



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I441793 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 21 日

---

(21)申請案號：098116630 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 19 日  
(51)Int. Cl. : C04B35/48 (2006.01) C03B17/06 (2006.01)  
(30)優先權：2008/05/20 美國 61/128,233  
(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)  
美國  
(72)發明人：亞迪哥 威廉比特 ADDIEGO, WILLIAM PETER (US)；貝耐特 米歇耳 BENNETT,  
MICHAEL J. (US)  
(74)代理人：李世章；蔡坤財  
(56)參考文獻：  
TW 200535114 WO 2006/108945A1  
審查人員：黃鐘輝  
申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 24 頁

---

## (54)名稱

低應變率之改良鋁石材料及製品

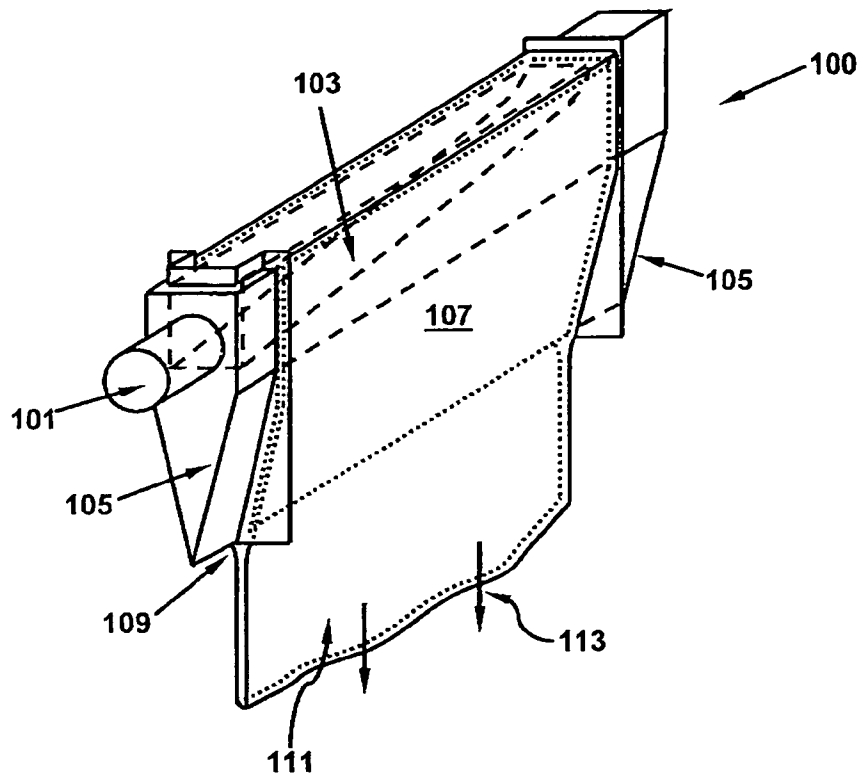
LOW-STRAIN-RATE MODIFIED ZIRCON MATERIAL AND ARTICLES

## (57)摘要

本發明是關於包括  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  改良鋁石為主的耐火性材料，其密度在特定實施例高於  $4.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，以及製造這種鋁石材料的方法。處理過程牽涉到在製造生胚時，使用具有顆粒尺寸分佈曲線的鋁石顆粒。材料顯示了在潛變率上改善的效能。本發明對於製造以鋁石為主的等靜壓管特別有用，該等靜壓管用於玻璃片材料的融合向下抽拉形成處理。

A modified zircon-based refractory material comprising  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  having a density in certain embodiments higher than  $4.00\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , and method of making such zircon materials. The process involves the use of zircon particles having a multi-modal particle distribution curve in making the green body. The material exhibits an improved performance in creep rate. The invention is particularly useful for making zircon-based isopipes for fusion down-draw forming of glass sheet materials.

圖 1



- 100 . . . 融合向下抽  
拉處理裝置
- 101 . . . 供應管
- 103 . . . 收集槽
- 105 . . . 等靜壓管
- 107 . . . 向下流動玻  
璃薄片
- 109 . . . 根部
- 111 . . . 單一玻璃片
- 113 . . . 箭頭

公告本

## 發明摘要

102年3月27日修正  
劃線(本)

※ 申請案號：98116630

※ 申請日：2009 年 05 月 19 日

※IPC 分類：

C04B 35/48 (2006.01)

C03B 17/06 (2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

低應變率之改良鋯石材料及製品

LOW-STRAIN-RATE MODIFIED ZIRCON MATERIAL AND ARTICLES

## 【中文】

本發明是關於包括  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  改良鋯石爲主的耐火性材料，其密度在特定實施例高於  $4.00\text{g/cm}^3$ ，以及製造這種鋯石材料的方法。處理過程牽涉到在製造生胚時，使用具有顆粒尺寸分佈曲線的鋯石顆粒。材料顯示了在潛變率上改善的效能。本發明對於製造以鋯石爲主的等靜壓管特別有用，該等靜壓管用於玻璃片材料的融合向下抽拉形成處理。

## 【英文】

A modified zircon-based refractory material comprising  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  having a density in certain embodiments higher than  $4.00\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , and method of making such zircon materials. The process involves the use of zircon particles having a multi-modal particle distribution curve in making the green body. The material exhibits an improved performance in creep rate. The invention is particularly useful for making zircon-based isopipes for fusion down-draw forming of glass sheet materials.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 融合向下抽拉處理裝置
- 101 供應管
- 103 收集槽
- 105 等靜壓管
- 107 向下流動玻璃薄片
- 109 根部
- 111 單一玻璃片
- 113 箭頭

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

102年3月27日修正  
對總頁(本)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

低應變率之改良鋯石材料及製品

LOW-STRAIN-RATE MODIFIED ZIRCON MATERIAL AND ARTICLES

## 【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本發明主張 2008 年 5 月 20 日提出申請，發明名稱爲「低應變率之改良鋯石材料及製品 (LOW-STRAIN-RATE MODIFIED ZIRCON MATERIAL AND ARTICLES)」之美國專利臨時申請案第 61/128233 號爲優先權。本發明係基於該臨時申請案全文，且將該臨時申請案的全文以引用的方式併入本發明內容中。

## 【技術領域】

【0002】 本發明係關於主要爲改良鋯石( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ )耐火性材料，含該材料之物品，以及製造方法。特別是，本發明關於由  $TiO_2$  及/或  $Y_2O_3$  改良之燒結耐火性材料，由該材料製造出物品例如等靜壓管，以及製造該材料以及物品之燒結方法。本發明有用於製造熔融玻璃高溫爐，成形玻璃裝置之等靜壓管以使用於製造平板玻璃片融合向下抽拉處理過程中的耐火性材料。

## 【先前技術】

【0003】 融合處理是用來製造玻璃薄片的基本技術之一，其所產生的玻璃薄片跟別的處理，例如浮式和細縫抽拉處理所產生的玻璃薄片比較起來，具有優越的平坦性和平滑性。因此，人們發現使用融合處理來產生發光顯示器，例如液晶顯示器(LCD)之製造中所使用的玻璃基板是有利的。

【0004】 融合處理，特別是溢流下拉融合處理，包含供應管件用來提供熔融玻璃給由耐火物體所形成稱為等靜壓管(isopipe)的收集槽。在溢流下拉融合處理期間，熔融玻璃從供應管件傳送到此槽，然後溢流過槽的頂端兩側，形成向下流動的兩個玻璃薄片，然後沿著等靜壓管的外表面向內流動。這兩個薄片在等靜壓管的底部或根部會合，融合在一起形成單一薄片。然後將此單一薄片匯入抽拉儀器中，此抽拉儀器可以透過從根部拉離薄片的速率來控制薄片的厚度。此抽拉儀器剛好放置在根部的下游，使得單一薄片在接觸儀器之前就已經冷卻而且變得堅硬。

【0005】 最終玻璃薄片的外表面在此處理的任何部分期間都不會接觸到等靜壓管外表面的任何部分。相反的，這些表面只經歷到周圍的大氣。形成最終薄片之兩個半張薄片的內表面會接觸到等靜壓管，但是那些內表面在等靜壓管根部熔融在一起，因此埋藏在最終薄片的物體中。以這種方式來達到最終薄片外表面的優越特性。

【0006】 在玻璃形成處理期間，等靜壓管的尺寸穩定度會影響到製造處理整體的成功與否，以及所製造出來之玻璃薄片的特性。在溢流下拉融合處理中，等靜壓管會遭受大約 1000℃

的溫度。在曝露到這些溫度的同時，等靜壓管還必須支撐它自己的重量，包含在等靜壓管內，和溢流在它側邊之熔融玻璃的重量，以及至少一些透過被抽拉的熔融玻璃傳回到等靜壓管的張力。

【0007】 商業和市場的因素要求發光顯示器的尺寸持續增加，連帶的也要增加玻璃薄片的尺寸。玻璃片需要較寬尺寸，等靜壓管要求為較寬尺寸。

【0008】 等靜壓管傳統上是由耐火性材料之等壓壓製塊製成(因而命名為等靜壓管)。尤其是在融合處理過程可使用等壓壓製的鋯石耐火性材料來形成等靜壓管。傳統的鋯石耐火性材料是以鋯石為主( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ，或  $\text{ZrSO}_4$ )。即使是這麼高效能的材料，等靜壓管也會在運作期間經過一段時間而潛變，造成尺寸的改變而限制其使用壽命。尤其是等靜壓管顯示的下垂，使得等靜壓管未支撐長度的中段掉到外部支撐端點的高度以下。

【0009】 因此，有需要解決傳統等靜壓管和製造玻璃薄片方法中尺寸穩定度，和其他缺點。本發明的組成份和方法可以滿足這些需求和其他需求。

### 【發明內容】

【0010】 這裡說明了本項發明數個特性項目。應該要瞭解的是這些特性項目可以或不可以互相重疊。因此，一個特性的一部分可能是在另一項特性的範圍內，反之亦然。

【0011】 每一項特性都以數個實施例來說明，而且也可包括

一個或多個實施例。應該要瞭解的是，實施例可以或不可以互相重疊。因此，某個實施例的一部分可能是在另一個實施例或特定幾個實施例的領域內，反之亦然。

**【0012】** 本發明是關於製造低潛變率燒結鋁石耐火性材料的方法，該方法包括以下的步驟：

(i)提供混合有至少 0.1 重量%的  $\text{TiO}_2$  和至多 10 重量%的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的多個鋁石顆粒；

(ii)均壓顆粒以形成生胚；和

(iii)以至少  $1500^\circ\text{C}$  的溫度燒結生胚，以得到密實，燒結的鋁石材料，其中：

(a)在步驟(i)提供的鋁石顆粒有多模態顆粒尺寸分佈曲線。

**【0013】** 在本發明第一態樣的特定實施例中，在步驟(i)中所提供鋁石顆粒包含  $\text{TiO}_2$  數量至少 0.2 重量%，在特定實施中至少 0.3 重量%，在特定其他實施中至少 0.4 重量%，在特定實施中至少 0.6 重量%，在特定實施中至少 0.8 重量%，在特定實施中至少 1.0 重量%。

**【0014】** 在本發明第一態樣的特定實施例中，鋁石顆粒包含  $\text{Y}_2\text{O}_3$  數量最多 8 重量%，在特定實施例中最多 6 重量%，在特定實施例中最多 4 重量%，在特定實施例中最多 2 重量%，在特定實施例中最多 0.5 重量%。

**【0015】** 在本發明第一態樣的特定實施例中，最終燒結鋁石耐火性材料的總孔隙率最多為 10%，在特定實施例中最多為 8%，在特定實施例中最多為 6%，在特定實施例中最多為 5%，在特定實施例中最多為 4%。

【0016】 在本發明第一態樣的特定實施例中，至少 95%(在特定實施例中至少 96%，在特定實施例中至少 97%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 99%，在特定實施例中至少 99.5%)鋇石顆粒之顆粒尺寸為 0.1 至 150 微米。

【0017】 在本發明第一態樣的特定實施例中，至少 95%(在特定實施例中至少 96%，在特定實施例中至少 97%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 99%，在特定實施例中至少 99.5%)鋇石顆粒之顆粒尺寸為 0.1 至 100 微米。

● 【0018】 在本發明第一態樣的特定實施例中，步驟(i)中提供的鋇石顆粒尺寸分佈曲線是多模態的，有至少一個在 1 微米和 80 微米之間的波谷(在特定實施例中至少 2 個，在特定實施例中至少 3 個，在特定實施例中至少 4 個)。

● 【0019】 在本發明第一態樣的特定實施例中，鋇石顆粒尺寸分佈曲線是多模態的，有至少一個在 10 微米和 80 微米之間的波谷(在特定實施例中至少 2 個，在特定實施例中至少 3 個，在特定實施例中至少 4 個)。

● 【0020】 在本發明第一態樣的特定實施例中，最多有 50%鋇石顆粒的大小小於 1 微米，在特定實施例中最多 40%，在特定實施例最多 30%。

【0021】 本發明第二態樣係關於含有  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  燒結鋇石耐火性材料，在特定實施例中密度為高於  $4.00\text{g/cm}^3$ ，在特定實施例中密度為高於  $4.10\text{g/cm}^3$ ，在特定實施例中密度為高於  $4.20\text{g/cm}^3$ ，在特定實施例中密度為高於  $4.30\text{g/cm}^3$ ，在特定實施例中密度為高於  $4.40\text{g/cm}^3$ 。

【0022】 在本發明第二態樣的特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料之潛變率為低於  $3.50 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ，在特定實施例中為低於  $3.20 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ，在特定實施例中為低於  $3.20 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ，在特定實施例中為低於  $3.00 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ，在特定實施例中為低於  $2.50 \times 10^{-7}/\text{hr}$ ，在特定實施例中為低於  $2.00 \times 10^{-7}/\text{hr}$ 。

【0023】 在本發明第二態樣的特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料包含  $\text{TiO}_2$  含量至少為 0.1 重量%，在特定實施例中至少 0.2 重量%，在特定實施例中至少 0.3 重量%，在特定實施例中至少 0.4 重量%，在特定實施例中至少 0.6 重量%，在特定實施例中至少 0.8 重量%，在特定實施例中至少 1.0 重量%。

【0024】 在本發明第二態樣的特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料包含  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量最多為 10 重量%，在特定實施例中最多 8 重量%，在特定實施例中最多 6 重量%，在特定實施例中最多 4 重量%，在特定實施例中最多 2 重量%，在特定實施例中最多 0.5 重量%。

【0025】 在本發明第二態樣的特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料的總孔隙率最多為 10%，在特定實施例中最多為 8%，在特定實施例中最多為 6%，在特定實施例中最多為 5%，在特定實施例中最多為 4%。

【0026】 在本發明第二態樣的特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料包含燒結在一起的堆聚鋇石顆粒，其中至少 95%(在特定實施例中至少 96%，在特定實施例中至少 97%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 99%，在特定實施例中至少 99.5%)顆粒具有顆粒尺寸

由 0.1 至 150 微米。

【0027】 在本發明第二項特定實施例中，燒結鋇石耐火性材料包含燒結在一起的堆聚鋇石顆粒，其中至少 95%(在特定實施例中至少 96%，在特定實施例中至少 97%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 98%，在特定實施例中至少 99%，在特定實施例中至少 99.5%)顆粒具有顆粒尺寸由 0.1 至 100 微米。

【0028】 在本發明第二項特定實施例中，燒結的鋇石顆粒有一種多模態的顆粒尺寸分佈曲線顯示一個在 1 微米和 80 微米之間的波谷。

【0029】 在本發明第二項特定實施例中，燒結的鋇石顆粒有一種多模態的顆粒尺寸分佈曲線顯示一個在 10 微米和 80 微米之間的波谷。

【0030】 本發明各項一個或多個項目之一個或多個實施例具有下列的優點。第一，藉著使用有多模態顆粒尺寸分佈的鋇石顆粒混合物可以得到生胚中的顆粒更密集的壓縮，使得最後的燒結鋇石材料有較低的潛變率。第二，藉著更進一步在開始的材料包括  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  可以更進一步改善最後燒結鋇石材料的潛變率。

【0031】 本發明其他特性及優點揭示於下列說明，以及部份可由說明清楚瞭解，或藉由實施下列說明以及申請專利範圍以及附圖而明瞭。

【0032】 人們瞭解先前一般說明及下列詳細說明只作為範例性及說明性，以及預期提供概要或架構以瞭解申請專利範圍

界定出本發明原理及特性。

### 【圖式簡單說明】

【0033】 在附圖中：

【0034】 圖 1 示意性地顯示出在融合向下抽拉處理過程中運作中等靜壓管以製造玻璃片。

【0035】 圖 2 為曲線圖，其顯示出本發明處理過程多個實施例中鋯石顆粒尺寸分佈曲線圖。

【0036】 圖 3 為曲線圖，其顯示出本發明處理過程多個其他實施例中鋯石顆粒尺寸分佈曲線圖。

### 【實施方式】

【0037】 除非有特別指示，否則在此規格和聲明中所使用的所有數字，例如成分的重量百分比，尺寸，和某個物理特性的數值，在所有情況中都應該視為有「大約」一詞的修飾。同時要瞭解的是，在說明書和申請專利範圍中所使用的精準數值，形成本發明額外的實施例。我們盡最大努力來確定在例子中所提出之數值的準確度。然而，任何測量數值都可能由於各別測量技術的標準差，因而固有地包含某些誤差。

【0038】 如這裡所使用的，在描述和主張本發明時，使用不定冠詞「一個」，意指「至少一個」，不應該被限定為「只有一個」，除非有明顯的指示。因此，例如當提及「一個燒結輔助劑」時，包括含有兩個或更多個燒結輔助劑的實施例，除非上下文中很清楚地有不同的指示。

【0039】 這裡所使用之成分為「重量%」除非特別說明。

【0040】 在目前的說明中，互相交換使用「應變率」和「潛變率」一詞。潛變率是指材料在某一溫度下以特定負載經過一段時間後變形的量。在目前的說明中，潛變率是藉由三點偏斜測量技術在 1180℃ 下運作，而樣本是在 1000psi 的負載下執行測試 100 小時。最後報告的潛變率是對樣本大小作正規化。

【0041】 如這裡使用的「多模態」是指顆粒尺寸分佈曲線顯示多個波峰，和範圍在 0.1 微米和 150 微米兩個鄰近波峰之間的一個波谷。因此，範圍在 0.1 微米和 150 微米之間多模態顆粒尺寸分布曲線的實施例包括非限制性：(i)其間有兩個波峰一個波谷的曲線；(ii)有三個波峰和每兩個鄰近波峰之間一個波谷的曲線；和(iii)有四個波峰和每兩個鄰近波峰之間一個波谷的曲線。在一些特定的實施例，波峰可能大約是 1 微米，10 微米，50 微米，或 80 微米。

【0042】 A、融合處理過程

【0043】 融合處理過程是用來生產玻璃片的玻璃製造術中所用的一種基本技術。參閱例如 Varshneya, Arun K., "Flat Glass", Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc., Boston, 1994, Chapter 20, Section 4.2., 534-540。和其他此項技術中已知的處理過程作比較，譬如浮置和槽孔抽拉處理過程，融合處理過程生產的玻璃片表面具有卓越的平坦和平滑度。於是，融合處理過程在製造液晶顯示器(LCD)使用的玻璃基板生產上就顯得特別重要。

【0044】 融合處理過程特別是溢流向下抽拉融合處理過程說明於本公司 Stuart M.Dockerty 之美國第 3,338,696 及 3,682,609 號專利案中，該專利之說明在此加入作為參考。圖 1 中顯示的是這些專利抽拉處理過程的示意圖。如圖所示，系統包括供應管 101，提供熔態玻璃到耐火本體 105(即已知的等靜壓管)中形成的收集槽 103。

【0045】 一旦達到一種穩定狀態的運作，熔態玻璃從供應管輸送到溝槽，然後在溝槽的頂部溢流到兩邊，因而形成兩片向下流的玻璃片，再沿著等靜壓管的外部表面向內。兩片玻璃片在等靜壓管的底部或根部 109 匯合，再這裡融合在一起成為一片玻璃。接著將這片玻璃放入抽拉設備(以箭頭 113 來表示)以玻璃片抽離根部的速率控制玻璃片的厚度。抽拉設備是位於根部下游處，以使這片玻璃冷卻並在接觸設備之前變得堅硬。

【0046】 如圖 1 所看到的，在處理過程的任何期間，最後的玻璃片並沒有接觸等靜壓管表面外的任何部分。這些表面只會接觸到週遭空氣。形成最後玻璃片的兩半玻璃片內表面會接觸到形成管，但是在等靜壓管根部融合在一起的內表面會埋入最後玻璃片本體內。以這種方式就可達到最後玻璃片外部表面卓越的特性。

【0047】 從以上可以很清楚地看到，等靜壓管 105 是融合處理過程成功的關鍵。尤其，等靜壓管尺度的穩定性是最重要的，因為形成管幾何形狀的改變會影響整個處理過程的成功與否。參閱例如 Overman 之美國第 3,437,470 號專利，以及日

本第 11-246230 號公告專利。

【0048】 很明顯地，使用等靜壓管的情況使其很容易尺寸改變。因而，等靜壓管必須在大約 1000°C 以上的提升溫度下運作。更者，在溢流向下抽拉融合處理過程的情況，等靜壓管必須在提升溫度下運作，而仍然維持其本身的重量以及溢流其兩邊和槽 103 內的熔態玻璃重量，而且在熔態玻璃被抽拉時，至少有一些張力傳回到等靜壓管。根據所要生產的玻璃片寬度，等靜壓管可以有 3.0 公尺或以上的未支撐長度。

【0049】 爲了承受這些需求的條件，等靜壓管 105 就得由耐火性材料的等壓壓製的塊製成(因而命名爲等靜壓管(isopipe))。尤其，使用等壓平衡的鋯石耐火性材料在融合處理過程形成等靜壓管。在特定實施例中，構成等靜壓管的耐火性材料可以包含超過 95%重量的  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 。即使是這麼高效能的材料，在執行上等靜壓管也會顯示尺寸的改變，而限制其使用壽命。尤其是等靜壓管顯示的下垂，使得等靜壓管未支撐長度的中段掉到外部支撐端點的高度以下。本發明就是有關這種下垂的控制。

【0050】 不想要限定在特定的理論，我們認爲潛變率是下垂的主因，製造等靜壓管材料的潛變率是  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ 。如此項技術中已知的，就很多種材料而言，潛變率是施加應力  $s$  的函數，可以下列的指數運算式子來表示：

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma \cdot \exp(Q/T) \quad (1)$$

其中  $T$  是溫度，而  $A$ ， $n$ ，和  $Q$  是材料相依的常數。因時間引伸出的應變，潛變率的單位是長度/長度/時間。因爲式子(1)

中的潛變率隨著應力的次方而改變，即  $\sigma^n$ ，因此式子(1)被稱為「指數律模型」。

【0051】 使用較低潛變率的材料來製造等靜壓管，可以在使用期間產生較少的下垂。針對用來製造大型玻璃的大型等靜壓管，降低其潛變率是很重要的，因為較大的重量和較長的寬度會增加等靜壓管下垂傾向。

【0052】 B、鋯石耐火性

【0053】 Wehrenberg 等人的美國專利第 5,124,287 號是關於使用顆粒形式的氧化鋯，改善鋯石耐火性材料的熱震動抵抗性。在燒結期間使用氧化鈦來提升顆粒的增長。專利申請專利範圍中氧化鈦濃度是在 0.1 重量%和 4 重量%之間。較佳的氧化鈦濃度是 1 重量%，而當氣泡會產生問題時，只有用 0.1 重量%的氧化鈦。專利中指稱使用 0.1 重量%濃度的氧化鈦燒料作為一些範例開始的材料。

【0054】 為了降低鋯石的潛變率，需要做到下列的事情：1) 增加鋯石製品的本體密度以去除或最小化孔隙性，即潛變的來源；2) 增加顆粒尺寸並減小粒界或粒界濃度；3) 增加鋯石顆粒和顆粒介面的品質和強度。以下的本發明將會說明這些範圍。

【0055】 傳統上，可以加入譬如  $\text{TiO}_2$  的燒結輔助劑到鋯石成分以增加鋯石顆粒尺寸或增加強度，根據其機制而定。除此之外，我們知道加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  可穩定氧化鋯如之前說明的，以降低含氧化鋯成分的潛變率。燒結輔助劑以氧化物固體的形式加到鋯石，批次施壓到製品中並加熱。產生更密集，強固的

銦石本體。

【0056】 本發明顯示  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  一起可以降低沒有氧化銦的潛變率，而顆粒尺寸分佈也會對潛變率有很重大的影響，即使有  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  燒結輔助劑。

【0057】 特定顆粒尺寸分佈的銦石成分和使用  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  燒結輔助劑可以產生  $<3.5 \times 10^{-7}/\text{hr}$  的潛變率，而其他顆粒尺寸分布可能增加潛變率  $>3.5 \times 10^{-7}/\text{hr}$ 。因此，最好選擇銦石的顆粒尺寸分佈，最佳化使用燒結輔助劑來增加顆粒的成長，增加強度和密度。

【0058】 本發明的一項優點是充分使用燒結輔助劑以達到加熱銦石製品所需的微結構和物理機械特性，並確保形成的玻璃片較長使用壽命所需的熱機械特性。

【0059】 在批料中準備中型顆粒尺寸和重量%比例的銦石混合物。在銦石中加入所需的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  重量%量，最好分別是  $>0.1$  重量%和  $<10.0$  重量%。加入水或酒精產生漿狀物，而此漿狀物是剪切混合的，譬如以球狀研磨數個小時以使混合物均勻。烘乾混合物，譬如以噴霧烘乾法。加入燒結輔助劑的溶液或漿狀物到混合物，使得流體體積稍稍超過銦石粉末的孔隙體積，混合並烘乾。或者，擴散或以擴散狀態的燒結輔助劑加入到銦石漿狀混合物，剪切混合使其均勻，然後噴霧烘乾。藉由譬如等壓壓製法以形成提升的銦石混合物，並以譬如  $>1500^\circ\text{C}$  所需的燒結溫度加熱。

表 I

| 試樣<br>編號 | 組成份 (wt %)      |                |                |                |                        | 潛變率<br>( $\times 10^{-7} \text{ hr}^{-1}$ ) | 總孔隙率*<br>(%) | 密度<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) |
|----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|
|          | 鋯石顆粒            |                |                | $\text{TiO}_2$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ |                                             |              |                                         |
|          | $25\mu\text{m}$ | $7\mu\text{m}$ | $1\mu\text{m}$ |                |                        |                                             |              |                                         |
| 2.1      | 30              | 10             | 60             | 0.8            | 1.0                    | 3.40                                        | 3.46         | 4.46                                    |
| 2.2      | 20              | 50             | 30             | 0.8            | 1.0                    | 1.64                                        | 6.06         | 4.34                                    |
| 2.3      | 30              | 40             | 30             | 0.8            | 1.0                    | 1.22                                        | 9.09         | 4.20                                    |
| 2.4      | 30              | 10             | 60             | 0.4            | 1                      | 5.62                                        | 3.46         | 4.46                                    |

\* 根據理論上 100%的顆粒密度為  $4.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  來計算總孔隙率。

【0060】 以上表 1 顯示三元的鋯石成分，以 25 微米，7 微米，1 微米的中型顆粒尺寸的鋯石粉末，和二氧化鈦和氧化釔作為燒結輔助劑而製成。結果顯示鋯石顆粒尺寸分佈在潛變率上的影響。在某些成分中，譬如範例 2.4 和 2.1，增加太多 1 微米鋯石的鋯石成分會增加潛變率，即使使用了高水準的二氧化鈦和氧化釔。從資料中顯示，增加粗粒和/或中型顆粒尺寸的鋯石濃度以足夠的二氧化鈦和氧化釔會明顯降低潛變率到  $<2 \times 10^{-7} / \text{hr}$ ，如範例 2.2 和 2.3。然而，即使有明顯的燒結輔助劑量，潛變率也會隨著較高的粒界濃度而增加，如同範例 2.4 和 2.1 中出現的較高濃度的細粒鋯石(1 微米)。因而，要維持  $<3 \times 10^{-7} / \text{hr}$  的潛變率就需要適當的鋯石顆粒尺寸分佈以有效利用燒結輔助劑。鋯石混合物的顆粒尺寸分佈顯示於下。2.2

和 2.3 所示的顆粒尺寸分佈必須很「均勻」以達到降低潛變率。所需的顆粒尺寸分佈是源自包括二元，三元，四元鋯石成分的混合物，如以上的表所建議，每一種都有其中型大小和分佈。還包括連續性分佈的混合物，顯示較高顆粒壓縮效能或是寬廣而均勻的分佈。成分 2.2 和 2.3 顯示顆粒壓縮率比 2.4 和 2.1 高而且有效率，顯示較高的粗粒部分和較少的細粒部分。參閱圖 2，不想要限定在特定的理論，我們認為範圍從 0.1 微米到 150 微米的細粒成分和粗粒成分混合物在燒結之前的生胚中產生較佳的壓縮率，也因而使得最後燒結的陶瓷結構具有較低的潛變率。

【0061】 在其他的範例組中，加入額外的粗粒部分，並使用 1 微米材料的較高濃度，潛變率會明顯的降低，如以下的表 2 所示。

表 II

| 試樣<br>編號 | 組成份 (wt %) |      |     |     |                  |                               | 潛變率<br>(x 10 <sup>-7</sup> hr <sup>-1</sup> ) | 總孔隙率*<br>(%) | 密度<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|----------|------------|------|-----|-----|------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|-----------------------------|
|          | 鋯石顆粒       |      |     |     | TiO <sub>2</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                               |              |                             |
|          | 49μm       | 25μm | 7μm | 1μm |                  |                               |                                               |              |                             |
| 3.1      | 5          | 30   | 15  | 50  | 0.8              | 1.0                           | 1.91                                          | 5.19         | 4.38                        |
| 3.2      | 5          | 30   | 25  | 40  | 0.8              | 1.0                           | 2.05                                          | 9.09         | 4.20                        |
| 3.3      | 5          | 30   | 15  | 50  | 0.4              | 1.0                           | 5.08                                          | 4.11         | 4.43                        |

【0062】 和三元的混合物相比，四元的混合物有較高的粗粒部分(49 微米+25 微米鋯石)可以使用較高的細粒部分，而一方面維持低潛變率和高密度，尤其是使用足夠二氧化鈦的情

況，比氧化鈮在潛變率上有較大的影響。使用一半的二氧化鈮量，3.3 顯得比 3.1 有較高的潛變率，而這兩種情況都使用同樣的氧化鈮量。混合物的顆粒尺寸分佈顯示於圖 3。

【0063】 我們相信用在製造燒結鋯石耐火性材料的鋯石顆粒的多模態顆粒尺寸分佈，在燒結時也會導致燒結鋯石顆粒尺寸的多模態分佈。我們更進一步相信，燒結不會明顯改變大型粒子的燒結顆粒尺寸(譬如那些顆粒尺寸大於 50 微米，如大於 60 微米，或大於 80 微米，或大於 100 微米)。因此，在形成生胚時所用的鋯石顆粒最佳顆粒尺寸分佈就等於燒結鋯石材料和粒界中最好的最後顆粒尺寸分佈決定了其特性譬如潛變率等。

【0064】 結果顯示，用來製造生胚顆粒的鋯石顆粒尺寸分佈對於燒結材料的潛變率有明顯的影響。在特定實施例中，在潛變率上的影響足以使可用來降低潛變率到  $3.5 \times 10^{-7}/\text{hr}$  以下的燒結輔助劑失效。本發明證實即使使用燒結輔助劑，控制鋯石顆粒尺寸分佈還是很重要的以得到最後燒結材料的低潛變率。

【0065】 熟知此技術者瞭解本發明能夠作許多變化及改變而並不會脫離本發明之精神及範圍。預期本發明含蓋本發明各種變化及改變，其屬於下列申請專利範圍以及同等物範圍內。

#### 【符號說明】

【0066】

100

融合向下抽拉處理裝置

|     |          |
|-----|----------|
| 101 | 供應管      |
| 103 | 收集槽      |
| 105 | 等靜壓管     |
| 107 | 向下流動玻璃薄片 |
| 109 | 根部       |
| 111 | 單一玻璃片    |
| 113 | 箭頭       |

● **【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

102年12月24日修正  
對線頁(本)

1. 一種製造一燒結鋇石耐火性材料的方法，該方法包括以下步驟：

(i)提供多種鋇石顆粒，該等鋇石顆粒混合至少 0.1 重量%的  $\text{TiO}_2$  和至多 10 重量%的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ；

(ii)均壓該等顆粒以形成一生胚；以及

(iii)以至少  $1500^\circ\text{C}$  的溫度燒結該生胚以得到一密實燒結的鋇石材料，

其中：

(a)在步驟(i)中所提供的該等鋇石顆粒具有一多模態顆粒尺寸分佈，該顆粒尺寸分佈參照一曲線，於 1 微米至 80 微米之間具有一波谷。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該等鋇石顆粒包含含量至少為 0.2 重量%的  $\text{TiO}_2$ 。

3. 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該等鋇石顆粒包含含量最多為 8 重量%的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中最終燒結鋇石耐火性材料的總孔隙率最多為 5%。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中至少 95%的鋇石顆粒具有 0.1

至 150 微米的顆粒尺寸。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中至少 95%的鋇石顆粒具有 0.1 至 100 微米的顆粒尺寸。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中該些鋇石顆粒之顆粒尺寸分佈曲線於 10 微米至 80 微米之間具有一波谷。

8. 如請求項 1 所述之方法，其中最多 50%的鋇石顆粒具有小於 1 微米的尺寸。

9. 如請求項 1 所述之方法，其中該燒結鋇石耐火性材料具有大於  $4.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的密度。

10. 一種包含  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  之燒結鋇石耐火性材料，該材料的密度高於  $4.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，該材料包含多個燒結在一起的堆聚鋇石顆粒，其中該些鋇石顆粒具有一多模態顆粒尺寸分佈，該顆粒尺寸分佈參照一曲線，於 1 微米至 80 微米之間具有一波谷。

11. 如請求項 10 所述之燒結鋇石耐火性材料，該材料具有低於  $3.5\times 10^{-7}/\text{hr}$  的潛變率。

12. 如請求項 10 或 11 所述之燒結鋇石耐火性材料，該材料包含含量至少為 0.1 重量%的  $\text{TiO}_2$ 。

13. 如請求項 10 所述之燒結鋯石耐火性材料，該材料包含含量最多為 6 重量%的  $Y_2O_3$ 。

14. 如請求項 10 所述之燒結鋯石耐火性材料，該材料的總孔隙率最多為 5%。

15. 如請求項 10 所述之燒結鋯石耐火性材料，其中至少 95% 的該些顆粒具有 0.1 至 150 微米的顆粒尺寸。

16. 如請求項 10 所述之燒結鋯石耐火性材料，其中至少 95% 的該些顆粒具有 0.1 至 100 微米的顆粒尺寸。

17. 如請求項 10 所述之燒結鋯石耐火性材料，其中該顆粒尺寸分佈曲線於 10 微米至 80 微米之間具有一波谷。

圖 1

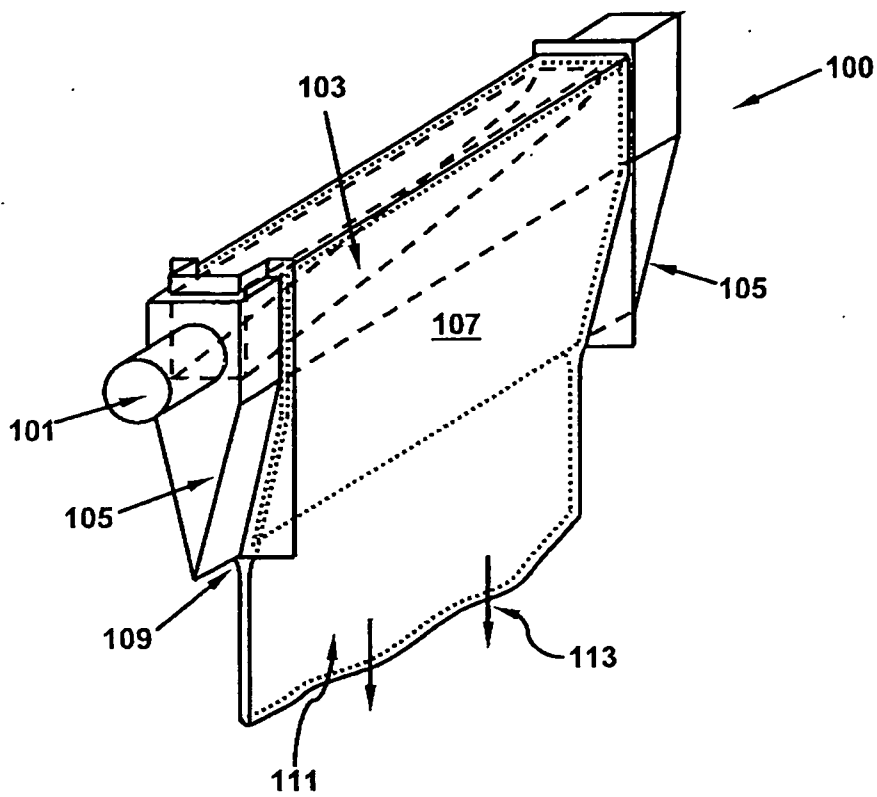


圖 2

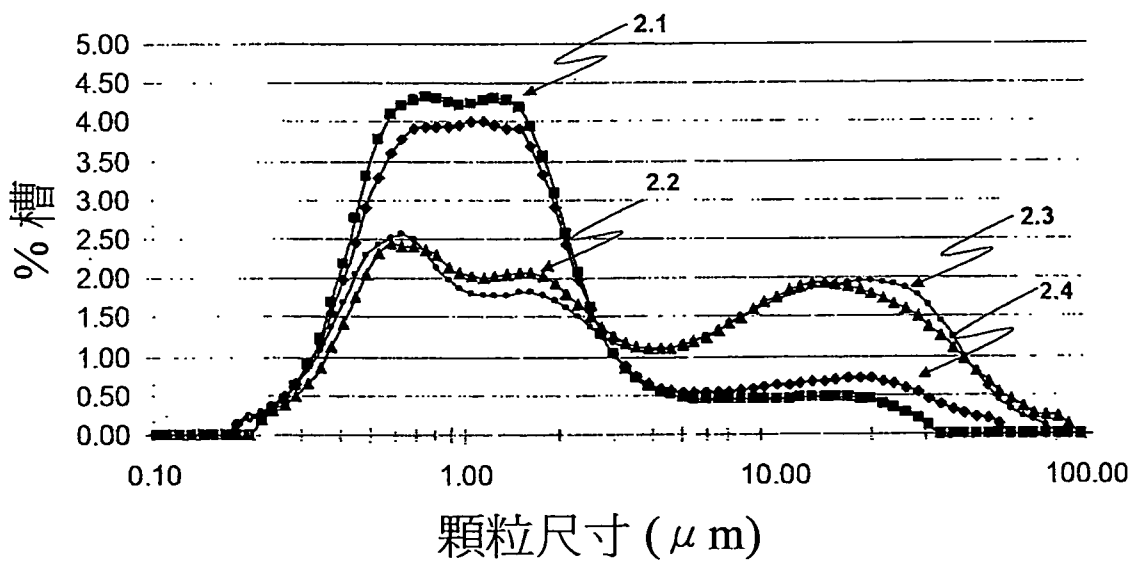


圖 3

