 1050°C。同样地，对于致密步骤，温度通常为约 1100—约 1600°C，在一些实例中，优选范围为约 1200—约 1500°C。例如，可通过直接把材料装入处于高温的炉子中来开始这种热处理。或者，例如，材料可装入温度非常低 (如室温) 的炉子中，然后以预定的加热速率加热到所需的温度。在气氛而不是空气中进行热处理也包含在本发明的范围内。在某些情况下，甚至需要在还原性气氛中进行热处理。而且，例如，需要在气体压力下例如热等静压机或者在气体压力炉中进行热处理。

金属氧化物原料（包括市售原料）（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、稀土氧化物（如  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Th}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  及其组合）、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  在本领域中是已知的。例如， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料（以理论氧化物为基）包括铝土矿（包括天然形成的铝土矿和人工合成的铝土矿）、煅烧的铝土矿、水合氧化铝（如勃姆石和水铝矿）、铝、拜尔法氧化铝、铝矿石、 $\gamma$ -氧化铝、 $\alpha$ -氧化铝、铝盐、硝酸铝及其组合物。所述氧化铝原料可包含或者只提供  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。或者，所述氧化铝原料可包括或提供  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以及一种或多种除了氧化铝之外的其它金属氧化物（包括  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物复合物材料或包含  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$  金属氧化物复合物的材料（如  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  等））。

稀土氧化物的原料（包括市售原料）包括稀土氧化物粉末、稀土金属、含稀土元素的矿石（如氟碳铈镧矿和独居石）、稀土元素盐、稀土元素硝酸盐和稀土元素碳酸盐。稀土氧化物原料可包含或只提供稀土氧化物。或者，所述稀土氧化物原料可包含或提供稀土氧化物，以及一种或多种除了稀土氧化物之外的其它金属氧化物（包括稀土氧化物·其它金属氧化物复合物材料或者包含稀土氧化物·其它金属氧化物复合物的材料（如  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  等））。

$\text{ZrO}_2$  的原料（包括市售原料）（以理论氧化物为基）包括氧化锆粉末、锆砂、锆、含锆的矿石和锆盐（如锆的碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物及其组合）。另外，或者两者择一地， $\text{ZrO}_2$  原料可包含或提供  $\text{ZrO}_2$  以及其它金属氧化物如二氧化铪。 $\text{HfO}_2$  的原料（包括市售原料）（以理论氧化物为基）包括氧化铪粉末、铪、含铪的矿石和铪盐。另外，或者两者择一地， $\text{HfO}_2$  原料可包含或提供  $\text{HfO}_2$ ，以及其它金属氧化物如  $\text{ZrO}_2$ 。

$\text{BaO}$  的原料（包括市售原料）包括氧化钡粉末、含钡的矿石、钡盐、硝酸钡和碳酸钡。所述氧化钡原料可包含或只提供氧化钡。或者，氧化钡原料可包含或提供氧化钡，以及一种或多种除了氧化钡之外的金属氧化物（包括氧化钡·其它金属氧化物复合物材料或者含氧化钡·其它金属氧化物复合物的材料）。

$\text{CaO}$  的氧化物（包括市售原料）包括氧化钙粉末和含钙的矿石。所述氧化钙原料可包含或只提供氧化钙。或者，所述氧化钙原料可包含或提供氧化钙，以及一种或多种除了氧化钙之外的金属氧化物（包括氧化钙·其它金属氧化物复合物材料或含氧化钙·其它金属氧化物复合物的材料）。

稀土氧化物的原料（包括市售原料）包括稀土氧化物粉末、稀土金属、含稀土元素的矿石（如氟碳铈镧矿和独居石）、稀土元素盐、稀土元素硝酸盐和稀土元素碳酸盐。稀土氧化物原料可包含或只提供稀土氧化物。或者，所述稀土氧化物原料

可包含或提供稀土氧化物，以及一种或多种除了稀土氧化物之外的金属氧化物（包括稀土氧化物·其它金属氧化物复合物材料或者包含稀土氧化物·其它金属氧化物复合物的材料（如  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  等））。

$\text{SiO}_2$  的原料（包括市售原料）包括二氧化硅粉末、硅金属（silicon metal）、含硅的矿石。所述二氧化硅原料可包含或只提供二氧化硅。或者，所述二氧化硅原料可包含或提供二氧化硅，以及一种或多种除了二氧化硅之外的金属氧化物（包括二氧化硅·其它金属氧化物复合物材料或含二氧化硅·其它金属氧化物复合物的材料）。

$\text{SrO}$  的原料（包括市售原料）包括氧化锶粉末、碳酸锶和含锶的矿石。所述氧化锶原料可包含或只提供氧化锶、或者，所述氧化锶原料可包含或提供氧化锶，以及一种或多种除了氧化锶之外的金属氧化物（包括氧化锶·其它金属氧化物复合物材料或含氧化锶·其它金属氧化物复合物的材料）。

$\text{TiO}_2$  的原料（包括市售原料）包括氧化钛粉末、钛金属和含钛的矿石。所述氧化钛原料可包含或只提供氧化钛。或者，所述氧化钛原料可包含或提供氧化钛，以及一种或多种除了氧化钛之外的金属氧化物（包括氧化钛·其它金属氧化物复合物材料或含氧化钛·其它金属氧化物复合物的材料）。

$\text{ZrO}_2$  的原料（包括市售原料）（以理论氧化物为基）包括氧化锆粉末、锆砂、锆、含锆的矿石和锆盐（如锆的碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物及其组合）。另外，或者两者择一地， $\text{ZrO}_2$  原料可包含或提供  $\text{ZrO}_2$  以及其它金属氧化物如二氧化铪。 $\text{HfO}_2$  的原料（包括市售原料）（以理论氧化物为基）包括氧化铪粉末、铪、含铪的矿石和铪盐。另外，或者两者择一地， $\text{HfO}_2$  原料可包含或提供  $\text{HfO}_2$ ，以及其它金属氧化物如  $\text{ZrO}_2$ 。

任选地，本发明的陶瓷还包括除了用于普通组合物的这些氧化物之外的其它金属氧化物。加入某些金属氧化物可改变本发明陶瓷的性质和/或晶体结构或微结构，以及制造陶瓷中的原料和中间体的加工方法。例如，加入如  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  这样的氧化物可改变玻璃的  $T_g$  和  $T_x$ 。尽管不希望受到理论的限制，但是可以认为，加入这些物质可影响玻璃的构成。而且，例如，加入这些氧化物可降低整个体系的熔融温度（使体系在更低的共熔温度熔融）和使玻璃容易形成。在多组分（四组分的）体系中的复杂共熔可以产生更强的形成玻璃的能力。液态熔体的粘度和在其工作范围内的玻璃的粘度也可通过加入除了用于普通组合物的这些氧化物之外的其它金属氧化物来调节。

在一些实例中，优选混合有限量的选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  及其组合

的金属氧化物。所述氧化物（包括市售原料）包括氧化物本身、复合氧化物、矿石、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物等。例如，可加入这些金属氧化物来改变得到的研磨颗粒的物理性质和/或改进加工性能。根据所需的性质，这些金属氧化物的加入量通常大于玻璃—陶瓷的 0—20 重量%，优选大于 0—5 重量%，更优选大于 0—2 重量%。

在本发明中，与所需的玻璃一起使用的的其它玻璃组合物包括本领域中常用的玻璃，包括它们的原料。

对于进行反玻璃化（devitrify）以形成玻璃—陶瓷的玻璃来说，结晶作用也可通过加入除了普通组合物常用的材料之外的材料来调节。例如，某些金属、金属氧化物（如钛酸盐和锆酸盐）和氟化物可用作成核剂，以产生有利的晶体的非均相成核作用。而且，加入某些氧化物可改变亚稳定相的天然性质，所述亚稳定性可在再加热过程中从玻璃进行反玻璃化。另一方面，对于本发明包含结晶  $ZrO_2$  的陶瓷来说，可能需要加入金属氧化物（如  $Y_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$  和  $MgO$ ），它们已知能稳定  $ZrO$  的正方晶系/立方晶系结构。

任选的金属氧化物的例子（即除了普通组合物中常用的氧化物之外的金属氧化物）可包括（以理论氧化物为基） $Al_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $Na_2O$ 、 $P_2O_5$ 、稀土氧化物、 $Sc_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SrO$ 、 $TeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$  及其组合。所述金属氧化物的原料（包括市售原料）包括所述氧化物本身、复合氧化物、矿石、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物等。此外，例如，对于  $Y_2O_3$ ， $Y_2O_3$  的原料（包括市售原料）（以理论氧化物为主要成分）包括氧化钇粉末、钇、含钇的矿石和钇盐（如钇的碳酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物及其组合）。所述  $Y_2O_3$  原料可包含或只提供  $Y_2O_3$ 。或者，所述  $Y_2O_3$  原料可包含或提供  $Y_2O_3$ ，以及一种或多种除了  $Y_2O_3$  之外的金属氧化物（包括  $Y_2O_3 \cdot$  金属氧化物复合物材料或含  $Y_2O_3 \cdot$  金属氧化物复合物的材料（如  $Y_3Al_5O_{12}$ ））。

在一些实例中，对于至少一部分金属氧化物原料（在一些实例中，优选 10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 或者甚至 95 重量%），通过把包括至少一种具有负氧化物形成焓的金属 M（如 Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr 及其组合）或其合金的颗粒状金属材料，或者混有其它原料的金属加入到熔体中制得所述金属氧化物原料是非常有利的。尽管并不希望受到理论的限制，可以认为，由于金属氧化的放热反应产生的热有利于形成均匀的熔体以及得到无定形材料。例如，可以认为，由于原料的氧化反应产生的额外热量消除或减小了热传递的不充分，因此容易形成熔体并且使熔体均匀，特别是形成 x、y 和 z

尺寸大于 150 微米的无定形颗粒的时候。也可以认为, 有了额外的热量有助于促进各种化学反应和物理过程(如致密化和球化(spherodization))的完成。此外, 对于一些实例, 可以认为, 实际上是氧化反应产生的热的存在形成了熔体, 否则对于高熔点材料来说这很难或根本就不可能实现的。另外, 实际上是氧化反应产生的额外热量的存在形成了无定形材料, 否则它就不能被制成, 或者说不能被制成所需的尺寸。在形成无定形材料的过程中, 本发明的另一个优点包括许多化学和物理过程(如熔化、致密化和球化)能在短时间内完成, 这样就可得到非常高的淬火速率。对于其它的细节, 请参见待批的美国专利申请\_\_\_\_\_ (专利代理人案卷号: 56931US007), 该申请的申请日与本发明相同。

用于制备本发明陶瓷的金属氧化物原料和其它添加剂的具体选择通常要考虑得到的陶瓷的所需组成和微结构、所需的结晶度(如果有的话)、得到的陶瓷的所需物理性质(如硬度或粗糙度)、避免或最小化不需要的杂质的存在、得到的陶瓷的所需特性、和/或用来制备陶瓷的具体方法(包括设备以及在熔化和/或固化之前和/或之时对原料的纯化)。

所述金属氧化物原料和其它添加剂可以是适合本发明方法和设备的任何形式。原料可以使用制备氧化物玻璃和无定形材料的领域中已知的技术和设备来进行熔化和淬火。所需的冷却速率包括 50K/s 或更高。在本领域中已知的冷却技术包括辊淬火(roll-chilling)。例如, 辊淬火可以是这样进行的, 即在通常高于熔点 20—200°C 的温度下熔化金属氧化物, 然后在高压(如使用气体如空气、氩气、氮气等)下将熔体喷涂到高速旋转的辊上进行冷却/淬火。通常, 辊由金属做成, 并由水进行冷却。金属叠箱模具(book mold)也可用来冷却/淬火熔体。

形成熔体、冷却/淬火熔体、和/或其它方式形成玻璃的其它技术包括蒸气淬火、等离子体喷射、熔融挤出、和气体喷雾。例如, 可通过溅射进行蒸气淬火, 其中金属合金或金属氧化物原料形成所用的溅射靶。靶固定在溅射装置中的预定位置, 要涂覆的基材置于与靶对置的位置。通常, 保持氧气和氩气的压力为  $10^{-3}$  torr, 在靶和基材之间产生放电, 此时氩或氧离子撞击靶引起溅射反应, 从而在基材上沉积一层组合物膜。对于有关等离子体喷射的其它细节, 例如可参见待批的美国专利申请\_\_\_\_\_ (专利代理人案卷号: 57890US002), 该申请的申请日与本申请相同。

气体喷雾是先将原料颗粒熔化转变为熔体。通过使之接触分裂性空气射流, 将所述熔体的细流体雾化(即所述流体分成细小的飞沫)。然后回收得到的基本离散的、通常为椭圆形的玻璃颗粒。可以根据美国专利 5605870 (Strom-Olsen 等人)所述的方法进行熔融挤出。在制备本发明玻璃的过程中, 可以使用利用激光束加热

的无容 (containerless) 玻璃形成技术, 该技术公开在国际公开号为 WO 01/27046 A1 的 PCT 申请中。

人们认为, 冷却速率会影响淬火的无定形材料的性质。例如, 玻璃的玻璃转变温度、密度和其它性质通常会随着冷却速率变化。

也可以在受控的气氛 (如还原性、中性、或氧化性环境) 中进行快速冷却以维持和/或影响冷却过程中所需的氧化状态等。通过影响过冷液体的结晶动力学, 气氛也能影响玻璃构成。例如, 已经报导在氩气气氛中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔体的过冷而不产生结晶的情况比空气中的过冷度更大。

对于制备颗粒, 例如, 得到的陶瓷 (如玻璃或包括玻璃的陶瓷) 的尺寸可以大于想要的尺寸。陶瓷可以并且也是经常使用本领域中已知的压碎和/或粉碎技术 (包括辊式破碎机破碎、金丝雀 (canary) 研磨、颚式破碎、锤碎、球磨、喷射研磨、冲挤式研磨等) 转变成较小的块。在一些例子中, 需要两步或多步粉碎步骤。例如, 形成 (固化) 陶瓷后, 其形状可能大于所需的形状。第一粉碎步骤可粉碎这些较大的物质或者 “大块” 形成较小的块。这些大块的粉碎可使用锤碎、冲挤式研磨或颚式破碎来完成。随后粉碎这些较小的块来得到所需的粒径分布。为了得到所需的粒径分布 (有时候称为磨粒尺寸或等级), 可能需要进行多步粉碎步骤。通常, 对粉碎条件进行最优化以得到所需的颗粒形状和粒径分布。

例如, 颗粒的形状取决于玻璃的组成、在其中冷却时的几何形状以及玻璃粉碎的方式 (即使用的粉碎方法), 如果颗粒是通过粉碎形成的话。

本发明包含玻璃的某些制品可进行热处理来提高或至少部分结晶化玻璃 (包括结晶化玻璃), 以提供玻璃-陶瓷。形成玻璃-陶瓷的玻璃热处理在本领域中是已知的。成核以及使玻璃-陶瓷中结晶生长的加热条件对于许多玻璃来说是已知的。或者, 本领域的普通技术人员可使用本领域已知的时间-温度-转变 (TTT) 研究来确定适当的条件。在阅读本发明的内容后, 本领域的普通技术人员应该能够得到本发明玻璃的 TTT 曲线, 确定适当的成核和/或晶体生长条件来提供本发明的结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及含玻璃的陶瓷。

通常, 玻璃-陶瓷的强度要大于形成它们的玻璃。因此, 例如可通过调节玻璃转变成结晶陶瓷相的程度来调节材料的强度。两者择一地, 或者另外, 例如也可通过调节产生的成核点数目 (它随后用来影响结晶相中晶体的数量和尺寸) 来影响材料的强度。对于形成玻璃-陶瓷的其它细节, 可参见《玻璃-陶瓷》, P. W. McMillan, Academic 出版公司, 第二版, 1979 年。

例如, 当加热处理玻璃 (如包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  形成相的玻璃 (如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ),

如果存在  $ZrO_2$  的话), 能够在高于约  $900^\circ C$  的温度下观察到立方晶系/正方晶系  $ZrO_2$  (在某些条件下是单斜晶系  $ZrO_2$ )。尽管并不希望受到理论的限制, 可以认为, 有关氧化锆的相是从玻璃成核的第一相。例如, 在  $Al_2O_3$ 、 $ReAlO_3$  (其中 Re 是至少一种稀土元素阳离子)、 $ReAl_{11}O_{18}$ 、 $Re_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$  等中, 相通常在高于约  $925^\circ C$  的温度下产生。成核步骤中的晶粒尺寸约几纳米。例如, 可观察到 10—15 纳米小的晶体。更长的加热处理时间通常使晶粒生长并促进结晶化。对于至少一些实例, 在约  $1300^\circ C$  加热处理 1 小时提供了完全的结晶。

本发明某些陶瓷制品包含小于 20 重量%  $SiO_2$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%的  $SiO_2$ )、小于 20 重量%  $B_2O_3$  (甚至小于 15 重量%, 小于 10 重量%, 小于 5 重量%, 或者 0 重量%的  $B_2O_3$ ) 以及小于 40 重量%  $P_2O_5$  (甚至小于 35 重量%、小于 30 重量%、小于 25 重量%、小于 20 重量%、小于 15 重量%、小于 10 重量%、小于 5 重量%、或者 0 重量%  $P_2O_5$ ), 以陶瓷的金属氧化物总量计。

金属的微结构或相组成(玻璃质的/无定形的/结晶的)可使用许多方法来测定。使用光学显微镜、电子显微镜、差热分析(DTA)和 X 射线衍射(XRD)等可得到各种信息。

如果使用光学显微镜, 无定形材料通常基本上是透明的, 因为其中缺少光散射中心(如晶体界线), 而结晶材料表现出了一种晶体结构, 所以是不透明的, 因为其中存在光散射效应。

使用 DTA 的话, 如果材料的相应 DTA 曲线出现结晶放热现象( $T_x$ ), 那么该材料就定义为无定形材料。如果相同的曲线在低于  $T_x$  的温度也出现吸热现象( $T_g$ ), 那么可以认为它是由玻璃组成的。如果材料的 DTA 曲线不出现这些现象, 那么可以认为它包含结晶相。

可使用下述方法进行差热分析(DTA)。DTA 试验(run)可使用  $-140+170$  目的粒度级分(即在 105 微米开口尺寸和 90 微米开口尺寸的筛网之间收集的级分)进行(使用仪器如得自 Netzsch Instruments, Selb, Germany 的商品“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”)。将每种筛过的一定量样品(通常约 400 毫克(mg))放入 100 微升  $Al_2O_3$  样品容器中。以  $10^\circ C/分钟$  的速率, 在静态空气中将每个样品从室温(约  $25^\circ C$ )加热到  $1100^\circ C$ 。

如果使用粉末 X 射线衍射 XRD, (使用 X 射线衍射仪如得自 Phillips, Mahwah, Nj 的商品“PHILLIPS XRG 3100”, 具有 1.54050 埃的铜  $K\alpha 1$  射线), 材料中的相通过比较结晶材料的 XRD 图谱中的峰与 JCPDS (粉末衍射标准联合委员会) 数据库



(衍射数据国际中心出版)中的结晶相的 XRD 图形就可以得到。而且, XRD 也可以用来定性测定相的类型。宽漫射强度峰的存在说明存在无定形性质的材料。宽峰以及明确的峰的存在, 说明存在包含在无定形基质中的结晶物质。初始形成的无定形材料或陶瓷(包括结晶前的玻璃)的尺寸可大于所需的尺寸。无定形材料或陶瓷可使用本领域已知的破碎和/或粉碎技术(辊式破碎机破碎、金丝雀研磨、颚式破碎、锤碎、球磨、喷射研磨、冲挤式研磨等)包括转变成较小的块。在一些实例中, 需要有两步或多步破碎步骤。例如, 陶瓷形成(固化)后, 其尺寸会大于所需的尺寸。第一破碎步骤可通过破碎这些较大的物质或“大块”形成较小的块。这些大块的破碎可使用锤碎、冲挤式研磨或颚式破碎来完成。随后粉碎这些较小的块来得到所需的粒径分布。为了得到所需的粒径分布(有时候优选作为磨粒尺寸或等级), 必须进行多步粉碎步骤。通常, 对粉碎条件进行最优化以得到所需的颗粒形状和粒径分布。如果它们太大的话, 得到的所需尺寸的颗粒可再次进行破碎, 或者如果它们太小的话, 它们可“循环”用作再次熔融的原料。

例如, 颗粒的形状取决于陶瓷的组成和/或微结构、在其中冷却的几何形状以及陶瓷粉碎的方式(即使用的粉碎方法)。通常, 当需要“块状”的形状时, 可使用更多的能量来得到这种形状。相反地, 当需要“尖锐”形状时, 可使用较小的能量来得到这种形状。也可使用不同的破碎技术来得到所需的形状。对于某些颗粒, 通常需要 1: 1—5: 1 的平均长宽比, 在一些实例中为 1.25: 1—3: 1, 甚至 1.5: 1—2.5: 1。

本发明的陶瓷制品(包括玻璃陶瓷)可包含至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的晶粒, 其中晶粒的平均尺寸小于 1 微米。另一方面, 本发明的陶瓷制品(包括玻璃—陶瓷)可包含小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的晶粒, 其中晶粒的平均尺寸小于 0.5 微米。另一方面, 本发明的陶瓷(包括玻璃—陶瓷)包括小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的晶粒, 其中晶粒的平均尺寸小于 0.3 微米。另一方面, 本发明的陶瓷(包括玻璃—陶瓷)包括小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的晶粒, 其中晶粒的平均尺寸小于 0.15 微米。另一方面, 本发明的陶瓷制品(包括玻璃—陶瓷)可不包含至少一种共熔微结构特征(即不包含集落和薄片状的结构)或者非细胞状的微结构。

另一方面，本发明的某些陶瓷制品，例如，可包括至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的玻璃。另一方面，本发明的某些陶瓷制品，例如，可包括 100 体积%、或者至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 体积%的结晶陶瓷。

本发明的某些制品包括含 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的玻璃，其中玻璃总体来说包括至少 80 (85、90、95、97、98、99 或 100) 重量%的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，基于玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含玻璃（如至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包含 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其中玻璃总体来说包括至少 80 (85、90、95、97、98、99 或 100) 重量%的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，基于玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的特性制品提供了包含 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的玻璃—陶瓷，其中玻璃—陶瓷总体来说包括至少 80 (85、90、95、97、98、99 或 100) 重量%的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，基于玻璃—陶瓷的总重量计。例如，玻璃—陶瓷可包含至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或 95 体积%的玻璃。例如，玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或 5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含，其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，以结晶陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包括 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其中陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，以陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷可包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

本发明的某些制品包括含 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的玻璃，其中所述玻璃总体来说包

含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或 100) 重量%的  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了含玻璃（如至少 5、10、15、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包含  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，所述玻璃总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  的玻璃—陶瓷，其中玻璃—陶瓷总体来说包括至少 80 (85、90、95、97、98、99 或 100) 重量%的  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，基于玻璃—陶瓷的总重量计。例如，玻璃—陶瓷可包含至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或 95 体积%的玻璃。例如，玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或 5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含，其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，以结晶陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包含  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ，其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

本发明的某些制品包括含  $\text{BaO}$  和  $\text{TiO}_2$  的玻璃，所述玻璃总体来说包括至少 80 (85、90、95、97、98、99 或 100) 重量%的  $\text{BaO}$  和  $\text{TiO}_2$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含玻璃（如至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包含  $\text{BaO}$  和  $\text{TiO}_2$ ，所述玻璃总体来说包括至少 80 (85、

90、95、97、98、99、或100)重量%的BaO和TiO<sub>2</sub>,以玻璃的总重量计。

另一方面,本发明的某些制品提供了包含BaO和TiO<sub>2</sub>的玻璃-陶瓷,其中玻璃-陶瓷总体来说包括至少80(85、90、95、97、98、99或100)重量%的BaO和TiO<sub>2</sub>,以玻璃-陶瓷的总重量计。例如,玻璃-陶瓷可包含至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或95体积%的玻璃。例如,玻璃-陶瓷可包括至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或5体积%的结晶陶瓷。

另一方面,本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷(如至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的结晶陶瓷)的陶瓷,所述结晶陶瓷包含,其中结晶陶瓷总体来说包含至少80(85、90、95、97、98、99、或者100)重量%的BaO和TiO<sub>2</sub>,以结晶陶瓷的总重量计。例如,所述陶瓷包含至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或1体积%的玻璃。

另一方面,本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷(如至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的结晶陶瓷)的陶瓷,所述陶瓷包含BaO和TiO<sub>2</sub>,其中陶瓷总体来说包含至少80(85、90、95、97、98、99、或者100)重量%的BaO和TiO<sub>2</sub>,以陶瓷的总重量计。例如,所述陶瓷包含至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或1体积%的玻璃。

本发明的某些制品包括含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>的玻璃,所述玻璃总体来说包括至少80(85、90、95、97、98、99或100)重量%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>,以玻璃的总重量计。

另一方面,本发明的某些制品提供了包含玻璃(如至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的玻璃)的陶瓷,所述玻璃包括La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>,所述玻璃总体来说包括至少80(85、90、95、97、98、99、或100)重量%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>,以玻璃的总重量计。

另一方面,本发明的某些制品提供了包含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>的玻璃-陶瓷,其中玻璃-陶瓷总体来说包括至少80(85、90、95、97、98、99或100)重量%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>,以玻璃-陶瓷的总重量计。例如,玻璃-陶瓷可包含至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或95体积%的玻璃。例如,玻璃-陶瓷可包括至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或5体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含，其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80（85、90、95、97、98、99、或者 100）重量%的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ，以结晶陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包含  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ，其中陶瓷总体来说包含至少 80（85、90、95、97、98、99、或者 100）重量%的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ，以陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

本发明的某些制品包括含 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃，所述玻璃总体来说包含至少 80（85、90、95、97、98、99、或 100）重量%的 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含玻璃（如至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包括 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，所述玻璃总体来说包括至少 80（85、90、95、97、98、99、或 100）重量%的 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃—陶瓷，其中玻璃—陶瓷总体来说包括至少 80（85、90、95、97、98、99 或 100）重量%的 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以玻璃—陶瓷的总重量计。例如，玻璃—陶瓷可包含至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或 95 体积%的玻璃。例如，玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或 5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明提供了包含 REO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃—陶瓷，例如，所述玻璃—陶瓷表现出一种微结构，它包括平均晶粒尺寸小于 1 微米（通常小于 500 那么，甚至小于 300、200、或 150 那么；在一些实例中，小于 100、75、50、25、或 20 那么）的晶粒，以及 (b) 不包含至少一种共熔微结构或非细胞状的微结构。例如，玻璃—陶瓷还可包括至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 体积%的玻璃。例如，玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、

或5体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含，其中结晶陶瓷总体来说包含至少80（85、90、95、97、98、99、或者100）重量%的REO和 $Al_2O_3$ ，以结晶陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或1体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包含REO和 $Al_2O_3$ ，其中陶瓷总体来说包含至少80（85、90、95、97、98、99、或者100）重量%的REO和 $Al_2O_3$ ，以陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或1体积%的玻璃。

本发明的某些制品包括含REO和 $Al_2O_3$ 的玻璃，所述玻璃总体来说包含至少80（85、90、95、97、98、99、或100）重量%的REO和 $Al_2O_3$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含玻璃（如至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或100体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包括REO、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ ，所述玻璃总体来说包括至少80（85、90、95、97、98、99、或100）重量%的REO、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ ，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含REO、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ 的玻璃-陶瓷，其中玻璃-陶瓷总体来说包括至少80（85、90、95、97、98、99或100）重量%的REO、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ ，以玻璃-陶瓷的总重量计。例如，玻璃-陶瓷可包含至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或95体积%的玻璃。例如，玻璃-陶瓷可包括至少99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或5体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明提供了包含REO、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ 的玻璃-陶瓷，所述玻璃-陶瓷(a)表现出一种微结构，它包括平均晶粒尺寸小于1微米（通常小于500纳米，甚至小于300、200、或150那么；在一些实例中，小于100、75、50、25、或20那么）的晶粒，以及(b)不包含至少一种共熔微结构或非细胞状的微结构。例如，玻璃-陶瓷还可包括至少1、2、3、5、10、15、20、25、30、40、45、50、55、60、

65、70、75、80、85、90、95 体积%的玻璃。例如，玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或 5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含，其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80（85、90、95、97、98、99、或者 100）重量%的 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>，以结晶陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷（如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包含 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>，其中陶瓷总体来说包含至少 80（85、90、95、97、98、99、或者 100）重量%的 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>，以陶瓷的总重量计。例如，所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面，本发明的某些陶瓷提供了包括玻璃（如至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述玻璃包含 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>，所述玻璃总体来说包括至少 80（85、90、95、97、98、99、或 100）的 ReO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO，以玻璃的总重量计。

另一方面，本发明的某些制品提供了包含 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的玻璃—陶瓷，所述玻璃—陶瓷总体来说包括至少 80（85、90、95、97、98、99、或者 100）的 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>，以玻璃—陶瓷的总重量计。例如，玻璃陶瓷可包括至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、或 95 体积%的玻璃。例如，所述玻璃—陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面，本发明提供了包含 REO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的玻璃—陶瓷，所述玻璃陶瓷 (a) 表现出一种微结构，它包括平均晶粒尺寸小于 1 微米（通常小于 500 那么，甚至小于 300、200、或 150 那么；在一些实例中，小于 100、75、50、25、或

20 那么) 的晶粒, 以及 (b) 不包含至少一种共熔微结构或非细胞状的微结构。例如, 玻璃-陶瓷还可包括至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 体积%的玻璃。例如, 玻璃-陶瓷可包括至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、或 5 体积%的结晶陶瓷。

另一方面, 本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷(如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷)的陶瓷, 所述结晶陶瓷包含, 其中结晶陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的 REO、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  和  $SiO_2$ , 以结晶陶瓷的总重量计。例如, 所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

另一方面, 本发明的某些制品提供了包含结晶陶瓷(如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或 100 体积%的结晶陶瓷)的陶瓷, 所述陶瓷包含 REO、 $Al_2O_3$  和  $ZrO_2$ , 其中陶瓷总体来说包含至少 80 (85、90、95、97、98、99、或者 100) 重量%的 REO、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  和  $SiO_2$ , 以陶瓷的总重量计。例如, 所述陶瓷包含至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2、或 1 体积%的玻璃。

在本发明陶瓷中存在的结晶相包括氧化铝(如  $\alpha$  氧化铝和转变氧化铝)、BaO、CaO、 $Cr_2O_3$ 、CoO、 $Fe_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Li_2O$ 、MgO、MnO、NiO、 $Na_2O$ 、 $P_2O_5$ 、REO、 $Sc_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、SrO、 $TeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、ZnO、ZrO、“复合金属氧化物”(包括“ $Al_2O_3$ ·金属氧化物复合物”(如  $Al_2O_3$ ·REO 复合物))及其组合。

关于含  $Al_2O_3$ 、至少一种 REO 或  $Y_2O_3$  以及至少一种  $ZrO_2$  或  $HfO_2$  的陶瓷及其制法、用途和性质的其它细节公开在 2001 年 8 月 2 日提交的美国专利申请 09/922527、09/922528 和 09/922530 和与本申请一起提交的美国专利申请\_\_\_\_\_ (专利代理人案卷号 56931US005、56931US006、56931US007、56931US008、56931US009、56931US010、57980US002 和 57981US002 中。

通常并且所希望的, 本发明陶瓷的(真实)密度(有时候指比重)通常是理论密度的至少 70%。更希望的是, 本发明陶瓷的(真实)密度是理论密度的至少 75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%或 100%。

本发明制品的例子包括厨房用具(如盘子)、牙托、增强纤维、切削工具嵌衬、



研磨剂以及内燃机的结构部件（如阀门和轴承）。其它制品包括在主体或其它基材的外表面具有一层陶瓷保护涂层的制品。此外，本阀门的陶瓷还可用作陶瓷材料的粘合剂等（如钻石、立方晶系 BN、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Si_3N_4$  和 SiC）。包括这些材料的有用制品的例子包括复合基材涂料、切削工具嵌衬磨料聚集体和粘合的磨料制品（如玻璃化轮）。本发明的陶瓷可用作粘合剂，所述粘合剂了用来提高复合制品的模量、耐热性、耐磨损性、和/或强度。

本发明的优点和实例可通过下述实施例来进一步说明，但是在这些实施例中提到的具体材料及其用量，以及其它条件和细节并没有限制本发明的范围。除非特别说明，所有的份和百分数都指重量。除非有相反的说明书，所有的实施例都包含非有效量的  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $GeO_2$ 、 $TeO_2$ 、 $As_2O_3$  和  $V_2O_5$ 。

## 实施例

### 实施例 1

在聚乙烯瓶中装入 27.5g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”，得自 AZ 州 Tucson 的 Condea Vista 公司）、22.5g 氧化钙颗粒（得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）、90g 异丙醇。将约 200g 氧化锆研磨介质（商品名为“YTZ”，得自 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ）加入瓶中，以 120 转/分钟（rpm）研磨混合物 24 小时。研磨后，除去研磨介质并将浆液倾倒在玻璃（“PYREX”）盘上，并在那里使用空气加热枪干燥。用研钵和研杵研磨干燥的混合物并用 70 目的筛网（ $212\mu m$  开口尺寸）筛选。

研磨和筛选后，将一些颗粒装入氢气/氧气喷管（torch）火焰中。用来将颗粒熔化，进而形成熔融的玻璃珠的喷管是 Bethlehem 工作台燃烧器 PM2D 的 B 型（得自 Bethlehem Apparatus 公司, Hellertown, PA），并以下述速率输送氢气和氧气。对于内环，氢气流速为 8 标准升/分钟（SLPM），且氧气流速为 3SLPM。对于外环，氢气流速为 23（SLPM），氧气流速为 9.8 SLPM。将干燥且分级的颗粒直接送入喷管火焰，它们在那里熔融并输送到倾斜的不锈钢表面（约 51 厘米（cm）（20 英寸）宽，斜角为  $45^\circ$ ），并用冷水流过（约 8 升/分钟）该表面使熔体形成珠子。

### 实施例 2—9

如实施例 1 制备实施例 2—9 的玻璃珠，不同的是所用的原料以及原料用量如下表 1 所示，且原料的研磨是在 90 毫升的异丙醇与 200 克的氧化锆媒介（商品名“YTZ”，得自 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ）以 120rpm 进行 24 小时。

原料的来源列在下表 2 中。

表 1

实施例	组分的重量%	批料, 克
2	CaO: 36 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 44 ZrO <sub>2</sub> : 20	CaO: 18 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22 ZrO <sub>2</sub> : 10
3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45 TiO <sub>2</sub> : 55	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22.5 TiO <sub>2</sub> : 27.5
4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36 TiO <sub>2</sub> : 44 ZrO <sub>2</sub> : 20	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18 TiO <sub>2</sub> : 22 ZrO <sub>2</sub> : 10
5	BaO: 47.5 TiO <sub>2</sub> : 52.5	BaO: 23.75 TiO <sub>2</sub> : 26.25
6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 48 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 52	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 26
7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.98 ZrO <sub>2</sub> : 18.12	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24.49 ZrO <sub>2</sub> : 9.06
8	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 43 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 32 ZrO <sub>2</sub> : 12 SiO <sub>2</sub> : 13	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 21.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 16 ZrO <sub>2</sub> : 6 SiO <sub>2</sub> : 6.5
9	SrO: 22.95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 62.05 ZrO <sub>2</sub> : 15	SrO: 11.47 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 31.25 ZrO <sub>2</sub> : 7.5

表 2

原材料	来源
氧化铝颗粒 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	商品名为“APA-0.5”，得自 AZ 州 Tucson 的 Condea Vista 公司
氧化钙颗粒 ( $\text{CaO}$ )	得自 MA 州 Ward Hill 的 Alfa Aesar 公司
氧化镧颗粒 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	得自 Molycorp 公司
氧化硅颗粒 ( $\text{SiO}_2$ )	得自 Alfa Aesar 公司
氧化钡颗粒 ( $\text{BaO}$ )	得自 Aldrich Chemical 公司
二氧化钛颗粒 ( $\text{TiO}_2$ )	得自 GA 州 Savannah 的 Kemira 公司
氧化锶颗粒 ( $\text{SrO}$ )	得自 Alfa Aesar 公司
氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ)	商品名为“HSY-3”，得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司

实施例 1—9 中一些材料的各种性质/特性如下进行测量。粉末 X 射线衍射（使用 X 射线衍射仪（商品名“PHILLIPS XRG 3100”，得自 PHILLIPS, Mahwah, NJ），其具有 1.54050 埃的铜  $K\alpha 1$  射线）可用来定性测定实施例材料中的相。宽衍射强度峰的存在说明书存在无定形性质的材料。宽峰和明确峰的存在说明在无定形基质中存在结晶物质。在各实施例中测得的相列在下表 3 中。

表 3

实施例	由 X 射线衍射测得的相	颜色	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	热压温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	无定形*	透明	850	987	985
2	无定形*	透明	851	977	975
3	无定形*	透明	799	875	880
4	无定形*	透明	821	876	880
5	无定形*	透明	724	760	815
6	无定形*	透明	855	920	970
7	无定形*	透明	839	932	965
8	无定形*	透明	836	1002	970
9	无定形*	透明	875	934	975

\*玻璃，当实施例具有  $T_g$  时。

对于差热分析 (DTA)，筛选材料以保留 90—125 微米尺寸范围的玻璃珠。DTA 试验可这样进行 (使用仪器 (得自德国 Selb 的 Netzsch Instrument 生产的商品 “NETZSCH STA 409 DTA/TGA”)。放入 100 微升  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品容器的每个筛选过的样品量为 400 毫克。在静态空气中以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率将每个样品从室温 (约  $25^\circ\text{C}$ ) 加热到  $1200^\circ\text{C}$ 。

参照图 1，线 375 是实施例 1 材料的 DTA 数据曲线。参照图 1 中的线 375，在温度约  $799^\circ\text{C}$  具有吸热现象的材料是通过线 375 的向下弯曲得到证明的。可以认为这一现象是由于材料的玻璃转变 ( $T_g$ ) 造成的。在约  $875^\circ\text{C}$ ，通过线 375 中尖锐峰可知存在放热现象。可以认为这一现象是由于材料的结晶 ( $T_x$ ) 产生的。其它实施例的这些  $T_g$  和  $T_x$  值也列在上表 3 中。

图 2—6 分别是实施例 2、5、6、7 和 9 的 DTA 数据曲线。

对于每个实施例 1—9，将约 25 克玻璃珠放入石墨模具中，并使用单轴冲压装置 (商品名 “HP—50”，得自 Thermal Technology Inc., Brea, CA) 进行热压。在氩气气氛以及 13.8 兆帕 (MPa) (约 2000 磅/平方英寸 (2ksi)) 的条件下进行热压。热压温度列在实施例 1—9 中的表 3 中，在所述热压温度玻璃开始流动，该流动是使用热压设备的位移控制单元显示出来的。

本领域的普通技术人员可容易地对本发明作出各种改进和改变，这些改进和改变并没有超出本发明的范围和精神。可以认为本发明并没有局限于上述的说明性实例。

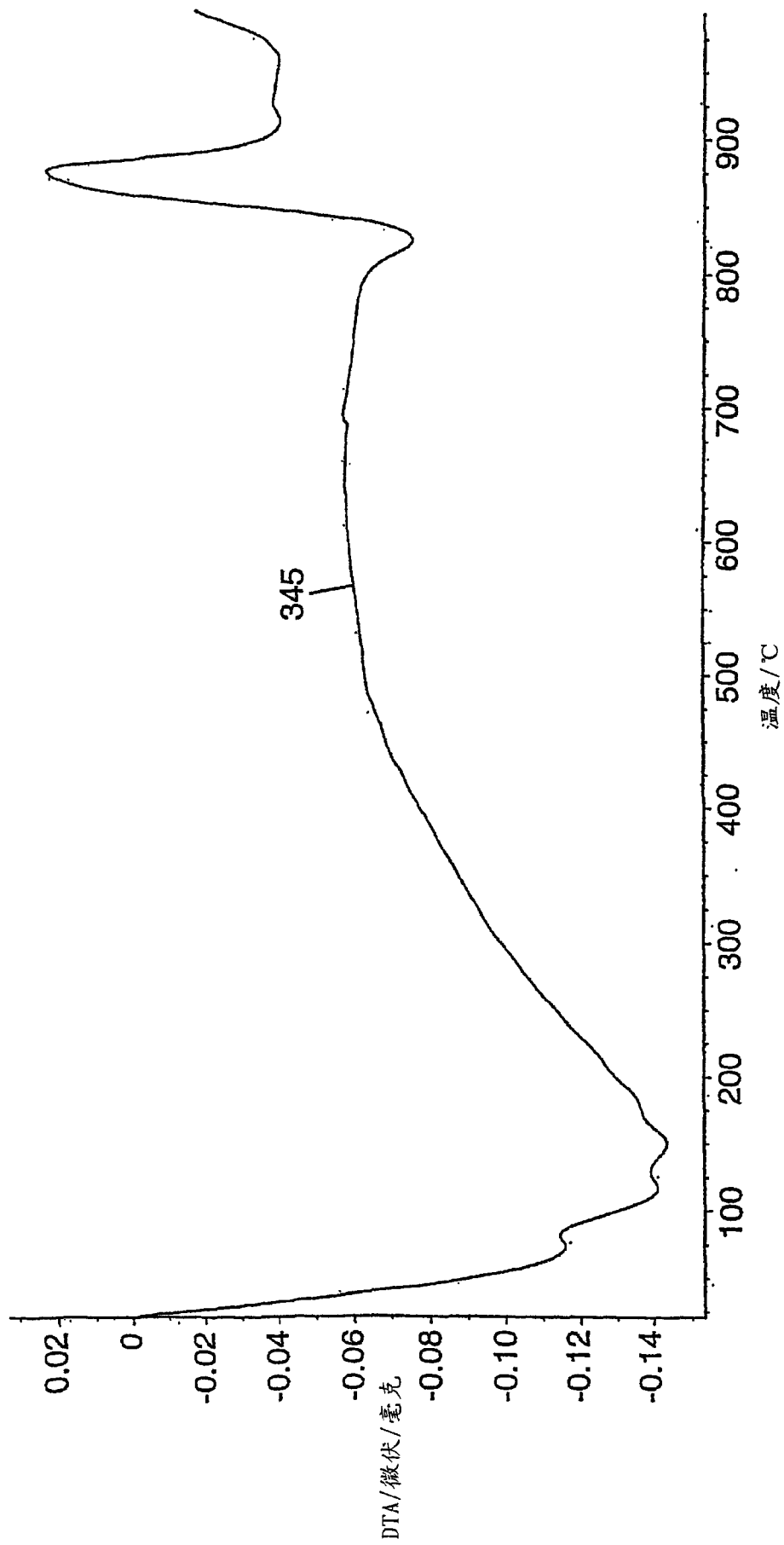


图 1

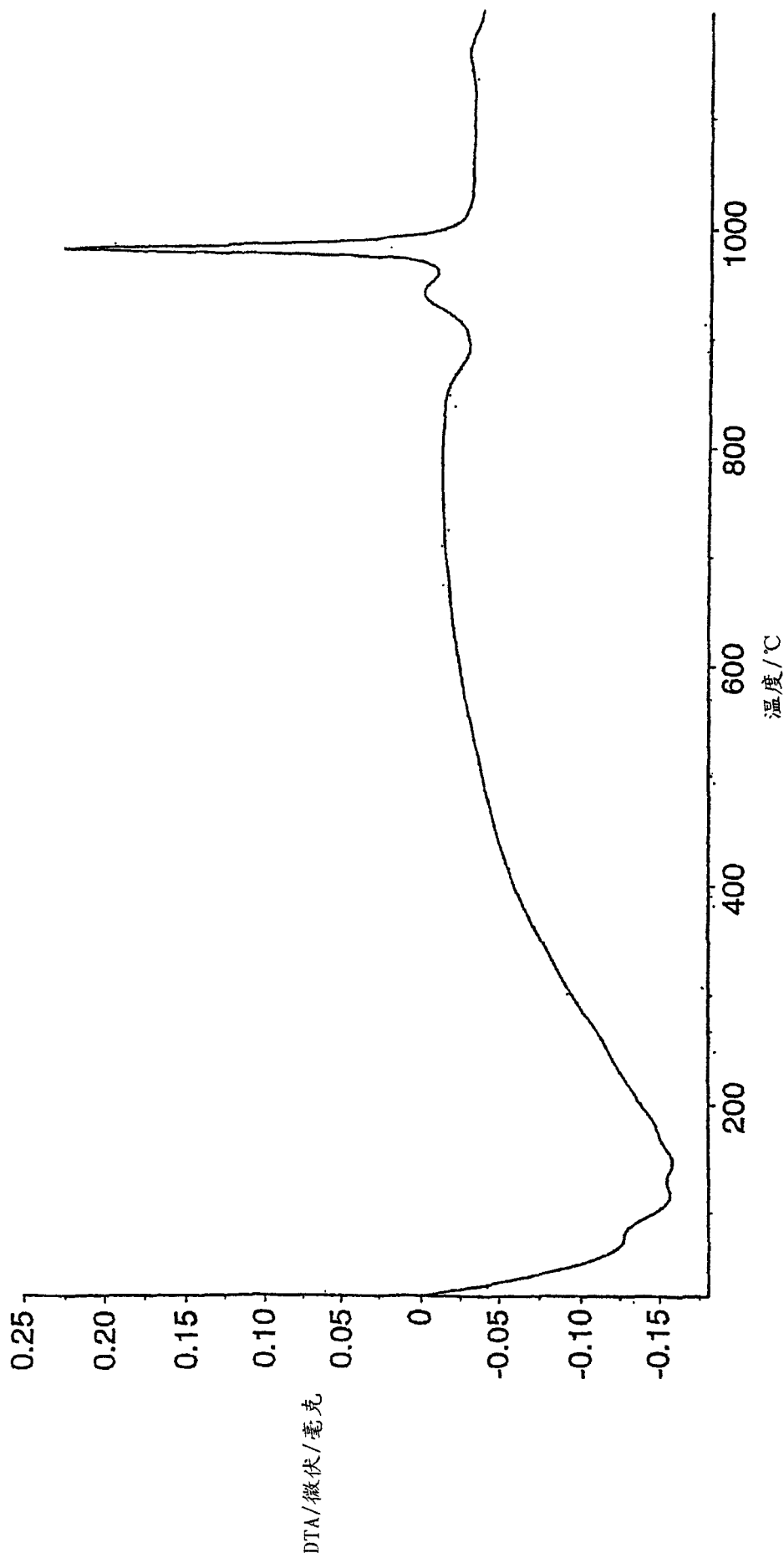


图 2

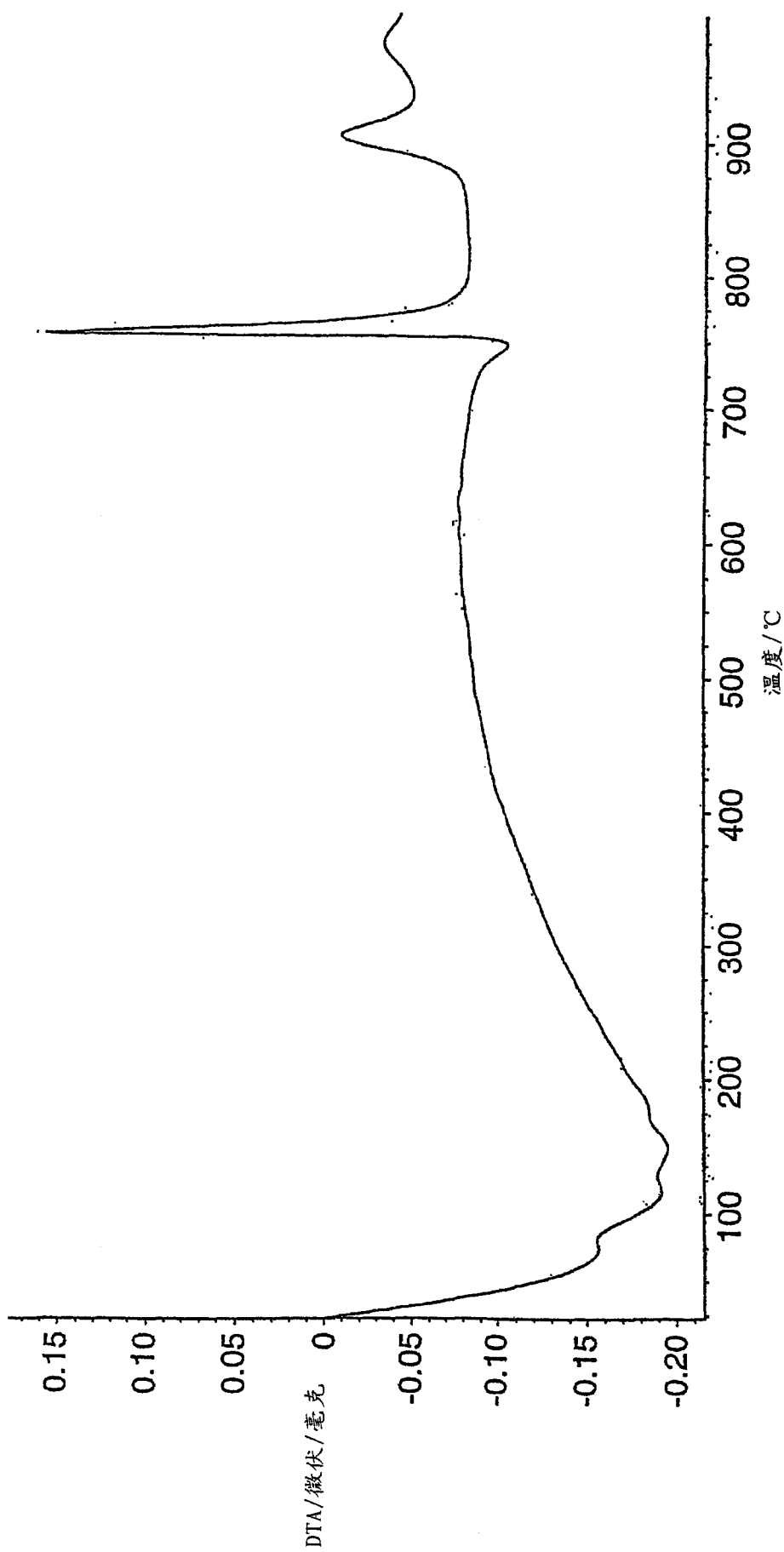


图 3

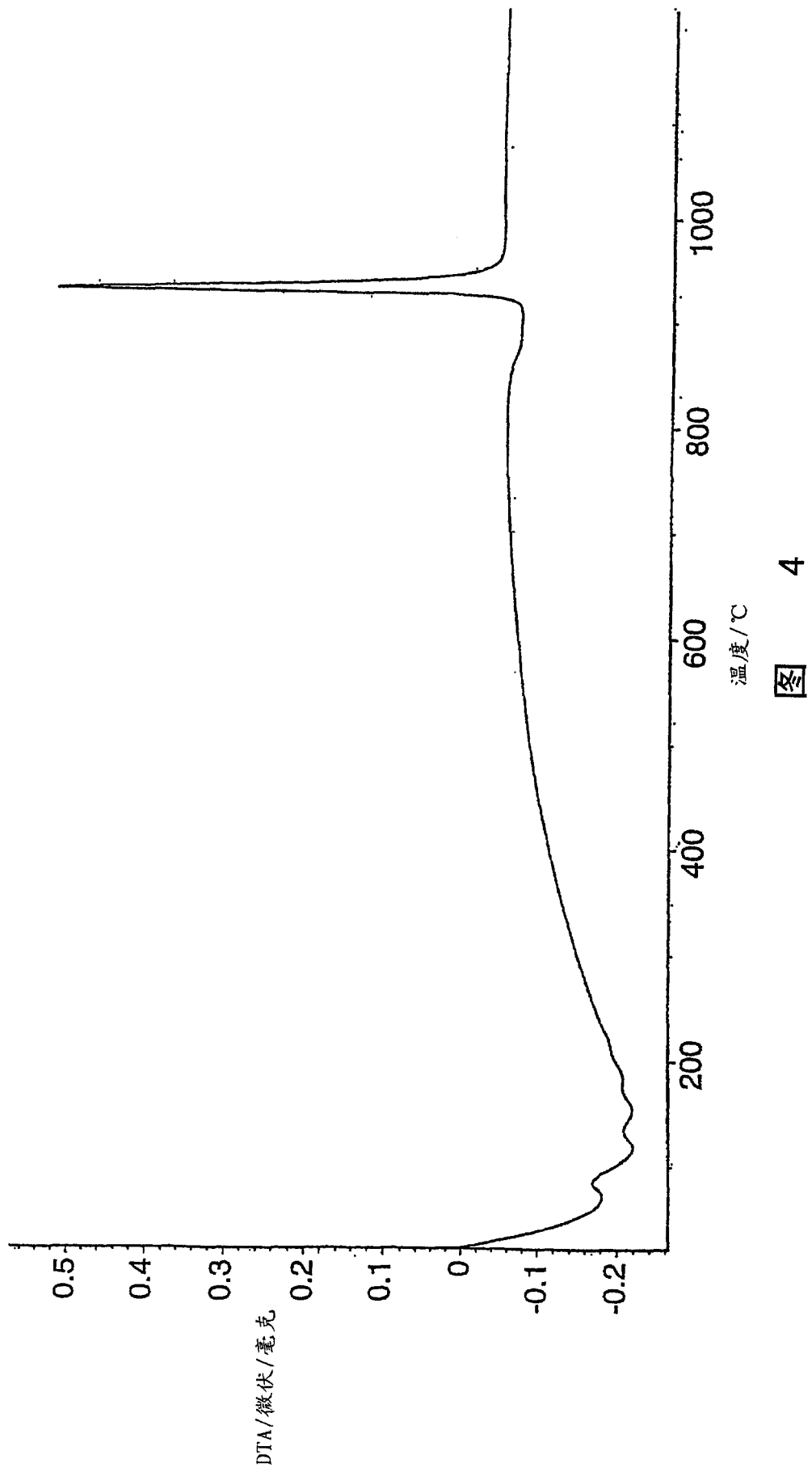


图 4



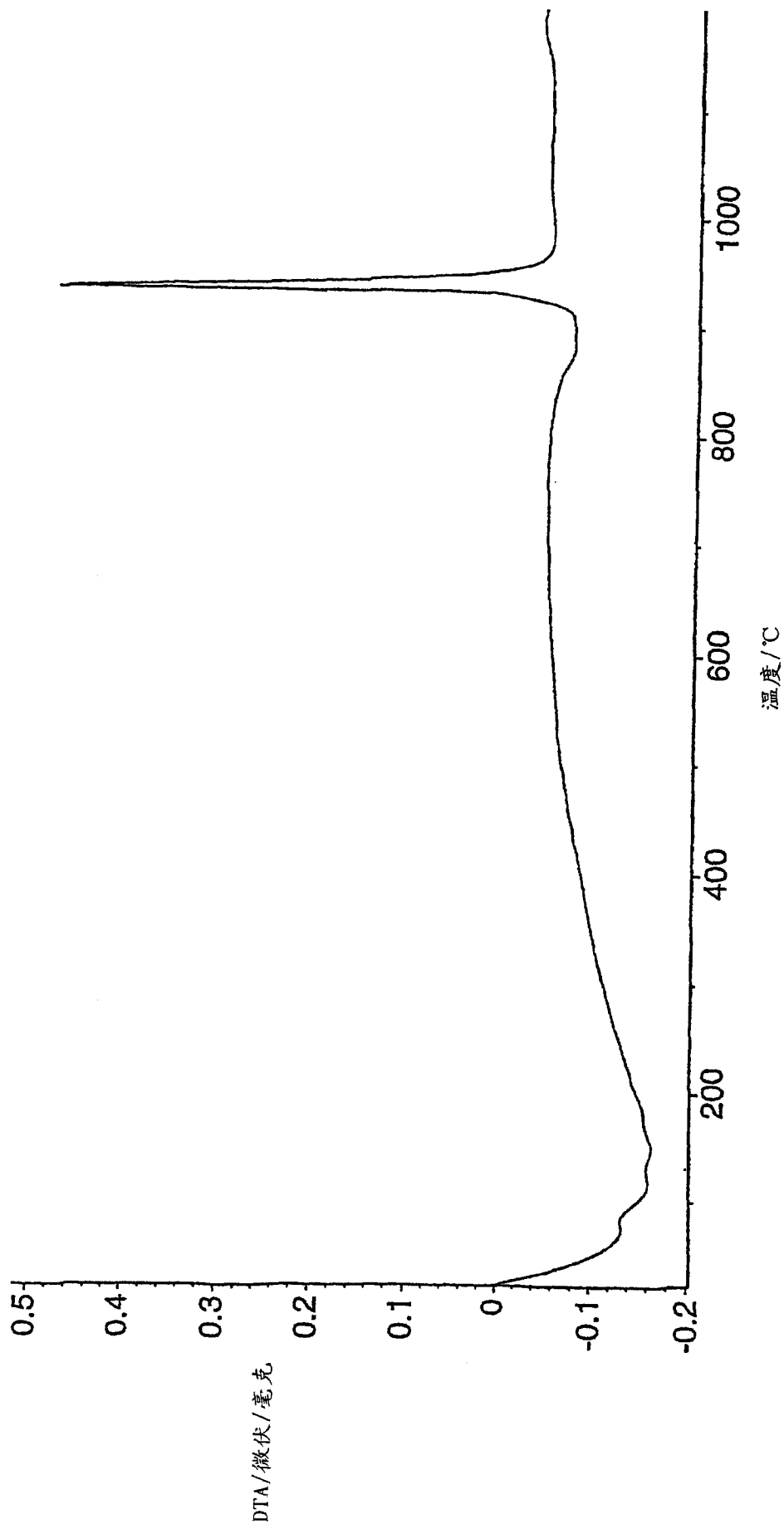


图 5

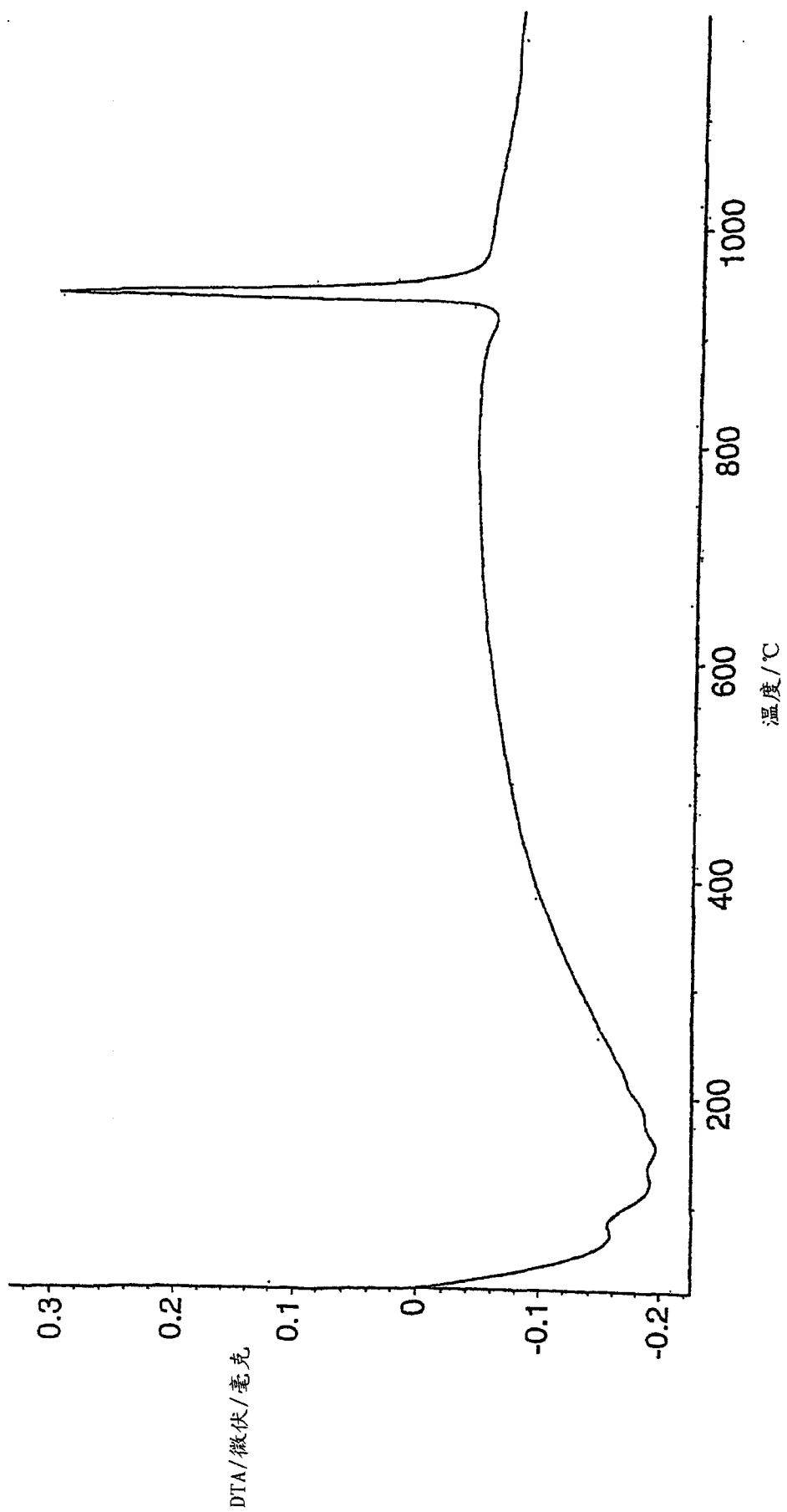


图 6