

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480027050.3

[43] 公开日 2006年10月25日

[11] 公开号 CN 1852868A

[22] 申请日 2004.7.6

[21] 申请号 200480027050.3

[30] 优先权

[32] 2003.9.18 [33] US [31] 10/666,098

[86] 国际申请 PCT/US2004/021601 2004.7.6

[87] 国际公布 WO2005/035457 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.20

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 阿纳托利·Z·罗森夫兰茨
克雷格·R·沙尔特

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

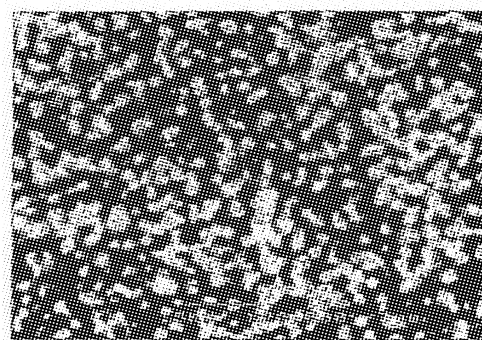
权利要求书 10 页 说明书 29 页 附图 3 页

[54] 发明名称

包括 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 和/或 HfO_2 、和 Nb_2O_5 和/或 Ta_2O_5 的陶瓷和其制备方法

[57] 摘要

一种陶瓷，包括 (i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及 (ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或 (c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。本发明实施方案的陶瓷可以制造成、形成或转化成光波导，玻璃珠，物品(例如，板)，纤维，粒子(例如，研磨粒子)和薄涂层。



1. 一种玻璃，按玻璃总重计，其总体上包括至少 70wt.%的(i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种，并总体上含有不超过 30wt.%的 As₂O₃, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅, SiO₂, TeO₂ 和 V₂O₅。
2. 如权利要求 1 所述的玻璃，其中如果存在 Al₂O₃, Y₂O₃ 或 REO 中的至少一种，和 ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种，那么按玻璃总重计，该玻璃包括不大于 4 或至少 6wt.%的 Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种。
3. 如权利要求 1 所述的玻璃，其中如果存在 Al₂O₃, Y₂O₃ 或 REO 中的至少一种，和 ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种，那么按玻璃总重计，该玻璃包括至少 6wt.%的 Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种。
4. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，总体上包括至少 75wt.%的(i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种。
5. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，总体上包括至少 80wt.%的(i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种。
6. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，总体上包括至少 85wt.%的(i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种。
7. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，总体上包括至少 90wt.%的(i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种。

8. 如权利要求 3 所述的玻璃, 按玻璃总重计, 总体上包括至少 99wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。
- 5
9. 如权利要求 3 所述的玻璃, 按玻璃总重计, 总体上包括 100wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。
- 10
10. 如权利要求 3 所述的玻璃, 按玻璃总重计, 总体上包括至少 70wt.%的 Al_2O_3 , ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。
- 15
11. 如权利要求 10 所述的玻璃, 其中按玻璃总重计, ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 5wt.%。
- 20
12. 如权利要求 10 所述的玻璃, 其中按玻璃总重计, ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。
- 25
13. 如权利要求 3 所述的玻璃, 按玻璃总重计, 总体上包括至少 70wt.%的 Al_2O_3 , Y_2O_3 , 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。
- 30
14. 如权利要求 3 所述的玻璃, 其中按玻璃总重计, Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。
15. 如权利要求 3 所述的玻璃, 总体上包括至少 70wt.%的 Y_2O_3 , ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。
16. 如权利要求 15 所述的玻璃, 其中按玻璃总重计, Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为大于 5wt.%。

17. 如权利要求 15 所述的玻璃，其中按玻璃总重计， Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

5 18. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括大于 5wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

19. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括至少 10wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

10

20. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括至少 15wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

15 21. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括至少 20wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

22. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括至少 25wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

20 23. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，包括 10~40wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

25 24. 如权利要求 3 所述的玻璃，按玻璃总重计，总体上包括至少 70wt.% 的 Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

25. 如权利要求 24 所述的玻璃，其中按玻璃总重计， ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 5wt.%。

30 26. 如权利要求 24 所述的玻璃，其中按玻璃总重计， ZrO_2 或 HfO_2

中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

27. 一种陶瓷，包括如权利要求 3 所述的玻璃。

5 28. 一种制造如权利要求 3 所述的玻璃的方法，该方法包括：

熔融下述物质来源：(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，以提供熔融体；和

冷却熔融体，以得到所述玻璃。

10

29. 一种制造包括如权利要求 3 所述的玻璃的陶瓷的方法，该方法包括：

熔融下述物质来源：(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，以提供熔融体；和

15

冷却熔融体，以得到所述陶瓷。

30. 一种制造包括如权利要求 3 所述的玻璃的物品的的方法，该方法包括：

20

提供包括玻璃的玻璃粉末，该玻璃总体上包括至少 70wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，并总体上含有不超过 30wt.%的 As_2O_3 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， SiO_2 ， TeO_2 和 V_2O_5 ，其中如果存在 Al_2O_3 ， Y_2O_3 或 REO 中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃总重计，该玻璃包括至少 6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种，其中所述玻璃具有 T_g ；和

25

加热所述玻璃粉末高于 T_g ，使得玻璃珠粒聚结成形，从而得到所述物品。

30

31. 一种光波导，其包括：

基底；和

在该基底表面上的如权利要求 3 所述的玻璃。

5

32. 如权利要求 31 所述的光波导，其中所述的玻璃用稀土掺杂剂掺杂。

10

33. 如权利要求 32 所述的光波导，其中所述的稀土掺杂剂选自铈，镨，钕，钷，钐，铽，钇，镱，铟，铊，铋，或它们的其他化合物和其混合物。

34. 一种光波导，其包括玻璃纤维，该玻璃纤维具有芯材料和包围该芯材料的包层，其中所述芯材料包括如权利要求 3 所述的玻璃。

15

35. 如权利要求 34 所述的光波导，其中所述玻璃用稀土掺杂剂掺杂。

20

36. 如权利要求 35 所述的光波导，其中所述的稀土掺杂剂选自铈，镨，钕，钷，钐，铽，钇，镱，铟，铊，铋，或它们的其他化合物，和其混合物。

37. 一种光学放大器，其包括：

用于提供光学泵浦光的光泵浦源；和

用于从该光泵浦源接收光学泵浦光的耦合光波导，其中该光波导包括如权利要求 3 所述的玻璃。

25

38. 如权利要求 37 所述的光学放大器，其中所述玻璃用稀土掺杂剂掺杂。

30

39. 如权利要求 38 所述的光学放大器，其中所述的稀土掺杂剂选自铈，镨，钕，钷，钐，铽，钇，镱，铟，铊，铋，或它们

的其他化合物，和其混合物。

40. 一种放大光信号的方法，该方法包括：

5 将所述光信号输入至包括如权利要求3所述的玻璃的光波导；和
应用泵浦光至该光波导，使该波导对所述光学输入信号提供光增
益。

41. 如权利要求40所述的方法，其中所述玻璃用稀土掺杂剂掺杂。

10 42. 一种陶瓷，包括至少75vol.%的玻璃，按玻璃总重计，该玻璃
总体上包括至少70wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a)
 Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，并
总体上含有不超过30wt.%的 As_2O_3 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， SiO_2 ， TeO_2 ，
和 V_2O_5 。

15

43. 如权利要求42所述的陶瓷，其中如果存在 Al_2O_3 ， Y_2O_3 或 REO
中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃总重计，所
述玻璃包括不大于4或至少6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

20

44. 如权利要求42所述的陶瓷，其中如果存在 Al_2O_3 ， Y_2O_3 或 REO
中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃总重计，所
述玻璃包括至少6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

25

45. 一种玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，其总体上包括至少
70wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，
或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，并总体上含有不超过
30wt.%的 As_2O_3 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， SiO_2 ， TeO_2 和 V_2O_5 。

30

46. 如权利要求45所述的玻璃-陶瓷，其中如果存在 Al_2O_3 ， Y_2O_3
或 REO 中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃-

陶瓷总重计，所述玻璃-陶瓷包括不大于 4 或至少 6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

5 47. 如权利要求 45 所述的玻璃-陶瓷，其中如果存在 Al_2O_3 ， Y_2O_3 或 REO 中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃-陶瓷总重计，所述玻璃-陶瓷包括至少 6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

10 48. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 75wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

15 49. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 80wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

20 50. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 85wt.%的(i) 至少一种 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 和(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

51. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 90wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

25 52. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 95wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

30 53. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷，按玻璃-陶瓷总重计，总体上包括至少 99wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a)

Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

54. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷, 按玻璃-陶瓷总重计, 总体上包括 100wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b)
5 Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。

55. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷, 按玻璃-陶瓷总重计, 总体上包括至少 70wt.%的 Al_2O_3 , ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

10

56. 如权利要求 55 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计, ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 5wt.%。

57. 如权利要求 55 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计,
15 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

58. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷, 按玻璃-陶瓷总重计, 总体上包括至少 70wt.%的 Al_2O_3 , Y_2O_3 , 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

59. 如权利要求 58 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计,
20 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

60. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷, 总体上包括至少 70wt.%的
25 Y_2O_3 , ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

61. 如权利要求 50 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计,
 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为大于 5wt.%。

62. 如权利要求 60 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计,
30 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

63. 如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷, 按玻璃-陶瓷总重计, 总体上包括至少 70wt.%的 Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

5

64. 如权利要求 63 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计, ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 5wt.%。

10

65. 如权利要求 63 所述的玻璃-陶瓷, 其中按玻璃-陶瓷总重计, ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种存在量为至少 10wt.%。

66. 一种制造如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷的方法, 该方法包括:

15

热处理玻璃, 使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷, 从而提供玻璃-陶瓷, 所述玻璃总体上包括至少 70wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种, 并总体上含有不超过 30wt.%的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 。

20

67. 一种制造如权利要求 47 所述的玻璃-陶瓷的方法, 该方法包括:

25

热处理包括玻璃的陶瓷, 使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷, 从而提供玻璃-陶瓷, 所述玻璃总体上包括至少 70wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种, 并总体上含有不超过 30wt.%的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 。

68. 一种制造玻璃-陶瓷物品的方法, 该方法包括:

30

提供玻璃粉末, 按玻璃总重计, 该玻璃总体上包括至少 70wt.%的 (i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2

或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，并总体上含有不超过 30wt.%的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 ，其中该玻璃具有 T_g ;

加热所述玻璃粉末高于 T_g ，使得玻璃粉末聚结成形，从而提供玻璃物品；和

5 热处理玻璃物品，使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷，从而提供玻璃-陶瓷物品。

69. 如权利要求 68 所述的方法，其中如果存在 Al_2O_3 , Y_2O_3 或 REO 中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃总重计，所述玻璃包括不大于 4 或至少 6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

10

70. 如权利要求 68 所述的方法，其中如果存在 Al_2O_3 , Y_2O_3 或 REO 中的至少一种，和 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种，那么按玻璃总重计，所述玻璃包括至少 6wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

15

包括 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 和/或 HfO_2 、和 Nb_2O_5 和/或 Ta_2O_5 的陶瓷和其制备方法

5

背景

多种无定形(包括玻璃)和玻璃-陶瓷组合物是公知的。多种氧化物玻璃体系使用公知的玻璃-形成体(如 SiO_2 ， B_2O_3 ， P_2O_5 ， GeO_2 ， TeO_2 ， As_2O_3 和 V_2O_5)以形成玻璃。一些玻璃可经热处理形成玻璃陶瓷。

10

概述

在一个方面中，本发明提供玻璃和玻璃-陶瓷，它们包括(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种。在一些实施方案中，玻璃存在于陶瓷中(即，陶瓷包括玻璃)。可选择地，本发明实施方案的玻璃可经热处理使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷，从而提供玻璃-陶瓷。

15

本发明实施方案的玻璃可用于例如光学应用(例如，透镜，光学涂层，反光元件，窗口(例如，红外(IR)窗口)和光波导)。本发明一些实施方案的玻璃(例如，用于光波导中的那些)可用作稀土掺杂剂的主体材料，其中如果"稀土掺杂剂"和"REO"都存在于玻璃中，那么稀土掺杂剂和 REO 是不同的。

20

在一些实施方案中，本发明提供一种玻璃，按玻璃总重计，其总体上包括至少 70(在一些实施方案中，至少 75，80，85，90，95，97，98，99，或甚至 100)wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，并总体上含有不超过 30(在一些实施方案中，不超过 25，20，15，10，9，8，7，6，5，4，3，2，1，0.5，0.1，或甚至 0)wt.%的 As_2O_3 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， SiO_2 ， TeO_2 和 V_2O_5 。在一些实施方案中，按玻璃总重计，

30

玻璃包括至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Al_2O_3 , 至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Y_2O_3 ; 至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 或甚至至少 35wt.%的 ZrO_2 (在一些实施方案中, ZrO_2 和/或(总体上包括) HfO_2); 和/或至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。在一些实施方案中, 按玻璃总重计, 该玻璃包括至少 1(在一些实施方案中, 至少 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 或甚至至少 80)wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。在一些实施方案中, 本发明提供一种陶瓷, 其包括所述玻璃(在一些实施方案中, 至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 或甚至 100vol.%的所述玻璃)。

15

在一些实施方案中, 本发明提供一种玻璃-陶瓷, 按玻璃-陶瓷总重计, 其总体上包括至少 70(在一些实施方案中, 至少 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 或甚至 100)wt.%的(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3 , 或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种, 并总体上含有不超过 30(在一些实施方案中, 不超过 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 或甚至 0)wt.%的 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 和 V_2O_5 。在一些实施方案中, 按玻璃-陶瓷总重计, 该玻璃-陶瓷包括至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Al_2O_3 , 至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Y_2O_3 ; 至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 或甚至至少 35wt.%的 ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种; 和/或至少 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 或甚至至少 70wt.%的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。在一些实施方案中, 按玻璃-陶瓷总重计, 该玻璃-陶瓷包括至少 1(在一些实施方案中,

30

至少 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 或甚至至少 80)wt.%的 Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种。

5 对于一些实施方案而言, 本发明的玻璃, 玻璃-陶瓷和结晶陶瓷还包括至少一种另外的金属氧化物(例如, Y₂O₃, MgO, TiO₂, Cr₂O₃, CuO, SrO, Li₂O, NiO 和/或 Fe₂O₃)。对于一些实施方案而言, 本发明的玻璃, 玻璃-陶瓷和结晶陶瓷, 分别按玻璃, 玻璃-陶瓷和结晶陶瓷总重计, 含有不超过 20(在一些实施方案中, 小于 15, 10, 5, 4, 3, 2, 10 1, 0.5, 0.1, 或甚至 0)wt.%的 SiO₂ 和不超过 20(在一些实施方案中, 不超过 15, 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 或甚至 0)wt.%的 B₂O₃。

本发明一些实施方案的玻璃-陶瓷可以包括玻璃-陶瓷中的玻璃, 按玻璃-陶瓷总体积计, 其量例如为至少 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 15 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 或甚至 95vol.%。本发明一些实施方案的玻璃-陶瓷可以包括玻璃-陶瓷中的结晶陶瓷, 按玻璃-陶瓷总体积计, 其量例如为至少 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 或甚至 100vol.%。

20

在一些实施方案中, 本发明提供制造本发明的玻璃的方法, 该方法包括:

25 熔融下述物质来源: (i) Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种以及(ii) (a) Al₂O₃, (b) Y₂O₃, 或(c) ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种, 以提供熔融体; 和

冷却熔融体, 以提供所述玻璃。在一些实施方案中, 玻璃存在于陶瓷中(即, 陶瓷包括玻璃)。在一些实施方案中, 玻璃可经热处理使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷, 从而提供玻璃-陶瓷。

30 在一些实施方案中, 本发明提供一种制造包括本发明玻璃的物品

的方法，该方法包括：

提供包括本发明玻璃的玻璃珠(例如，根据应用，熔融至少下述物质来源：(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，以提供熔融体；冷却
5 该熔融体，以提供所述玻璃珠)，其中玻璃具有 T_g ；和

加热玻璃珠高于 T_g ，使得玻璃珠聚结成形，从而提供所述物品。在一些实施方案中，物品中的玻璃可经热处理使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷，从而提供玻璃-陶瓷。

10 在一些实施方案中，本发明提供一种制造包括本发明玻璃的物品的方法，该方法包括：

提供包括本发明玻璃的玻璃珠(例如，根据应用，熔融至少下述物质来源：(i) Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种以及(ii) (a) Al_2O_3 ，(b) Y_2O_3 ，或(c) ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种中的至少两种，以提供熔融体；冷却
15 熔融体，以提供所述玻璃珠)，其中所述玻璃具有 T_g ；和

加热玻璃珠高于 T_g ，使得玻璃珠聚结成形，从而提供所述物品。在一些实施方案中，所述物品中的玻璃可经热处理使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷，从而提供玻璃-陶瓷。

20 在一些实施方案中，本发明提供一种制造包括本发明玻璃的物品的方法，该方法包括：

提供包括本发明玻璃的玻璃粉末(例如，使本发明的玻璃珠转化提供该玻璃粉末)，其中所述玻璃具有 T_g ；和

25 加热所述玻璃粉末高于 T_g ，使得玻璃粉末聚结成形，从而提供所述物品。在一些实施方案中，所述物品中的玻璃可经热处理使至少部分玻璃转化成结晶陶瓷，从而提供玻璃-陶瓷。可选择地，通过使本发明的玻璃(例如，玻璃珠和/或大块玻璃)转化(例如，压碎)成玻璃粉末，从而提供玻璃粉末。

30 在一些实施方案中，使本发明的玻璃-陶瓷转化(例如，压碎)，从

而提供粒子(例如, 研磨粒子)。

在本申请中:

5 "无定形材料"指衍生于熔融体和/或气相的材料, 其缺少根据 X-射线衍射测定的任何长范围晶体结构和/或具有按称为"差热分析"的测试根据 DTA(差热分析)测定的相应于无定形材料结晶的放热峰;

"陶瓷"包括玻璃, 结晶陶瓷, 玻璃-陶瓷和其组合;

"复合金属氧化物"指包括两种或多种不同金属元素和氧的金属氧化物(例如, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

10 "复合 Al_2O_3 -金属氧化物"指按理论氧化物计包括 Al_2O_3 和一种或多种除 Al 之外的金属元素的复合金属氧化物(例如, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

"复合 Al_2O_3 - Y_2O_3 "指按理论氧化物计包括 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的复合金属氧化物(例如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

15 "复合 Al_2O_3 -REO"指按理论氧化物计包括 Al_2O_3 和稀土氧化物的复合金属氧化物(例如, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 和 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

"玻璃"指具有玻璃态转变温度的无定形材料;

"玻璃-陶瓷"指包括经加热处理玻璃形成的晶体的陶瓷;

" T_g "指按称为"差热分析"的测试测定的玻璃态转变温度;

20 " T_x "指按称为"差热分析"的测试测定的结晶温度;

"稀土氧化物"指铈氧化物(例如, CeO_2), 氧化镝(例如, Dy_2O_3), 氧化铒(例如, Er_2O_3), 氧化铕(例如, Eu_2O_3), 氧化钆(例如, Gd_2O_3), 氧化钬(例如, Ho_2O_3), 氧化镧(例如, La_2O_3), 氧化镨(例如, Lu_2O_3), 氧化钕(例如, Nd_2O_3), 氧化镨(例如, Pr_6O_{11}), 氧化钐(例如, Sm_2O_3),
25 氧化铽(例如, Tb_2O_3), 氧化钍(例如, Th_4O_7), 氧化铪(例如, Tm_2O_3), 和氧化镱(例如, Yb_2O_3), 和其组合;

"REO"指稀土氧化物; 和

"稀土掺杂剂"指响应于电子激励而发光的掺杂剂(即, 铈, 镨, 钕, 铒, 钐, 铕, 钆, 铈, 镝, 钬, 铪, 铈, 或它们的其他化合物, 和其混合物), 并且是不同于 REO 的材料。

30

此外，应该理解，除非说明金属氧化物(例如， Al_2O_3 ，复合 Al_2O_3 金属氧化物等)是晶体，例如，在玻璃-陶瓷中，那么其可以是晶体，或部分玻璃和部分晶体。例如，如果玻璃-陶瓷包括 Al_2O_3 和 ZrO_2 ，那么 Al_2O_3 和 ZrO_2 中每一个可以是玻璃态，结晶态，或部分 5 是玻璃态和部分 是结晶态，或甚至是与另一种金属氧化物的反应产物(例如，除非说明 Al_2O_3 是以结晶 Al_2O_3 或特定晶相 Al_2O_3 (例如， α Al_2O_3)存在，那么其可以结晶 Al_2O_3 和/或一种或多种结晶复合物 Al_2O_3 -金属氧化物的一部分存在)。

10

本发明一些实施方案的陶瓷(例如，玻璃和玻璃-陶瓷)可以制造成、形成或转化成珠粒(例如，珠粒的直径至少 1 微米，5 微米，10 微米，25 微米，50 微米，100 微米，150 微米，250 微米，500 微米，750 微米，1 mm，5 mm，或甚至至少 10 mm)，物品(例如，板)，纤维，粒子，和涂层(例如，薄涂层)。实施方案的珠粒例如可用于反射装置中，如反光板，字母数字板和人行道标记。实施方案的粒子和纤维例如用作，15 热绝缘，填料，或复合体(例如，陶瓷，金属或聚合基质复合体)中的增强材料。实施方案的薄涂层例如可用作涉及磨损应用和热处理的保护涂层。本发明的实施例物品包括厨房用具(例如，板)，牙科支架，和增强纤维，切割工具插入物，研磨材料，和气体发动机的结构元件(例如，20 阀和轴承)。其他物品的示例性实施方案包括在身体或其他基底外表面上具有玻璃-陶瓷的保护涂层的那些。根据本发明制造的某些玻璃-陶瓷粒子尤其可用作研磨粒子。研磨粒子可加到研磨物品中，或以松散形式使用。

25

在一个方面中，本发明提供一种光波导，其包括基底(例如，硅或 SiO_2 中的至少一种)；和在该基底表面上用稀土掺杂剂掺杂的本发明的玻璃。在一些实施方案中，所述基底是下部的低折射率层，且还包括上部的低折射率层。

30

在一个方面中，本发明提供一种光波导，其包括玻璃纤维，该玻璃纤维具有芯材料和包围该芯材料的包层，其中该芯材料包括用稀土掺杂剂掺杂的本发明的玻璃。

5 在一个方面中，本发明提供一种光学放大器，其包括用于提供光学泵浦光的光泵浦源；和用于从光泵浦源接收光学泵浦光的耦合光波导，其中该光波导包括用稀土掺杂剂掺杂的本发明的玻璃。

10 在一个方面中，本发明提供一种放大光信号的方法，该方法包括：将该光信号输入至包括用稀土掺杂剂掺杂的本发明的玻璃的光波导；和施加泵浦光至所述光波导，使该波导对光学输入信号提供光增益。

附图简要说明

15 图 1 为本发明所述光波导示例性实施方案的截面图。
图 2 为本发明所述光波导另一个示例性实施方案的截面图。
图 3 为本发明所述光波导另一个示例性实施方案的截面图。
图 4 为本发明所述光波导另一个示例性实施方案的截面图。
图 5 为本发明所述光波导另一个示例性实施方案的截面图。
20 图 6 为本发明所述光波导另一个示例性实施方案的截面图。
图 7 是本发明光波导放大器结构的示例性实施方案。
图 8 和 9 分别是实施例 15 和 16 材料的扫描电子显微镜(SEM)的数码相片。

25 详细说明

本发明实施方案的玻璃用于光波导中。参照图 1，表明本发明一个示例性实施方案的示例性光波导 10 的截面图。光波导 10 沉积在硅基底 12 上，包括稀土掺杂层 14。稀土掺杂层 14 夹在两个包层之间，即下部的低折射率层 16 和上部的低折射率层 18。图 1 的光波导仅用于
30 举例。所述的玻璃可用于使用掺杂材料的任何波导结构中。

本发明的光波导也可以包括被称为"通道"波导, "脊形"波导, "带状负载"波导, 和"扩散"或"离子交换"波导的结构和纤维形式的波导。图 2-6 表明这些实施方案的截面图, 记作波导 100, 200, 300, 400, 和 500。参照图 2-4, 稀土掺杂的玻璃 102, 202, 302, 402 与沉积在硅基底上的下部低折射率层 104, 204, 304, 404 接近。在一些实施方案中, 上部低折射率层 206, 306 与稀土掺杂的玻璃 202, 302 接触。参照图 6, 稀土掺杂的玻璃芯 502 被低折射率包层 504 包围。用于本发明光波导中的低折射率材料的例子包括 SiO_2 , SiON , 和包括例如镧, 铝, 和/或氧化锆的玻璃(未掺杂的)。在一些情况下, 可能需要使用下面阐述的未掺杂的玻璃作为光波导的玻璃。

图 7 表明包括光波导 22 的示例性标准波导放大器结构 20。光信号通过光隔离器 24 和波导分复用(WDM)耦合器 26 输入进光波导 22。光泵浦源 28 的光泵浦信号也通过 WDM 耦合器 26 输入进光波导 22。光波导 22 的放大输出信号通过第二光隔离器 30 输出。光隔离器 22, 30 分别用于避免从光波导 22 到输入口和从输出口的向后反射。上述波导放大器结构仅用于举例说明。关于波导放大器更详细的信息可参见美国专利 6,490,081 B1 (Feillens 等)。本发明的光波导可以任何结构用在放大光信号中。

本发明的陶瓷(包括玻璃和玻璃-陶瓷)可通过选择原料、所需的组成、和处理技术来制备。

(按理论氧化物计) Al_2O_3 的来源(包括商业来源)包括矾土(包括天然矾土和合成矾土), 煅烧矾土, 水合氧化铝(例如, 水软铝石和水铝矿), 铝, Bayer 法氧化铝, 铝矿石, γ 氧化铝, α 氧化铝, 铝盐, 硝酸铝, 和其组合。 Al_2O_3 来源可以含有或仅提供 Al_2O_3 。可选择地, Al_2O_3 来源可以含有或提供 Al_2O_3 及一种或多种除 Al_2O_3 之外的金属氧化物(包括复合 Al_2O_3 -金属氧化物或含有复合 Al_2O_3 -金属氧化物的材料(例如,

$Dy_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $CeAl_{11}O_{18}$ 等))。

Nb_2O_5 的来源(包括商业来源)包括氧化铌粉末, 含铌矿石(例如, 铌铁矿, 钽铁矿和黑稀金矿), 铌盐, 铌金属和其组合。

5

Ta_2O_5 的来源(包括商业来源)包括氧化钽粉末, 含钽矿石(例如, 铌铁矿, 钽铁矿和黑稀金矿), 钽盐, 钽金属和其组合。

10

(按理论氧化物计) Y_2O_3 的来源(包括商业来源)包括氧化钇粉末, 钇, 含钇矿石和钇盐(例如, 碳酸钇, 硝酸钇, 氯化钇, 氢氧化钇, 和其组合)。 Y_2O_3 来源可以含有或仅提供 Y_2O_3 。可选择地, Y_2O_3 来源可以含有或提供 Y_2O_3 及一种或多种除 Y_2O_3 之外的金属氧化物(包括复合 Y_2O_3 -金属氧化物或含有复合 Y_2O_3 -金属氧化物的材料(例如, $Y_3Al_5O_{12}$))。

15

20

(按理论氧化物计) ZrO_2 的来源(包括商业来源)包括氧化锆粉末, 锆砂, 锆, 含锆矿石, 和锆盐(例如, 碳酸锆, 醋酸锆, 硝酸锆, 氯化锆, 氢氧化锆, 和其组合)。此外, 或可选择地, ZrO_2 来源可以含有或提供 ZrO_2 , 及其他金属氧化物(如二氧化铪)。(按理论氧化物计) HfO_2 的来源(包括商业来源)包括氧化铪粉末, 铪, 含铪矿石, 和铪盐。此外, 或可选择地, HfO_2 来源可以含有或提供 HfO_2 , 及其他金属氧化物如 ZrO_2 。

25

对于包括 ZrO_2 和 HfO_2 的实施方案而言, ZrO_2 : HfO_2 的重量比可以为 1: 0 (即, 全部是 ZrO_2 ; 没有 HfO_2)~0: 1, 及例如至少约 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 和 5(重量)份的 ZrO_2 和相应量的 HfO_2 (例如, 至少约 99(重量)份的 ZrO_2 和不大于约 1 份的 HfO_2)和至少约 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 和 5 份的 HfO_2 和相应量的 ZrO_2 。

30

按理论氧化物计, 其他有用的金属氧化物也可以包括 BaO, CaO, Cr₂O₃, CoO, Fe₂O₃, GeO₂, Li₂O, MgO, MnO, NiO, Na₂O, REO, Sc₂O₃, SrO, TiO₂, ZnO 和其组合。来源(包括商业来源)包括氧化物本身, 金属粉末, 复合氧化物, 矿石, 碳酸盐, 醋酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 氢氧化物等。例如, 稀土氧化物的来源(包括商业来源)包括稀土氧化物粉末, 稀土金属, 含稀土矿石(例如, bastnasite 和独居石), 稀土盐, 稀土硝酸盐, 和稀土碳酸盐。稀土氧化物来源可以含有或仅提供稀土氧化物。可选择地, 稀土氧化物来源可以含有或提供稀土氧化物及一种或多种除稀土氧化物之外的金属氧化物(包括复合稀土氧化物-其他金属氧化物或含有复合稀土氧化物-其他金属氧化物的材料(例如, Dy₃Al₅O₁₂, CeAl₁₁O₁₈ 等))。

在一些实施方案中, 有利地是, 通过将包括至少一种金属 M(例如, Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, Mg, Ni, Ag, Ti, Zr 和其组合)的粒状金属性材料(具有氧化物形成时的负焓)或其合金加到熔融体中, 或将它们与其他原料混合, 从而得到至少部分金属氧化物来源(在一些实施方案中, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100wt.%)。尽管不限于理论, 但是可以认为金属氧化放热反应中生成的热量有益于形成均匀熔融体和得到玻璃。例如, 可以认为, 氧化反应在原料中产生的额外热量可以避免、最小化或至少减小不充分的热传递, 从而促进熔融体形成和均质化, 尤其是当形成 x, y, 和 z 尺寸大于 50(大于 100, 或甚至大于 150)微米的玻璃粒子时。还可以认为, 额外的热量有助于驱动化学反应和物理过程(例如, 致密化和球状化)的完成。此外, 可以认为, 对于一些实施方案而言, 存在氧化反应生成的额外热量实际上可以形成因材料熔点高而难于形成或不能形成熔融体。此外, 存在氧化反应生成的额外热量实际上可以形成不能以其他方式制造或不能制成所需尺寸范围的玻璃。本发明的另一个优点包括在形成玻璃时, 在短时间内可以实现多个化学和物理过程, 如熔融, 致密化和球状化, 从而得到极高的淬火速率。其他细节请参见 2002 年 8 月 2 日提交的共同未决的美国申请

10/211,639。

在本发明一个方面中，独立地加入各原料以形成熔融混合物。在本发明另一个方面中，将某些原料混合在一起，而将其他原料独立地加到熔融混合物中。在一些实施方案中，例如，在熔融前将各原料混合到一起。可以任何适宜和公知的方式混合原料，以形成基本上均匀的混合物。这些混合技术包括球磨，混合，滚转等。球磨中的研磨介质可以是金属球，陶瓷球等。陶瓷研磨介质可以是例如氧化铝，氧化锆，氧化硅，氧化镁等。球磨可以在干燥、水性环境或溶剂基(例如，异丙醇)环境中进行。如果原料含有金属粉末，那么在研磨中通常需要使用溶剂。这种溶剂可以是具有适当闪点并具有分散原料的能力的材料。研磨时间可以是几分钟到几天，通常为几小时到 24 小时。在湿润或溶剂基研磨体系中，通常通过干燥除去液体介质，从而得到的混合物通常是均匀的，且基本上没有水和/或溶剂。如果使用溶剂基研磨体系，那么在干燥过程中，使用溶剂回收系统来回收溶剂。干燥后，得到的混合物可以是"干燥饼"形式。然后在熔融之前，可将饼状混合物打碎或将其压碎成所需粒子尺寸。可选择地，例如，可以使用喷射干燥技术。后者通常提供所需氧化物混合物的球形颗粒。通过湿化学方法(包括沉淀和溶胶-凝胶)也可以制备前体材料。如果需要极高水平的均匀化，那么这种方法是有利的。

通常选择粒状原料的粒子尺寸，使得可以快速形成均匀熔融体。通常，具有相对较小的平均粒子尺寸和较窄分布的原料适用于此。在一些方法中(例如，火焰成形和等离子体喷射)，特别需要的粒状原料是平均粒子尺寸约 5 nm~约 50 微米的那些(在一些实施方案中，约 10 nm~约 20 微米，或甚至约 15 nm~约 1 微米)，其中至少 90(在一些实施方案中 95，或甚至 100)wt.%的粒子是所述的原料，尽管可以使用这种尺寸和范围外的尺寸。尺寸小于约 5 nm 的粒子难于处理(例如，进料粒子的流动性能不是所需要的，因为它们的流动性能较差)。常用于火焰成形或等离子体喷射法中的粒子大于约 50 微米，它们更难得到均匀熔融体

和玻璃和/或所需的组合物。

此外，在一些情况下，例如，当将粒状材料加到火焰或热或等离子体喷射装置中用于形成熔融体时，需要一定粒子尺寸范围的粒状原料。尽管不限于理论，但是可以认为这样可最大化进料粒子的包装密度和强度。如果原料粉末过于粗糙，物料和得到的熔融粒子可能不具有所需的组成或均匀性。通常，最粗糙的原料粒子应该小于所需的熔融体或玻璃粒子尺寸。此外，过于粗糙的原料粒子在进料粒子中热和机械压力不足，例如，在火焰成形或等离子体喷射步骤中。这种情况下的最终结果通常是进料的粒子碎裂成小碎片，组成均匀性受损，所需玻璃的粒子尺寸受损，或甚至不完全熔融，因为碎片通常在热源之外的多个方向改变它们的轨道。

玻璃和包括玻璃的陶瓷例如可通过如下步骤制造：加热(包括火焰或等离子体)适合的金属氧化物来源以形成熔融体，(优选均匀熔融体)，然后冷却熔融体提供玻璃。一些实施方案的玻璃例如可通过在任何适合的炉子中(例如，感应或电阻加热炉，气燃炉，或电弧炉)熔融金属氧化物来源来制造。

通常通过相对快速地冷却熔融材料(即，熔融体)得到玻璃。可得到玻璃的淬火速率(即，冷却时间)取决于多种因素，包括熔融体的化学组成，组分形成玻璃的能力，熔融体和得到的玻璃的热性能，处理技术，得到的玻璃的尺寸和质量，和冷却技术。通常，需要相对较高的淬火速率形成包括大量 Al_2O_3 (即，大于 75wt.%的 Al_2O_3) 的玻璃，特别是在没有公知的玻璃形成体(如 SiO_2 ， B_2O_3 ， P_2O_5 ， GeO_2 ， TeO_2 ， As_2O_3 ，和 V_2O_5) 时。相似地，更难于将熔融体冷却成大尺寸玻璃，因为更难于足够快地除去热量。

在本发明一些实施方案中，原料加热成粒状的熔融态，然后冷却成玻璃粒子。通常，粒子的粒子尺寸大于 25 微米(在一些实施方案中，

大于 50, 100, 150 或甚至 200 微米)。

5 在根据本发明的方法制造玻璃时的淬火速率应高于 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 或甚至 10^6 °C/sec (即, 即分别在小于 10 秒, 小于 1 秒, 小于 0.1 秒, 小于 0.01 秒或甚至小于 0.001 秒的时间内, 温度从熔融态下降 1000°C)。冷却熔融体的技术包括将熔融体注到冷却介质中(例如, 高速空气射流, 液体(例如, 冷水), 金属板(包括冷冻的金属板), 金属辊(包括冷冻的金属辊), 金属球(包括冷冻的金属球)等)。本领域中已知的其他冷却技术包括冷轧。例如通常在 20-200°C 下(高于熔点)熔融金属氧化物来源, 和在高压下(例如, 使用气体, 如空气, 氩气, 氮气等)将其喷射到高速旋转辊上冷却熔融体/使熔融体淬火, 从而进行冷轧。通常, 10 辊子由金属制成, 并用水冷却。金属叠箱铸型也可用于冷却熔融体/使熔融体淬火。

15 冷却速率可以影响淬火的玻璃的性能。例如, 玻璃的玻璃态转变温度, 密度和其他性能通常会随冷却速率的变化而变化。

快速冷却也可以在可控气氛中进行, 如还原、中性或氧化环境中, 从而在冷却过程中保持和/或影响所需的氧化态等。气氛通过影响过冷 20 却液体的结晶动力学, 也可以影响玻璃形成。例如, 据报道, 未结晶的过冷却 Al_2O_3 熔融体存在于氩气中, 而不是空气中。

25 在一个方法中, 可以使用火焰熔化制造玻璃和包括玻璃的陶瓷, 例如, 公开在美国专利 6,254,981 (Castle)中。在此方法中, 金属氧化物来源(例如, 粒子形式, 有时称作"进料粒子")直接加到燃烧器(例如, 甲烷-空气燃烧器, 乙炔-氧燃烧器, 氢-氧燃烧器等)中, 然后淬火, 例如, 在水、冷却油、空气中等。加到火焰中的进料粒子的尺寸通常决定了包括玻璃的生成粒子的尺寸。

30 一些实施方案的玻璃也可通过其他技术得到, 如: 自由冷却的激

光旋转熔融法, Taylor 丝技术, 等离子体发生器技术, 铁锤和铁砧技术, 离心淬火, 空气枪薄板冷却, 单辊和双辊淬火, 辊-板淬火, 和下垂熔融体提取(参见, 例如, Rapid Solidification of Ceramics, Brockway 等, Metals And Ceramics Information Center, A Department of Defense Information Analysis Center, Columbus, OH, January, 1984)。一些实施方案的玻璃也可通过其他技术得到, 如: 热解(包括火焰或激光或等离子体辅助)适合的前体, 金属前体的物理气相合成(PVS)和机械化学处理法。

10 用于形成熔融体, 冷却熔融体/使熔融体淬火, 和/或形成玻璃的其他技术包括气相淬火, 等离子体喷射, 熔融体-提取, 和气体或离心雾化。例如可以通过喷射进行气相淬火, 其中金属合金或金属氧化物来源形成喷射靶。该靶固定在喷射装置中的预定位置, 待涂覆的基底置于相对靶的位置。在常用 10^{-3} torr 的氧气和 Ar 气压力下, 在靶和基底间产生放电, Ar 或氧离子撞击靶, 发生反应喷射, 从而在基底上沉积成组合物膜。关于等离子体喷射的其他细节, 参见例如, 2002 年 8 月 2 日提交的共同未决的美国申请 10/211,640。

20 气体雾化包括加热物料粒子, 使其转化成熔融体。通过与分裂性的空气射流(即, 气流分成细滴)接触, 雾化这种熔融体。然后回收基本上分散并通常是椭圆形的玻璃粒子(例如, 珠粒)。珠粒尺寸的实例包括直径为约 5 微米~约 3 mm 的那些。熔融体-提取例如可按美国专利 5,605,870 (Strom-Olsen 等)所述的进行。使用激光束加热的无模玻璃形成技术 (Container-less glass forming techniques) 例如公开在美国专利 25 6,482,758 (Weber)中, 也可用于制造玻璃。

通常, 本发明制造出的玻璃-陶瓷, 和用于制造这种玻璃-陶瓷的一些玻璃和包括玻璃的陶瓷, 具有相互垂直的 x, y 和 z 尺寸, 其中 x, y 和 z 尺寸中的每一个为至少 10 微米。在一些实施方案中, 如果聚结, 30 x, y 和 z 尺寸至少 30 微米, 35 微米, 40 微米, 45 微米, 50 微米, 75

微米，100 微米，150 微米，200 微米，250 微米，500 微米，1000 微米，2000 微米，2500 微米，5 mm，或甚至至少 10 mm。取决于尺寸的数量级，通过目测或使用显微镜测定材料的 x，y 和 z 尺寸。所报道的 z 尺寸例如是球直径、涂层厚度或棱形的最小尺寸。

5

加入某些其他金属氧化物可以改变本发明制备的玻璃-陶瓷的性能和/或结晶结构或微结构，以及在陶瓷制造中原料和中间体的处理。例如，氧化物加入物如 CaO，Li₂O，MgO 和 Na₂O 可以改变玻璃的 T_g 和 T_x (其中 T_x 是结晶化温度)。尽管不希望限于理论，但是可以认为，这种加入物影响玻璃形成。此外，例如，这种氧化物加入物可以降低整个体系的熔融温度(即，驱动体系向低熔融共晶发展)，并易于形成玻璃。在多组分体系中(四元体系等)，基于复合共晶的组合物具有更好的玻璃形成能力。通过加入除了特别需要的氧化物之外的金属氧化物，也可影响液态熔融体的粘度和在其工作范围内的玻璃粘度。

10

15

通过加入各种材料，也可影响玻璃和包括玻璃以形成玻璃-陶瓷的陶瓷的结晶化。例如，某些金属，金属氧化物(例如，钛酸盐和锆酸盐)，和氟化物可用作成核剂，从而使晶体异质成核。此外，加入一些氧化物可以改变经再加热玻璃而失去光泽的亚稳相的性质。在另一个方面中，对于本发明制造的包括结晶 ZrO₂ 的玻璃-陶瓷而言，需要加入金属氧化物(例如，Y₂O₃，TiO₂，CeO₂，CaO 和 MgO)，公知的是它们可以稳定 ZrO₂ 的四方/立方形。

20

25

具体选择用于制造本发明的玻璃-陶瓷的金属氧化物来源和其他添加剂时，通常需要考虑例如所需的组成，微结构，结晶度，物理性能(例如，硬度或韧性)，不需要的杂质的存在，和用于制备陶瓷的特定方法的所需特征(包括设备，和在熔化和/或固化之前和/或熔化和/或固化过程中，原料的纯化)。

30

在一些例子中，优选加入有限量的选自：B₂O₃，Na₂O，P₂O₅，SiO₂，

5 TeO_2 , V_2O_5 , 和其组合的金属氧化物。来源(包括商业来源)包括氧化物本身, 复合氧化物, 单质(例如, Si)粉末, 矿石, 碳酸盐, 醋酸盐, 硝酸盐, 氯化物, 氢氧化物等。这些金属氧化物可被加入, 例如, 用于调节生成的玻璃-陶瓷的物理性能和/或提高处理。当使用时, 取决于例如所需性能, 通常总体上加入占玻璃-陶瓷的大于 0~20wt.% (在一些实施方案中, 总体上大于 0~5wt.%, 或甚至总体上大于 0~2wt.%)的这些金属氧化物。

10 可以使用各种方式测定材料的微结构或相组成(玻璃态/晶体)。例如可以使用光学显微镜法, 电子显微镜法, 差热分析(DTA)和 x-射线衍射(XRD)得到各种信息。

15 使用光学显微镜法, 无定形材料通常大部分是透明的, 因为没有光散射中心, 如晶界, 而结晶材料表现出结晶结构, 并且由于光散射作用是不透明的。

20 使用-100+120 筛目的筛子(即, 在 150-微米筛孔和 125-微米筛孔的筛子间收集的部分), 可以计算粒子(例如, 珠粒)等的无定形(或玻璃)产物百分比。按下面的方式进行测量。将单层粒子、珠粒等铺在载玻片上。使用光学显微镜观察粒子、珠粒等。使用光学显微镜目镜中的十字准线作为向导, 取决于光学透明度(即, 如果是透明的, 就是无定形), 将沿直线布置的粒子、珠粒等分成无定形或结晶。通常分类 500 个粒子、珠粒等, 尽管可以使用更少的粒子、珠粒等, 用无定形粒子、珠粒等的量除以总粒子、珠粒数, 得到无定形百分比。本发明方法的
25 实施方案中, 无定形(或玻璃)百分比至少为 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100%。

30 如果需要所有的粒子是无定形(或玻璃), 并且产率小于 100%, 那么可以从非无定形(或非玻璃)粒子中分离出无定形(或玻璃)粒子。例如可以使用任何常规技术进行这种分离, 包括基于密度或光学透明度进

行的分离。

5 使用 DTA, 如果材料相应的 DTA 曲线含有放热结晶行为(T_x), 那么将材料分类为无定形。如果在低于 T_x 的温度下, 同一曲线也含有吸热行为(T_g), 那么可以认为包括玻璃相。如果材料的 DTA 曲线不包括这些行为, 那么认为其含有晶相。

10 使用下述方法进行差热分析(DTA)。使用-140+170 筛目的筛子(即, 在 105-微米筛孔和 90-微米筛孔的筛子间收集的部分), (使用仪器, 如从 Netzsch Instruments, Selb, Germany 以商品名"NETZSCH STA 409 DTA/TGA"得到的仪器)进行 DTA 实验。将一定量每种过筛的样品(通常约 400 毫克(mg))置于 100 微升 Al_2O_3 样品固持器中。在静态空气中, 以 $10^\circ C/分钟$ 的速率将每种样品从室温(约 $25^\circ C$)加热到 $1100^\circ C$ 。

15 使用粉末 x-射线衍射, XRD, (使用 x-射线衍射仪, 如以商品名"PHILLIPS XRG 3100"从 Phillips, Mahwah, NJ 得到, 用铜 $K \alpha_1$ 射线, 1.54050 埃), 通过比较结晶材料 XRD 曲线中存在的峰与 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)数据库(由 International Center for Diffraction Data 公布)中提供的晶相 XRD 图案相比, 可以测定材料中存在的各相。此外, XRD 可用于定量地测定各相种类。存在宽扩散强度峰被认为是表征材料的无定形性质。存在宽峰和明确的峰
20 被认为是在玻璃基质内存在结晶物质的表征。

25 开始形成的玻璃或陶瓷(包括结晶化之前的玻璃)尺寸可以比所需要的大。如果玻璃是所需的几何形状和/或尺寸, 那么通常不需要降低尺寸。使用本领域中公知的压碎和/或粉碎技术, 包括辊碎, 钳碎, 铁锤研磨, 球磨, 喷射研磨, 撞碎等, 可以将玻璃或陶瓷转变成小片。在一些例子中, 需要两次或多次压碎步骤。例如, 在形成(固化)陶瓷后, 可以是比所需要的形式大。第一次压碎步骤包括压碎这些相对大质量
30 或"大块", 以形成小片。这些大块的压碎可以通过铁锤研磨机、撞碎机

或颚式粉碎机来完成。然后这些小片被压碎，以达到所需的粒子尺寸分布。为达到所需的粒子尺寸分布(有时也称作筛目尺寸或等级)，需要进行多次压碎步骤。通常优化压碎条件，以达到所需的粒子形状和粒子尺寸分布。如果不是所需尺寸的生成粒子过大，那么可以进行再压碎，或者如果过小，那么"回收"并用作再熔融的原料。

粒子的形状例如取决于陶瓷的组成和/或微结构，所用冷却器的几何形状和压碎陶瓷的方式(即所用的压碎技术)。通常，如果优选"块状"形状，那么较大的能量可用于得到这种形状。相反，如果优选"尖锐"形状，那么较小的能量可用于得到这种形状。也可以改变压碎技术来得到不同的所需形状。对于一些粒子而言，通常需要平均纵横比为1:1~5:1，在一些实施方案中，为1.25:1~3:1，或甚至1.5:1~2.5:1。

本发明也包括例如直接形成所需表状的物品。例如，通过将熔融体倒入模具中或使其成型，可以形成(包括铸型)所需的物品。参见，例如，2003年2月5日提交的美国申请10/358,772中所述的成形技术。

本发明实施方案制造的玻璃和玻璃-陶瓷没有尺寸限制。这可通过在高于玻璃态转变温度的温度下进行的聚结步骤来进行。聚结步骤的本质是从两种或多种小粒子形成大尺寸块。例如，玻璃在明显的结晶化(T_x)之前发生玻璃态转变(T_g)，这可由在低温下存在吸热(T_g)而不是放热(T_x)来证实。例如，例如可通过将包括玻璃的粒子和/或纤维等加热至高于 T_g ，使得粒子等聚结成形，从而也可得到陶瓷(括结晶化之前的玻璃)。聚结所用的温度和压力例如取决于玻璃的组成和生成材料的所需密度。温度应大于玻璃态转变温度。在某些实施方案中，在约700°C~约1100°C(在一些实施方案中，725°C~850°C)范围内的至少一个温度下进行加热。通常，在聚结过程中，玻璃处于压力下(例如，大于0~1 GPa或更大)，从而有助于玻璃聚结。在一个实施方案中，粒子等被置于模具中，并在高于玻璃态转变的温度下进行热压，此时玻璃的粘性流导致聚结成相对较大的部分。常见聚结技术的实例包括热压，热等静压，

热挤压, 热铸型等(例如, 烧结, 等离子体辅助烧结)。例如, 包括玻璃的粒子(例如, 通过压碎得到)(包括珠粒和微球), 纤维等可形成较大的粒子尺寸。聚结也可以得到具有所需形式的块。在一些实施方案中, 在进一步加热处理之前, 需要冷却生成的聚结块。如果需要, 热处理后, 聚结块被压碎成更小的粒子尺寸或具有所需的粒度分布。

通常, 可以任何方式进行热处理, 包括热处理玻璃以提供玻璃-陶瓷领域中公知的那些。例如, 使用电阻、感应或气体加热炉可以批量地进行热处理。可选择地, 例如, 使用旋转炉、流化床炉或摆式炉, 可以连续地进行热处理(或其部分)。在旋转炉或摆式炉的情况下, 通常在高温下, 将材料直接加到炉中。在流化床炉的情况下, 待热处理的玻璃通常悬浮在气体中(例如, 空气, 惰性或还原性气体)。高温下的时间为几秒(在一些实施方案中, 甚至小于 5 秒)至几分钟至几小时。温度通常从玻璃的 T_x 到 1600°C , 更通常 $800^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$, 在一些实施方案中, $1200^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。本发明也包括在多个步骤中进行一些热处理(例如, 成核中一次, 晶体生长中另一次; 其中在晶体生长步骤中通常也发生致密化)。当进行多步骤热处理时, 通常需要控制成核速率和/或晶体生成速率。通常, 在大部分陶瓷处理操作中, 需要得到最大的致密化, 不需要有明显的晶体生长。尽管不限于理论, 但陶瓷领域中通常认为, 较大的晶体尺寸会降低机械性能, 而精细的平均微晶尺寸会提高机械性能(例如, 高强度和高硬度)。特别地, 极需要形成密度至少为理论密度的 90, 95, 97, 98, 99, 或甚至 100% 的陶瓷, 其中平均晶体尺寸小于 0.15 微米, 或甚至小于 0.1 微米。

在本发明的一些实施方案中, 在热处理之前, 可以使玻璃或包括玻璃的陶瓷退火。在这种情况下, 退火通常在小于玻璃 T_x 的温度下进行几秒到几小时或甚至几天。通常, 退火小于 3 小时, 或甚至小于 1 小时。可选择地, 退火也可以在除空气之外的气氛中进行。此外, 热处理的不同阶段(即, 成核步骤和晶体生长步骤)可以在不同的气氛中进行。可以认为, 玻璃的 T_g 和 T_x , 及 T_x-T_g 可以随热处理过程中所用的

气氛而变化。

5 本领域所属技术人员使用本领域公知的技术，从玻璃的时间-温度-转变(TTT)研究中，可以决定适合的条件。本领域技术人员在阅读了本发明的公开内容之后，应该能够提供用于制造本发明玻璃-陶瓷的玻璃 TTT 曲线，决定适当的成核和/或晶体生长条件，以提供本发明的玻璃-陶瓷。

10 例如通过将材料直接加到高温下的炉子中可以进行热处理。可选择地，例如，材料可以加到更低温度(例如，室温)下的炉子中，然后以预定的加热速率加热至所需温度。本发明包括在除空气之外的气氛中进行热处理。在一些情况下，可以需要在还原性气氛中进行热处理。此外，例如，需要在气体压力下进行热处理，例如，在热等静压，或在气体压力炉中。尽管不希望限于理论，但是可以认为，各种气氛可能影响玻璃和玻璃-陶瓷中一些组分的氧化态。这种氧化态的变化引起
15 玻璃和玻璃-陶瓷的颜色变化。此外，气氛也可影响到成核和结晶化步骤(例如，气氛可能影响玻璃中一些物质的原子迁移率)。

20 本发明也包括进行另外的热处理以进一步改进材料所需的性能。例如，可以进行热等静压(例如，在约 800°C~约 1400°C 的温度下)，以除去残余的孔，从而提高材料的密度。本发明包括使生成的物品或热处理的物品转化(例如，压碎)，以提供本发明制造的粒子(例如，研磨粒子)。

25 通常，玻璃-陶瓷比形成它们的玻璃更强。因此，可以调节材料的强度，例如，通过调节玻璃转化成结晶陶瓷相的程度。可选择地，或此外，例如产生的成核位置的数量也可影响材料的强度，强度又可影响成核位置的数量和晶相的尺寸。关于形成玻璃-陶瓷的其他细节，参见例如 Glass-Ceramics, P. W. McMillan, Academic Press, Inc., 第二
30 版, 1979。

与多种其他类型的陶瓷处理相比(例如,将煅烧的材料烧结成致密烧结的陶瓷材料),在玻璃结晶化过程中收缩相对较小(通常,小于30vol.%;在一些实施方案中,小于20%,10%,5%,或甚至小于3vol.%),从而形成玻璃-陶瓷。收缩的实际量取决于例如玻璃组成,热处理时间,5 热处理温度,热处理压力,结晶的玻璃的密度,形成的晶相的相对量和结晶化程度。可以使用本领域中公知的常规技术(包括热膨胀测量法,Archimedes方法),或测量热处理之前和之后的材料尺寸,来测量收缩量。在一些情况下,在热处理过程中会产生一些挥发性物质。

10

在一些实施方案中,相对低收缩特性特别有利。例如,在玻璃相时形成的物品可以具有所需形状和尺寸(即,近网络形状),然后进行热处理,从而至少部分结晶化玻璃。因此,可以使结晶化的材料的制造和加工方面的成本有明显的降低。

15

在一些实施方案中,玻璃具有x,y,z方向,每一方向的长度至少1cm(在一些实施方案中,至少5cm,或甚至至少10cm),其中玻璃具有一定体积,其中生成的玻璃-陶瓷具有x,y,z方向,每一方向长度至少1cm(在一些实施方案中,至少5cm,或甚至至少10cm),其中20 玻璃-陶瓷其体积至少70(在一些实施方案中,至少75,80,85,90,95,96,或甚至至少97)%是玻璃体积。

本发明制造的玻璃-陶瓷中存在的晶相实例包括:氧化铝(例如, α 和过渡态氧化铝),REO(例如, La_2O_3), Y_2O_3 , MgO ,一种或多种其他25 金属氧化物,如 BaO , CaO , Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , Li_2O , MnO , NiO , Na_2O , P_2O_5 , Sc_2O_3 , SiO_2 , SrO , TeO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , HfO_2 , ZrO_2 (例如,立方 ZrO_2 和四方 ZrO_2),及"复合金属氧化物"(包括复合 Al_2O_3 -金属氧化物(例如,复合 Al_2O_3 -REO(例如, ReAlO_3 (例如, GdAlO_3 , LaAlO_3), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ (例如, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$),和 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (例如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)),和复合 Al_2O_3 - Y_2O_3 (例如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)),复合 ZrO_2 -REO(例30

如, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)), 复合 $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, 复合 $\text{ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, 复合 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, 复合 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, 和其组合。通常, 本发明的陶瓷不含共晶微结构特征。

5 本发明也包括用其他阳离子取代复合 Al_2O_3 金属氧化物(例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-REO}$ 和/或复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (例如, 具有石榴石晶体结构的铝酸钇))中的部分铝阳离子。例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 中的部分 Al 阳离子可以被选自如下元素的至少一种阳离子所取代: Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si, Co, 和其组合。例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 中的部分 Y 阳离子可以
10 被选自如下元素的至少一种阳离子所取代: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Th, Tm, Yb, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, 和其组合。此外, 例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-REO}$ 中的部分稀土阳离子可以被选自如下元素的至少一种阳离子所取代: Y, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, 和其组合。上述阳离子的
15 取代可能影响陶瓷的性能(例如硬度, 韧性, 强度, 导热性等)。

通过热处理无定形材料以提供本发明实施方案的玻璃-陶瓷而形成的晶体, 可以具有针状等轴, 柱状或扁平状特征。

20 尽管玻璃或玻璃-陶瓷可以是大块材料的形式, 但是本发明也提供包括本发明制造的玻璃和/或玻璃-陶瓷的复合体。这种复合体可以包括例如分散在本发明的玻璃-陶瓷中的相或纤维(连续或不连续)或粒子(包括须状物) (例如, 金属氧化物粒子, 硼化物粒子, 碳化物粒子, 氮化物粒子, 金刚石粒子, 金属粒子, 玻璃粒子, 和其组合), 或层状复合
25 体结构(例如, 用于制造玻璃-陶瓷和/或不同组成的玻璃-陶瓷层的从玻璃-陶瓷到玻璃的梯度)。

用于制造玻璃-陶瓷的某些玻璃例如其 T_g 约 700°C ~约 850°C , 或甚至更高温度。

30

5 在一些实施方案中，按玻璃或玻璃-陶瓷总重计，本发明的玻璃或玻璃-陶瓷不包括(在一些实施方案中，基本上不包括)35.73(在一些实施方案中，约 35 或 36；在一些实施方案中，为 35~36, 34~36, 或 34~37)wt.% 的 Al_2O_3 , 42.17(在一些实施方案中，约 42；在一些实施方案中，为 42~43 或 41~43)wt.% 的 Y_2O_3 (在一些实施方案中， Y_2O_3 和/或(总体上包括)REO), 17.1(在一些实施方案中，约 17；在一些实施方案中，为 17~18 或 16~18)wt.% 的 ZrO_2 (在一些实施方案中， ZrO_2 和/或(总体上包括) HfO_2), 和 5(在一些实施方案中，约 5；在一些实施方案中，为 4~6)wt.% 的 Nb_2O_5 和/或(总体上包括) Ta_2O_5 。

10

15 在本发明的玻璃和玻璃-陶瓷的一些实施方案中，如果玻璃或玻璃-陶瓷包括 Al_2O_3 (在一些实施方案中，35.73wt.% 的 Al_2O_3 ；在一些实施方案中，约 35 或 36wt.% 的 Al_2O_3 ；在一些实施方案中，为 35~36, 34~36, 或 34~37wt.% 的 Al_2O_3), Y_2O_3 (在一些实施方案中， Y_2O_3 和/或(总体上包括)REO)(在一些实施方案中，42.17wt.% 的 Y_2O_3 (在一些实施方案中， Y_2O_3 和/或(总体上包括)REO)；在一些实施方案中，约 42wt.% 的 La_2O_3 (在一些实施方案中， Y_2O_3 和/或(总体上包括)REO)；在一些实施方案中，为 42~43 或 41~43)wt.% 的 La_2O_3 (在一些实施方案中， Y_2O_3 和/或(总体上包括)REO), 和 ZrO_2 (在一些实施方案中， ZrO_2 和/或(总体上包括) HfO_2)(在一些实施方案中，17.1wt.% 的 ZrO_2 (在一些实施方案中， ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种)；在一些实施方案中，约 17wt.% 的 ZrO_2 (在一些实施方案中， ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种)；在一些实施方案中，为 17~18 或 16~18)wt.% 的 ZrO_2 (在一些实施方案中， ZrO_2 或 HfO_2 中的至少一种)，那么按玻璃或玻璃-陶瓷总重计，玻璃或玻璃-陶瓷分别包
20 括小于或大于 5(在一些实施方案中，不约为 5，小于 5，或大于 5；在一些实施方案中，不大于 4, 3, 2, 或 1 或至少 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 或甚至至少 80)wt.% 的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种。

25
30

通常和优选地，本发明的玻璃-陶瓷和用于制造这种玻璃-陶瓷的玻

璃的(真实)密度(有时称作比重),通常为理论密度的至少 70%。更优选地,本发明的玻璃-陶瓷和用于制造这种玻璃-陶瓷的玻璃的(真实)密度为理论密度的至少 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5%, 或甚至 100%。本发明的研磨粒子其密度为理论密度的至少 85%, 90%, 92%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5%, 或甚至 100%。

使用本发明的玻璃-陶瓷可以制造各种物品,例如,填料,增强材料,和/或基质材料。例如,本发明的玻璃-陶瓷可以是适于用作复合体(例如,陶瓷,金属,或聚合物(热固性或热塑性))中增强材料的粒子和/或纤维形式。粒子和/或纤维例如可以提高基质材料的模数、耐热性、耐磨性和/或强度。尽管用于制造复合体的粒子和/或纤维的尺寸、形状和量例如取决于特定的基质材料和复合体的用途,但是增强粒子的尺寸通常约 0.1~1500 微米,更通常 1~500 微米,优选 2~100 微米。聚合物应用中的粒子量通常约 0.5%~约 75wt.%,更通常约 1~约 50wt.%。热固性聚合物的实例包括:酚醛树脂,三聚氰胺,脲醛树脂,丙烯酸酯,环氧树脂,氨基甲酸酯聚合物等。热塑性聚合物的实例包括:尼龙,聚乙烯,聚丙烯,聚氨酯,聚酯,聚酰胺等。

用于增强的聚合材料的例子(即,分散在聚合物中的本发明的增强粒子)包括例如水泥、家具、地板、路面、木材、木材状材料,陶瓷等用的保护涂层,及抗滑涂层和注射成型的塑料元件和组件。

此外,例如,本发明的玻璃-陶瓷可用作基质材料。例如,本发明的玻璃-陶瓷可用作陶瓷材料等(如金刚石,立方-BN, Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , 和 SiC)的粘合剂。包括这种材料的有用物品的实例包括复合体基底涂层,切割工具插入物研磨凝集块,和粘合的研磨物品,如瓷质轮。本发明的玻璃-陶瓷可用作粘合剂,例如,用于提高复合体物品的模数,耐热性,耐磨性和/或强度。

30

通常使用本领域技术人员公知的制造方法来制造本发明的光波导。例如，通过在低折射率包层上沉积掺杂的玻璃层，然后光刻出线，从而制造通道波导(参见图 2)。通常在沉积低折射率上部包层后进行光刻。脊形波导(参见图 3)与通道波导相似，除了掺杂的玻璃层未被完全蚀刻。通过将一条低折射率包层置于掺杂的玻璃的平面层上，来制造带状负载波导(参见图 4)。通过使掺杂的玻璃不扩散进低折射率基底，来制造扩散波导(参见图 5)。可以通过本领域公知的方法(如溅射)将掺杂的玻璃沉积在低折射率层或包层上，然后光刻出线或脊。可选择地，可以通过本领域公知的方法(如溅射)将掺杂的玻璃沉积在低折射率层或包层上，然后用低折射率层覆盖掺杂的玻璃层(参见图 6)。可以使用公知的方法(如"Rare earth doped fiber lasers and amplifiers", Ed., M. J. F. Digonnet, 1993, Marcel Dekker, Inc.以及美国专利 6,484,539 B1 (Nordine 等)和 6,490,081 B1 (Feillens 等)中所报道的)来制造玻璃纤维，其中使用所述掺杂的玻璃作为纤维的芯。

某些本发明的玻璃-陶瓷粒子特别适于用作研磨粒子。研磨粒子可以加到研磨物品中，或以松散形式使用。本发明的研磨粒子通常包括结晶陶瓷(例如，至少 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 或甚至 100vol.%的结晶陶瓷)。在另一个方面中，本发明提供粒度尺寸分布从细到粗的大量粒子，其中至少部分粒子是本发明的研磨粒子。在另一个方面中，本发明实施方案的研磨粒子通常包括(例如，至少 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 或甚至 100vol.%)的本发明的玻璃-陶瓷。

在使用之前，通常将研磨粒子按给定粒子尺寸分布来分级。这种分布通常粒子尺寸从粗粒子到细粒子。在研磨领域中，这种范围有时称作"粗"，"对照(control)"和"细"部分。根据工业可接受的分级标准分级的研磨粒子被分在每一数值范围内的粒度分布标称等级内。这种工业可接受的分级标准(即，指定标称等级)包括 American National Standards Institute, Inc. (ANSI)标准, Federation of European Producers of

Abrasive Products (FEPA)标准, 和 Japanese Industrial Standard (JIS)标准。在一个方面中, 本发明提供具有指定标称等级的大量研磨粒子, 其中至少部分研磨粒子是本发明的研磨粒子。在一些实施方案中, 按大量研磨粒子的总重计, 至少 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100wt.%的大量研磨粒子是本发明的研磨粒子。

在另一个方面中, 本发明提供一种研磨物品(例如, 粘合的研磨物品, 非织物研磨物品, 或涂覆的研磨物品), 其包括粘合剂和大量研磨粒子, 其中至少部分研磨粒子是本发明的研磨粒子。

在一些实施方案中, 本发明提供一种制造研磨粒子的方法, 该方法包括热处理玻璃粒子, 使至少部分玻璃转化成玻璃-陶瓷并提供研磨粒子。在一些实施方案中, 该方法还包括对研磨粒子进行分级, 以提供具有指定标称等级的大量粒子。在一些实施方案中, 该方法还包括将研磨粒子加到研磨物品中。

研磨物品包括粘合剂和研磨粒子, 其中至少部分研磨粒子是本发明的研磨粒子。示例性研磨产品包括涂覆的研磨物品, 粘合的研磨物品(例如, 车轮), 非织物研磨物品和研磨刷。涂覆的研磨物品通常包括具有第一和第二相对主表面的衬底, 其中粘合剂和大量研磨粒子在第一主表面的至少一部分上形成研磨层。

在一些实施方案中, 按研磨物品中研磨粒子的总重计, 研磨物品中至少 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 或甚至 100wt.%的研磨粒子是本发明的研磨粒子。

关于包括至少 Al_2O_3 , REO, 和 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 中的至少一种的陶瓷(包括其制备和使用方法)的实施方案其他细节, 公开在例如与本申请同日提交的美国申请 10/666615 中。关于包括(a) Al_2O_3 , (b) REO, 或(c)

ZrO₂ 或 HfO₂ 中的至少一种中的至少两种和 Nb₂O₅ 或 Ta₂O₅ 中的至少一种的陶瓷(包括其制备和使用方法)的实施方案其他细节, 公开在例如与本申请同日提交的美国申请 10/666212 中。

5 在下面的非限制性实施例中进一步阐明了本发明的优点和实施方案, 但是在这些实施例中引述的特定材料和其量及其他条件和细节不应该被解释成是对本发明的限制。除非另有所指, 所有的份数和百分比都是按重量计的。除非另有所指, 所有实施例都不含有明显量的 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, As₂O₃ 和 V₂O₅。

10

实施例 1-14

向聚乙烯瓶中加入 100 克下表 1 所列的成份。所用原料的来源列于表 2 中。Er₂O₃ 的来源是 Er(NO₃)₃ · 5H₂O, 用量考虑了氧化物产量为约 43wt.%。

15

表 1

实施例	wt.% Y ₂ O ₃	wt.% Al ₂ O ₃	wt.% ZrO ₂	wt.% Nb ₂ O ₅	wt.% Ta ₂ O ₅	wt.% Er ₂ O ₃	玻 璃 产 率 Vol.%
1	15.68	8.9		73.83		1.58	>95
2	39.26	5.94		53.27		1.52	>95
3	15.07	46.5		36.96		1.46	>95
4	10.53	5.98			82.48	0.99	>95
5	29.05	4.4			65.53	1	>95
6	12.12	37.42			49.44	1	>95
7	49.38		14.47		35.15	1	>60
8	55.24		12.18	31.58		1	>70
9		34.24	27.58	37.18		1	>95
10		9.87	11.92	77.19		1	>75
11		8.22	26.49	64.28		1	>85
12		27.41	22.08	49.49		1	>90
13		6.50	7.86	84.59		1	>50
14		5.74	18.52	74.72		1	>75

表 2

原料	来源
氧化铝(Al_2O_3)粉末	从 Condea Vista, Tucson, AZ 以商品名 "APA-0.5" 得到
硝酸铒五水合物($\text{ErNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	从 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI 得到
氧化钇(Y_2O_3)粉末	从 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA 得到
氧化钽(Ta_2O_5)粉末	从 Aldrich Chemical 得到
氧化铌(Nb_2O_5)粉末	从 Aldrich Chemical 得到
氧化锆(ZrO_2)粉末	以商品名 "DK-1" 从 Zirconia Sales, Inc. Marietta, GA 得到

对于每个实施例, 将约 400 克氧化锆研磨介质(从 Tosoh Ceramics, Division of Bound Brook, NJ 以商品名 "YTZ" 得到)及 100 ml 蒸馏和去离子水加到瓶中。以 120 rpm 的速度研磨混合物 24 小时。研磨后, 除去研磨介质, 将浆料倒在玻璃("PYREX")盘上, 使用加热枪进行干燥。在火焰中熔融之前, 在空气中, 在电加热炉内(以商品名 "Model KKSK-666-3100" 从 Keith Furnaces of Pico Rivera, CA 得到), 在 1300°C 下煅烧干燥的粒子 1 小时。用研钵和杵研磨后, 将部分煅烧的粒子加到氢/氧喷火器火焰中。氢喷火器是 Bethlehem 长火炉(PM2D Model B, 从 Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PA. 得到), 用于熔融多相粒子, 从而得到熔融的玻璃珠粒。在内环中, 氢流速是 8 公升/分钟(SLPM), 氧流速是 3 SLPM。在外环中, 氢流速是 23 公升/分钟(SLPM), 氧流速是 9.8 SLPM。将干燥和分级后的粒子直接加到氢喷火器火焰中, 在那里熔融, 并输送至倾斜的不锈钢表面上(约 20 英寸宽, 倾斜角度 45 度), 用冷水循环流动(约 8 l/min.)。

将生成的熔融和淬火粒子收集在盘子中, 并在 110°C 下干燥。粒子是球形, 尺寸为几十微米至 250 微米。

使用-100+120 筛目的筛子(即, 在 150-微米筛孔和 125-微米筛孔的筛子间收集的部分), 计算生成的火焰形成珠粒的无定形百分比。按下

面的方式进行测量。将单层珠粒铺在载玻片上。使用光学显微镜观察珠粒。使用光学显微镜目镜中的十字准线作为向导，取决于光学透明度(即，如果是透明的，就是无定形)，将沿直线布置并与十字准线水平的珠粒分成无定形或结晶。总共计算 500 个珠粒，用无定形珠粒的量除以总珠粒数，得到无定形百分比。实施例 1-14 的火焰形成珠粒的无定形产率记录在上面的表 1 中。

实施例 15 和 16

在炉子中(电加热炉(以商品名"Model KKSK-666-3100"从 Keith Furnaces of Pico Rivera, CA 得到))热处理实施例 1 和 4 的部分珠粒，分别提供实施例 15 和 16。以约 10°C/min 的速率将珠粒从室温(约 25°C)加热到约 1300°C，然后在 1300°C 下保持约 1 小时。接下来，通过关闭炉子将珠粒冷却回到室温。

图 8 和 9 分别是在 15,000X 和 20,000X 下热处理的实施例 1 和 4 材料抛光部分的扫描电子显微镜(SEM)数码相片，表明材料的结晶性质。使用常规制作和抛光技术制备抛光部分。使用抛光仪(从 Buehler of Lake Bluff, IL 以商品名"ECOMET 3 TYPE POLISHER-GRINDER"得到)进行抛光。用带有 125-微米金刚石的金刚石轮使样品抛光约 3 分钟，然后用 45, 30, 15, 9, 和 3 微米的金刚石浆料使样品抛光 3 分钟。用一薄层金-钼层涂覆抛光的样品，使用 JEOL SEM (Model JSM 840A)观察。

很显然，本领域所属技术人员在不脱离本发明的范围和精神内可以对本发明作出各种修改和变化，还应该理解，本发明不应被不适当地限制在所述的实施方案内。

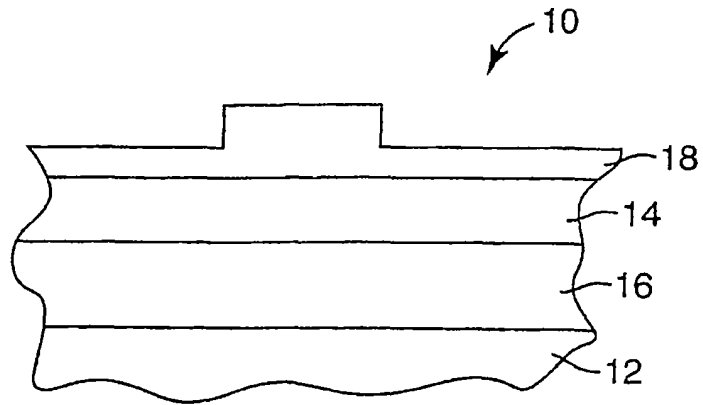


图1

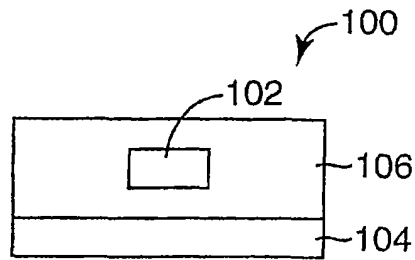


图2

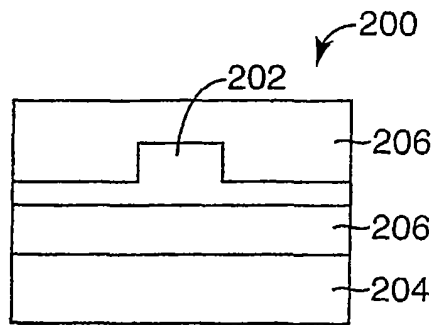


图3

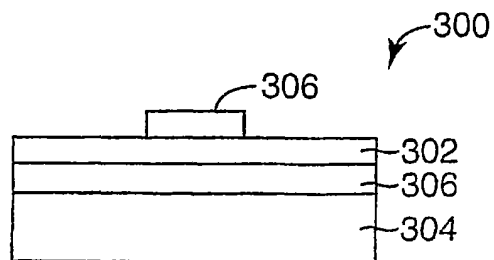


图4

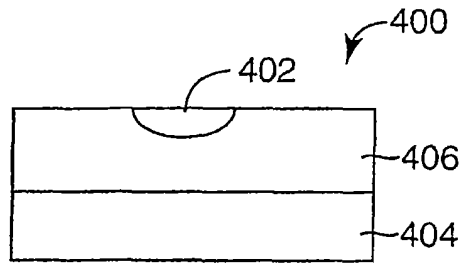


图5

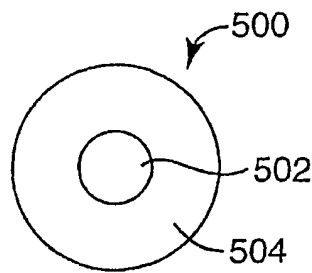


图6

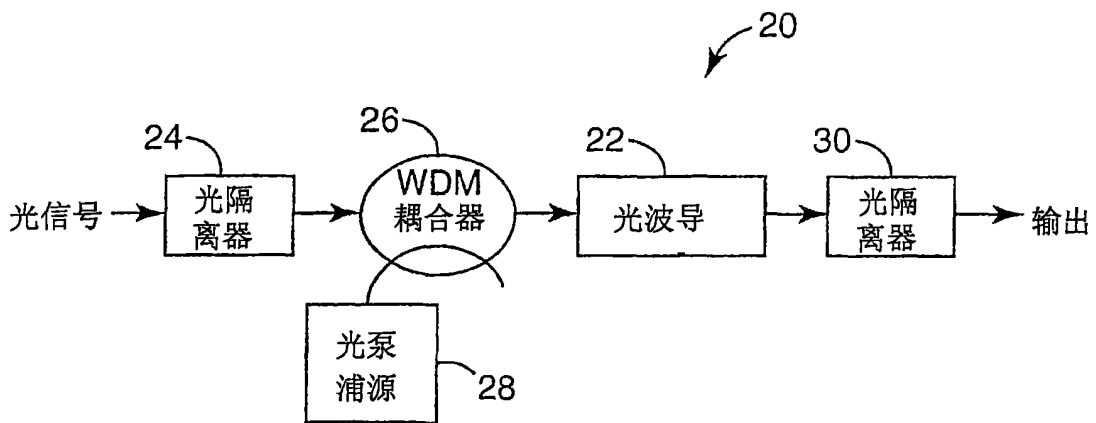


图7

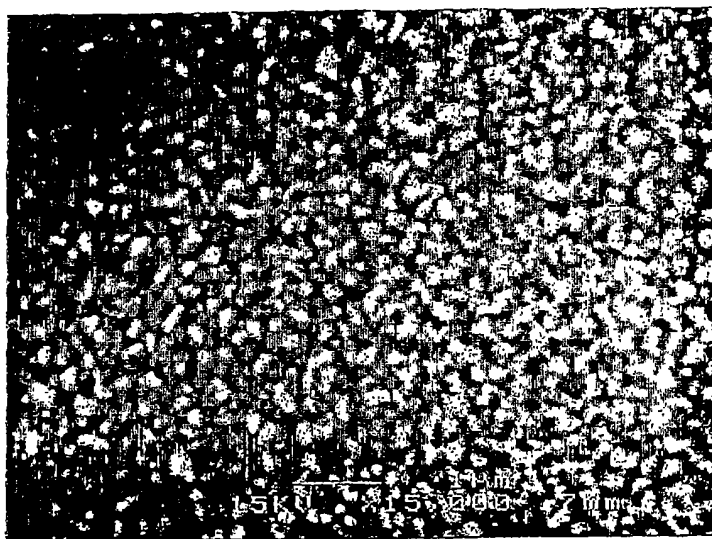


图8

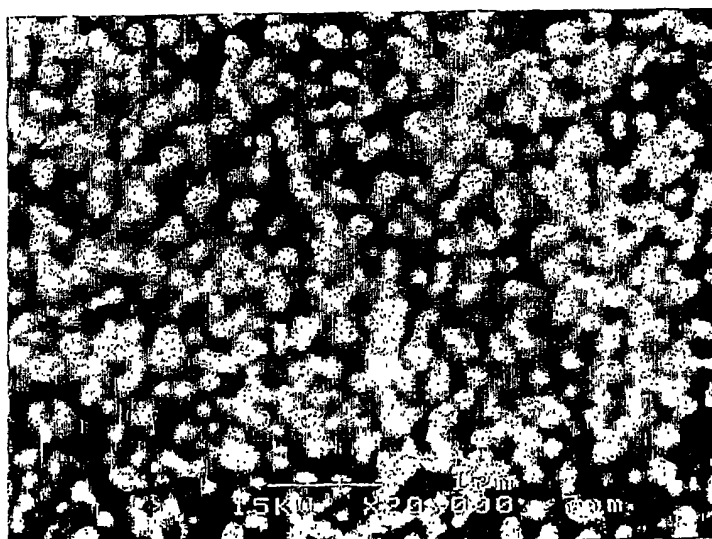


图9