



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101351420 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200680049888.1

C04B 35/14 (2006.01)

(22) 申请日 2006.12.14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/323,959 2005.12.30 US

US 2003/0145525 A1, 2003.08.07,

US 2004/0148868 A1, 2004.08.05,

US 2003/0126802 A1, 2003.07.10,

US 2004/0148967 A1, 2004.08.05,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.30

审查员 李慧

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/048115 2006.12.14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/078898 EN 2007.07.12

(73) 专利权人 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

贝尔坎·K·恩德雷斯

托马斯·J·安德森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/447 (2006.01)

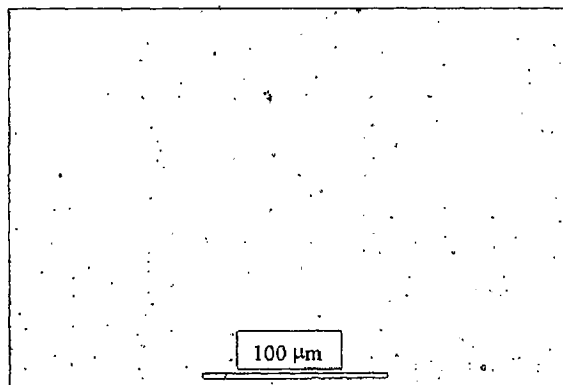
权利要求书2页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

陶瓷材料及其制备和使用方法

(57) 摘要

包含至少 35 重量%的 Al_2O_3 以及平均晶胞尺寸小于 3 微米的多个晶胞的陶瓷材料与制品。



1. 一种非晶态材料,以所述非晶态材料的总重量计,其包含至少 35 重量%的 Al_2O_3 ,和 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 及其复合金属氧化物,其中,以所述非晶态材料的总重量计,所述非晶态材料包含总共不超过 10 重量%的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ,并且其中所述非晶态材料包括平均晶胞尺寸小于 3 微米的多个晶胞。

2. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,其中所述非晶态材料具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,并且所述 x 和 y 尺寸各自为至少 5mm。

3. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,其中所述非晶态材料不具有玻璃化转变温度。

4. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,其中所述非晶态材料为玻璃。

5. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,还包含 CaO 或 ZrO_2 以及除 Al_2O_3 、 CaO 和 ZrO_2 之外的第三种金属氧化物,其中所述第三种金属氧化物的至少一部分在非晶态材料结晶时形成不同的晶相。

6. 一种制品,包括根据权利要求 1 所述的非晶态材料。

7. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,其中所述多个晶胞的平均晶胞尺寸小于 2 微米。

8. 根据权利要求 1 所述的非晶态材料,其中所述多个晶胞的平均晶胞尺寸小于 1 微米。

9. 一种玻璃陶瓷材料,以所述玻璃陶瓷材料的总重量计,其包含至少 35 重量%的 Al_2O_3 ,和 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 及其复合金属氧化物,其中,以所述玻璃陶瓷的总重量计,包含总共不超过 10 重量%的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ,并且其中所述玻璃陶瓷包含平均晶胞尺寸小于 3 微米的多个晶胞。

10. 根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷,其中所述玻璃陶瓷具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,并且所述 x 和 y 尺寸各自为至少 5mm。

11. 根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷,其中所述玻璃陶瓷的弯曲强度为至少 300MPa。

12. 根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷,还包含选自由下列物质组成的组的分散相:碳化物、硼化物、氮化物、金刚石、以及它们的组合。

13. 根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷,其中所述多个晶胞的平均晶胞尺寸小于 2 微米。

14. 根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷,其中所述多个晶胞的平均晶胞尺寸小于 1 微米。

15. 一种磨料制品,包含根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷。

16. 根据权利要求 15 所述的磨料制品,其中所述玻璃陶瓷为磨粒。

17. 一种刀具,包含根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷。

18. 一种刀具镶块,包含根据权利要求 9 所述的玻璃陶瓷。

19. 一种制备制品的方法,包括:

提供平均粒度小于 3 微米的多个玻璃体,其中,以所述玻璃体的总重量计,所述玻璃体包含至少 35 重量%的 Al_2O_3 ,和 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 及其复合金属氧化物,其中,以所述玻璃体的总重量计,所述玻璃体包含总共不超过 10 重量%的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ,其中所述玻璃体具有玻璃化转变温度 T_g 和结晶温度 T_x ,并且其中所述玻璃体的玻璃化转变温度和结晶温度之间的差值为至少 5K;以及

将所述玻璃体加热至玻璃化转变温度以上并聚结所述多个玻璃体的至少一部分,以提供制品。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述玻璃体的平均粒度小于 2 微米。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述玻璃体的平均粒度小于 1 微米。

22. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述玻璃体的平均粒度小于 0.5 微米。

23. 根据权利要求 19 所述的方法,还包括研磨多个前体玻璃体,以形成多个玻璃体。

24. 根据权利要求 19 所述的方法,还包括热处理所述制品,以提供玻璃陶瓷。

25. 一种制备制品的方法,包括:

提供平均粒度小于 3 微米的多个玻璃体,其中,以所述玻璃体的总重量计,所述玻璃体包含至少 35 重量%的 Al_2O_3 , 和 REO 与 ZrO_2 中的至少一种,其中,以所述玻璃体的总重量计,所述玻璃体包含总共不超过 10 重量%的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 , 其中所述玻璃体具有玻璃化转变温度 T_g 和结晶温度 T_x , 并且其中所述玻璃体的玻璃化转变温度和结晶温度之间的差值为至少 5K ;以及

将所述玻璃体加热至玻璃化转变温度以上并聚结所述多个玻璃体的至少一部分,以提供制品。

26. 根据权利要求 19 所述的方法,其中将所述玻璃体加热至玻璃化转变温度以上以及在不超过 100MPa 的压力下聚结所述多个玻璃体的至少一部分。

27. 一种制品,其根据权利要求 19 所述方法制备。

28. 一种玻璃陶瓷,包括平均晶胞尺寸小于 3 微米的多个晶胞,其中所述玻璃陶瓷的硬度为至少 15Gpa,弯曲强度为至少 400MPa。

陶瓷材料及其制备和使用方法

背景技术

[0001] 包括氧化铝及其它金属氧化物的陶瓷材料是本领域已知的。一般来讲,这些材料因其断裂韧度和强度特性著名。

[0002] 对断裂韧度和强度特性相对较高的新型且较大颗粒(即,3毫米和更大)的陶瓷材料,包括用于磨料制品和刀具以及刀具镶块的新型材料,以及制备该材料的方法的需求持续存在。

发明内容

[0003] 在一个方面,本发明提供了以非晶态材料的总重量计包含至少 35 重量%(在一些实施例中,至少 40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90 重量%)的 Al_2O_3 以及除 Al_2O_3 之外的金属氧化物(例如, Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及其复合金属氧化物)的非晶态材料,其中,以该非晶态材料的总重量计,非晶态材料包含总计不超过 10 重量%(在一些实施例中,优选地小于 5 重量%、4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%、或者甚至零)的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 (在一些实施例中,还有碱金属和碱土金属氧化物),其中所述非晶态材料具有平均晶胞尺寸小于 3 微米(μm)(在一些实施例中,小于 2、1、0.75 或者甚至小于 0.5 微米(μm))的多个晶胞。

[0004] 在一些实施例中,非晶态材料具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,其中 x 和 y 尺寸各自为至少 5mm(在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。可选地,在一些实施例中 z 尺寸为至少 5mm(在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。

[0005] 要么目测,要么利用显微镜法确定材料的 x、y 和 z 尺寸,具体方法取决于尺寸的量级。例如,报告的 x 尺寸为球体直径、涂层厚度、或棱柱形状的最大长度。

[0006] 在一个方面,本发明提供,以非晶态材料的总重量计,包含至少 35 重量%(在一些实施例中,优选地至少 40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%或者甚至至少 90 重量%)的 Al_2O_3 以及 CaO 或 ZrO_2 ,其中,以非晶态材料的总重量计,非晶态材料包含总共不超过 10 重量%(在一些实施例中,优选地小于 5 重量%、4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%,或者甚至零)的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 和 V_2O_5 ,以及除 Al_2O_3 、 CaO 和 ZrO_2 之外的金属氧化物,如果非晶态材料结晶,所述金属氧化物的至少一部分就形成不同的晶相。在一些实施例中,非晶态材料具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,其中 x、y 和 z 尺寸各自为至少 3mm(在一些实施例中,至少 5mm、6mm、7mm、8mm、9mm 或 10mm)。可选地,热处理非晶态材料,使该非晶态材料的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

[0007] “不同的晶相”为通过 x 射线衍射检测到的晶相是固溶体中存在另一种不同的晶相的反相。例如,诸如 Y_2O_3 或 CeO_2 的氧化物可以存在于具有晶体 ZrO_2 的固溶体中并用作相稳定剂。在这种情况下 Y_2O_3 或 CeO_2 不是不同的晶相。

[0008] 在一些实施例中,陶瓷材料不具有玻璃化转变温度。在其它实施例中,陶瓷材料为玻璃。

[0009] 在一些实施例中,以非晶态材料的总重量计,所述非晶态材料包含至少 10 重量% (在一些实施例中至少 15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、或 35 重量%) 的除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (如 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及其复合金属氧化物)。

[0010] 在一些实施例中,非晶态材料可以存在于另一种材料 (例如,包含根据本发明的非晶态材料的颗粒、包含根据本发明的非晶态材料的陶瓷、等等) 中。可选地,热处理非晶态材料 (包括玻璃),使该非晶态材料的至少一部分转变成玻璃陶瓷。

[0011] 在一个方面,本发明提供了,以玻璃的总重量计,包含至少 35 重量% (在一些实施例中,至少 40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90 重量%) 的 Al_2O_3 以及除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (例如, Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及其复合金属氧化物) 的玻璃,其中以该玻璃的总重量计,玻璃包含总计不超过 10 重量% (在一些实施例中,优选地小于 5 重量%、4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%、或者甚至零) 的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ,其中所述玻璃具有平均晶胞尺寸小于 3 微米 (在一些实施例中,小于 2、1、0.75、或者甚至小于 0.5 微米) 的多个晶胞。

[0012] 在一些实施例中,玻璃具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,其中 x 和 y 尺寸各自为至少 5mm (在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。可选地,z 尺寸在一些实施例中为至少 5mm (在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。

[0013] 在另一方面,本发明提供了,以玻璃的总重量计,包含至少 35 重量% (在一些实施例中,至少 40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90%) 的 Al_2O_3 以及除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (例如, Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及其复合金属氧化物) 的玻璃陶瓷,其中,以该玻璃陶瓷的总重量计,玻璃陶瓷包含总计不超过 10 重量% (在一些实施例中,优选地小于 5 重量%、4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%,或者甚至零) 的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ,其中玻璃具有平均晶胞尺寸小于 3 微米 (μm) (在一些实施例中,小于 2、1、0.75、或者甚至小于 0.5 微米 (μm)) 的多个晶胞。

[0014] 在一些实施例中,玻璃陶瓷具有分别互相垂直的 x、y 和 z 尺寸,其中 x 和 y 尺寸各自为至少 5mm (在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。可选地,在一些实施例中,z 尺寸为至少 5mm (在一些实施例中,至少 6mm、7mm、8mm、9mm、或者甚至至少 10mm)。

[0015] 在另一方面,本发明提供了包括平均晶胞尺寸小于 3 微米的多个晶胞的玻璃陶瓷,其中所述玻璃陶瓷的硬度为至少 15GPa (在一些实施例中,16、17、18、或者甚至 19GPa) 以及弯曲强度为至少 400MPa (在一些实施例中,500 或者甚至 600MPa)。

[0016] 在另一方面,本发明提供了用于制备制品的方法,所述方法包括:

[0017] 提供多个平均粒度小于 3 微米 (μm) (在一些实施例中,小于 2、1、0.75 或者甚至小于 0.5 微米 (μm)) 的玻璃体,其中,以该玻璃体的总重量计,所述玻璃体包含至少 35 重量% 的 Al_2O_3 以及除 Al_2O_3 之外的金属氧化物,其中,以该玻璃体的总重量计,玻璃体包含总

共不超过 10 重量%的 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、以及 V_2O_5 ，其中所述玻璃体具有 T_g 和 T_x ，并且其中 T_g 与 T_x 之间的差值为至少 5K；以及

[0018] 将玻璃体加热至 T_g 以上并聚结多个玻璃体的至少一部分，以提供制品。

[0019] 可选地，热处理所述制品，使该制品的至少一部分转变成玻璃陶瓷。在一些实施例中，通过研磨多个前体玻璃体将玻璃体尺寸减小至 3 微米 (μm)，以形成所述玻璃体。在一些实施例中，利用一个步骤完成将加热玻璃体至 T_g 以上与复合体热处理。

[0020] 本发明的陶瓷可用于多种应用中，包括例如，涂料、磨料制品、刀具和刀具镶块以及其它制品。所述涂料可用作，例如涉及穿着的应用中的保护涂料，以及用于温度管理。根据本发明的制品实例包括医疗器件（植入物、牙托、等）、增强纤维、工具、以及结构元件（例如，阀门和轴承）。

[0021] 在该专利申请中：

[0022] “非晶态材料”指衍生自熔体和 / 或蒸汽相的，无任何 X 射线衍射测定的长射程晶体结构和 / 或具有与通过本文标题为“差热分析”部分描述的测试测定的 DTA（差热分析）确定的非晶态材料结晶对应的放热峰的材料；

[0023] “晶胞”指陶瓷材料的最小结构单元，如果陶瓷材料是结晶的，就形成至少两个不同的晶相。在非晶态材料中，晶胞的组成基本均匀且基本不含微结构特征（例如，晶界）。在本发明的上下文中，单独的晶胞通常相当于与其它多个本体聚结，形成较大聚结陶瓷材料的单个本体（例如，颗粒、玻璃体等）。可以利用本领域中已知的金相法和显微镜法（如 SEM、TEM）确定晶胞尺寸。

[0024] “陶瓷”包括玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷、以及它们的组合；

[0025] “复合金属氧化物”指包含两种或更多种不同的金属元素和氧的金属氧化物（例如， $CeAl_{11}O_{18}$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $MgAl_2O_4$ 、和 $Y_3Al_5O_{12}$ ）；

[0026] “复合 $Al_2O_3 \cdot$ 金属氧化物”指，根据理论氧化物，包含 Al_2O_3 以及一种或多种除 Al 之外的金属元素的复合金属氧化物（例如， $CeAl_{11}O_{18}$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $MgAl_2O_4$ 、和 $Y_3Al_5O_{12}$ ）；

[0027] “复合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ ”指，根据理论氧化物，包含 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的复合金属氧化物（如 $Y_3Al_5O_{12}$ ）；

[0028] “复合 $Al_2O_3 \cdot REO$ ”指，根据理论氧化物，包含 Al_2O_3 和稀土金属氧化物的复合金属氧化物（例如， $CeAl_{11}O_{18}$ 和 $Dy_3Al_5O_{12}$ ）；

[0029] “玻璃”指呈现玻璃化转变温度的非晶态材料；

[0030] “玻璃陶瓷”指包含通过热处理玻璃形成的晶体的陶瓷；

[0031] “ T_g ”指通过本文标题为“差热分析”的部分的描述测试确定的玻璃化转变温度；

[0032] “ T_x ”指通过本文标题为“差热分析”的部分的描述测试确定的结晶温度；

[0033] “稀土金属氧化物”指铈氧化物（例如， CeO_2 ）、镧氧化物（例如， Dy_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Er_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Eu_2O_3 ）、钆氧化物（例如， Gd_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Ho_2O_3 ）、镧氧化物（例如， La_2O_3 ）、镧氧化物（例如， Lu_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Nd_2O_3 ）、镧氧化物（例如， Pr_6O_{11} ）、钐氧化物（例如， Sm_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Tb_2O_3 ）、铈氧化物（例如， Th_4O_7 ）、铈氧化物（例如， Tm_2O_3 ）和铈氧化物（例如， Yb_2O_3 ）、以及它们的组合；和

[0034] “REO”指稀土金属氧化物。

[0035] 此外，应该理解，在本文除非指明，例如在玻璃陶瓷中，金属氧化物（例如， Al_2O_3 、

复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物、等) 为晶体, 否则可为玻璃、晶体或部分玻璃与部分晶体。例如, 如果玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 和 ZrO_2 , Al_2O_3 和 ZrO_2 , 可以就分别为玻璃态、晶态或者部分为玻璃态且部分为晶态, 或者甚至为与另外一种或者数种金属氧化物的反应产物 (例如, 除非指明, 例如 Al_2O_3 是以具体晶相的晶体 Al_2O_3 或 Al_2O_3 (例如, $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$) 的形式存在的, 否则就可以是以晶体 Al_2O_3 和 / 或一种或多种晶体复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物的形式存在的)。

附图说明

- [0036] 图 1 为包括用于火焰熔融装置的粉末进料器组件的装置的示例性实施例的侧视图。
- [0037] 图 2 为图 1 装置的剖面图。
- [0038] 图 3 为图 1 装置的分解剖面图。
- [0039] 图 4 为图 1 粉末进料器组件的一部分的侧视图。
- [0040] 图 5 为图 1 粉末进料器组件的一部分的透视图。
- [0041] 图 6 为图 1 粉末进料器组件的一部分的剖视图。
- [0042] 图 7 为示例性砂轮的透视图。
- [0043] 图 8 为示例性镗磨油石的透视图。
- [0044] 图 9 为示例性刀具的透视图。
- [0045] 图 10 为比较例 C 的 SEM 显微图。
- [0046] 图 11 为实例 3 的 SEM 显微图。

具体实施方式

[0047] 本发明与用于多种应用, 包括, 例如磨料制品 (例如, 砂轮和镗磨油石) 和刀具的陶瓷材料以及制备陶瓷的方法有关。通过选择必需的原料和加工技术制备陶瓷材料。

[0048] 金属氧化物的来源, 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、乙酸盐、硝酸盐、氯化物、氢氧化物等。

[0049] 例如, (根据理论氧化物的) Al_2O_3 的来源, 包括商业来源, 包括矾土 (既包括天然存在的矾土, 又包括合成生产的矾土)、锻烧矾土、水合氧化铝 (例如, 水软铝石和水铝矿)、铝、拜耳法氧化铝、铝矿石、 γ 氧化铝、 α 氧化铝、铝盐、硝酸铝、以及它们的组合。 Al_2O_3 源可以包含或者仅提供 Al_2O_3 。 Al_2O_3 源可以包含, 或者提供 Al_2O_3 以及一种或多种除 Al_2O_3 之外的金属氧化物 (包括复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物 (例如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、等) 的材料或包含该复合氧化物的材料)。

[0050] 稀土金属氧化物的来源, 包括商业来源, 包括稀土金属氧化物粉末、稀土金属、包含稀土金属的矿石 (如氟碳铈矿和独居石)、稀土金属盐、硝酸稀土金属和碳酸稀土金属。稀土金属氧化物源可以包含, 或者仅提供稀土金属氧化物。稀土金属氧化物源可以包含或提供稀土金属氧化物以及除稀土金属氧化物之外的一种或多种金属氧化物 (包括复合稀土金属氧化物 \cdot 其它金属氧化物 (例如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 等) 的材料或包含该复合氧化物的材料)。

[0051] (根据理论氧化物) Y_2O_3 的来源, 包括商业来源, 包括氧化钇粉末、钇、含钇矿石以及钇盐 (如碳酸钇、硝酸钇、氯化钇、氢氧化钇、以及它们的组合)。 Y_2O_3 源可以包含, 或者仅

提供 Y_2O_3 。 Y_2O_3 源可以包含,或者提供 Y_2O_3 以及除 Y_2O_3 之外的一种或多种金属氧化物(包括复合 $Y_2O_3 \cdot$ 金属氧化物(如 $Y_3Al_5O_{12}$) 的材料或包含该复合氧化物的材料)。

[0052] 在包含 ZrO_2 和 HfO_2 的实施例中, ZrO_2 对 HfO_2 的重量比可以在 1 : 0(即,全部为 ZrO_2 ;无 HfO_2) 至 0 : 1,以及例如至少约 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 ZrO_2 和相应量的 HfO_2 (例如,至少约 99 重量份 ZrO_2 和不大于约 1 份 HfO_2) 以及至少约 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 HfO_2 和相应量的 ZrO_2 。

[0053] (根据理论氧化物的) ZrO_2 的来源,包括商业来源,包括氧化锆粉末、锆砂、锆、含锆矿石以及锆盐(例如,碳酸锆、乙酸锆、硝酸锆、氯化锆、氢氧化锆、以及它们的组合)。此外,或者作为另外一种选择, ZrO_2 源可以包含,或提供 ZrO_2 ,以及例如二氧化锆的其它金属氧化物。(根据理论氧化物的) HfO_2 的来源,包括商业来源,包括二氧化铪粉末、铪、含铪矿石、以及铪盐。此外,或者作为另外一种选择, HfO_2 源可以包含,或提供 HfO_2 ,以及例如 ZrO_2 的其它金属氧化物。

[0054] 在一些实施例中,通过将包含至少一种金属(例如,Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr、以及它们的组合)、具有负氧化物生成焓, M,或其合金的颗粒金属材料添加至熔体中,或换句话说讲,使它们与其它原料组合的方法获得金属氧化物源的至少一部分(在一些实施例中,10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、90 重量%、95 重量%或者甚至 100 重量%)可能是有利的。虽然不想受理论的约束,但据信与金属氧化相关的放热反应产生的热量有利于形成均匀的熔体及所得玻璃。例如,据信通过原料内的氧化反应产生的额外热量消除、最小化或者至少降低了不充分的热量传递,并从而有利于熔体的生成及同质性。还据信获得的额外热量有助于推进多种化学反应和物理过程(如致密化和球化)的完成。此外,据信在一些实施例中,氧化反应产生的额外热量的存在实际上使熔体能够形成,否则,就会由于材料的高熔点而是困难的或不可行的。此外,氧化反应产生的额外热量的存在实际上使玻璃能够形成,否则,就不能制成,或者不能制成必需尺寸范围的玻璃。本发明的另一个优点包括,在形成玻璃的过程中,可以在短时间内完成多个化学和物理过程,例如熔融、致密化和球化,从而可以获得极高的骤冷速率。其他的细节,参见 2003 年 6 月 16 日公布的美国专利公开 US2003-0110709A1。

[0055] 例如,在一些实施例中,分别地馈送原料,以形成熔融混合物。例如,在一些实施例中,在将某些原料混合在一起的同时,将其它原料分别地添加到熔融混合物。例如,在一些实施例中,在熔融之前将原料掺混或混合在一起。例如,可以用任何适宜且已知的方式掺混原料,形成基本均匀的混合物。这些掺混技术包括球磨、混合、滚筒回转、等等。球磨机中的研磨介质可以为金属球、瓷球、等等。瓷用研磨介质可为,例如氧化铝、氧化锆、二氧化硅、氧化镁、等等。可以在含水环境,或者在溶剂基(例如,异丙醇)环境中干燥球磨研磨料。如果一批原料包括金属粉末,通常就期望在研磨期间使用溶剂。该溶剂可以为具有适当的闪点以及分散原料的能力的任何合适物质。研磨时间可以从数分钟至数天,通常介于数小时至 24 小时之间。在润湿或溶剂基研磨体系中,通常通过干燥移除液体介质,使所得混合物通常为均匀的且基本上完全不含水和/或溶剂的。如果利用溶剂基研磨体系,在干燥期间,就可以采用溶剂回收体系循环使用溶剂。干燥后,所得混合物可以为“干粉饼”形式的。随后可

以在熔融前将该粉饼状混合物破碎或粉碎成所需的粒度。作为另外一种选择,例如,可以利用喷雾干燥技术。后者通常提供所需混合物的球形颗粒。也可以通过包括沉淀和溶胶-凝胶的湿化学法制备前体材料。如果需要极高的均匀度,此类方法就将为有益的。

[0056] 通常选择具有粒度的颗粒原料,从而可以快速形成均匀的熔体。通常,在该应用中使用较小平均粒度和窄分布的原料。在一些方法(如火焰成形和等离子喷涂)中,尤其理想的颗粒原料平均粒度在约 5nm 至约 50 微米(μm)的范围内(在一些实施例中,在约 10nm 至约 20 微米(μm),或者甚至约 15nm 至约 1 微米(μm)的范围内),当然也可采用该粒度和范围之外的粒度。粒度小于约 5nm 的颗粒趋于难以处理(例如,因为进料颗粒的流动特性趋于低劣,所以它们的流动特性趋于不可取)。在典型的火焰成形或等离子喷涂工艺中,利用大于约 50 微米(μm)的颗粒趋于难以获得均一化熔体和玻璃和/或期望的组成。

[0057] 此外,在一些情况下,例如,当将颗粒物质进料送入火焰或热或等离子喷涂装置,以形成熔体时,提供一定粒度范围内的颗粒原料,包括聚结形式,是可取的。

[0058] 例如,包括玻璃的非晶态材料的制备方法可以是加热(包括利用火焰或等离子)适当的金属氧化物源,形成熔体,有利地为均一化熔体,并随后快速冷却该熔体,形成非晶态材料。例如,一些实施例的非晶态材料的制备方法可以是利用任何合适的加热炉(例如,感应式或电阻式加热炉、燃气加热炉、或电弧加热炉)熔融金属氧化物源。

[0059] 通常通过相对快速地冷却熔融材料(即,熔体)获得非晶态材料。获得非晶态材料的骤冷速率(即,冷却时间)取决于多个因素,包括熔体的化学组成、组分形成非晶态材料的能力、熔体及所得非晶态材料的热特性、一种或者数种加工技术、所得非晶态材料的尺寸和质量、以及冷却技术。一般来讲,形成 Al_2O_3 含量较高的非晶态材料,尤其是当不含已知的玻璃形成剂,例如 As_2O_3 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、碱金属氧化物和碱土金属氧化物时,需要相对较高的骤冷速率。类似地,因为较难足够快速地移除热量,所以将熔体冷却至较大尺寸的非晶态材料比较困难。

[0060] 在本发明的一些实施例中,将原料加热至颗粒形式的熔化状态并随后冷却至玻璃颗粒。通常,所述颗粒的粒度大于 25 微米(μm)(在一些实施例中,大于 50、100、150、或者甚至 200 微米(μm))。

[0061] 在根据本发明的方法制备非晶态材料时,据信实现的淬火速率高于 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 或者甚至 10^6 °C/sec(即,分别以不足 10 秒、不足 1 秒、不足十分之一秒、不足百分之一秒或者甚至不足千分之一秒的时间使温度从熔化状态下降 1000 °C)。冷却熔体的技术包括将熔体排入冷却介质(例如,高速喷气流、液体(例如,冷却水)、金属板(包括急冷金属板)、金属辊(包括急冷金属辊)、金属球(包括急冷金属球)、等等)。本领域已知的其它冷却技术包括辊激冷。例如,辊激冷的方法可以是利用通常高于熔点达 20 至 200 °C 的温度熔融金属氧化物源,并利用高压(例如,利用诸如空气、氩或氮等气体)将熔体喷射到一个或者多个高速旋转辊上冷却/骤冷。通常,辊由金属制成并接受水冷。金属叠箱模具也可以用于冷却/骤冷熔体。

[0062] 据信冷却速率影响淬火非晶态材料的性质。例如,玻璃化转变温度、玻璃密度以及其它性质通常随冷却速率改变。

[0063] 也可以在受控气氛,例如还原、中性或氧化环境,中快速冷却,以保持和/或影响冷却期间所需的氧化状态等。所述气氛还可以通过利用过冷却液体影响结晶动力学的方法

影响玻璃形成。例如,与在空气中相比,已报导氩气氛中 Al_2O_3 熔体无结晶的较大过冷度。

[0064] 在一种方法中,例如美国专利 6,254,981(Castle) 的报导,可以利用火焰熔融制备非晶态材料。在这一方法中,将一种或者数种金属氧化物源(例如,以颗粒形式,有时称作“进料颗粒”)直接送入喷燃器(如甲烷-空气喷燃器、乙炔-氧喷燃器、氢-氧喷燃器、等等),并随后利用例如水、冷却油、空气骤冷它。例如,可以通过研磨、团聚(例如,喷雾干燥)、熔融、或烧结金属氧化物源形成进料颗粒。送入火焰的进料颗粒粒度通常决定了所得非晶态颗粒的粒度。

[0065] 也可以通过其它技术获得玻璃的一些实施例,例如:包括自由降落冷却的激光纺丝熔体法、泰勒线技术、等离子管技术、锤砧技术、离心骤冷法、气枪喷涂细片冷却法、单辊和双辊骤冷法、辊-板骤冷法以及悬滴熔体提取法(参见,例如 Rapid Solidification of Ceramics, Brockway 等人, Metals And Ceramics Information Center, A Department of Defense Information Analysis Center, Columbus, OH, 1 月, 1984)。也可以通过其它技术获得一些玻璃的实施例,例如:合适前体的热(包括火焰或激光或等离子辅助的)高温分解、金属前体的物理蒸汽合成(PVS)以及机械化学处理。用于形成熔体、冷却/骤冷熔体和/或换句话说讲形成玻璃的其它技术包括熔融提取和气体或离心雾化。

[0066] 气体雾化涉及加热进料颗粒至将其转变成熔体。通过接触击穿空气射流使此类熔体的细流雾化(即,将细流分成细小的小滴)。随后可收回所得基本上离散的、大致椭圆体的玻璃颗粒(如小珠)。小珠粒度的实例包括直径在约 5 微米(μm)至约 3mm 范围内的粒度。例如,可依据美国专利 5,605,870(Strom-Olsen 等人)的报导执行熔体提取。例如,美国专利 6,482,758(Weber) 报导的利用激光束加热的拼装玻璃成形技术也可以用于制备可用于本发明的玻璃。

[0067] 示例性粉末进料装置如图 1 至 6 所示。粉末进料器组件 1000 盛放并向火焰熔融器件 1500 输送粉末 1110。火焰熔融装置 1500 包括用于接纳粉末 1110 的粉末接纳部分 1510, 以将粉末 1110 熔融并转变成另外的一种或数种材料,例如本文所公开的那些。通过粉末进料器组件 1000 的卸料口 1130 将粉末 1110 输送进粉末接纳部分 1510。连接管 1900 设置在卸料口 1130 和粉末接纳部分 1510 之间。此外,紧靠卸料口 1130 设置漏斗 1300, 以接纳并引导离开卸料口 1130 后的粉末 1110 流。

[0068] 粉末进料器组件 1000 包括用于容纳粉末 1110 的料斗 1100。通常,料斗 1100 包括圆柱形壁限定的本体 1120, 当然其它本体形状也是可能的。此外,可以利用整片或多片物料制成料斗 1100。在示出的示例性实施例中,料斗 1100 也包括盖板部分 1200。盖板部分 1200 包括用于将粉末 1110 送入料斗 1100 的开口 1710。可以利用任何市售的输送部件,例如螺旋进料器、振动进料器或刷式进料器,为料斗 1100 填充粉末 1110。盖板部分 1200 也可以包括含有轴安装口 1422(如图 6 所示)的部分。

[0069] 刷子组件 1400 设置在料斗 1100 的本体 1120 内。刷子组件 1400 连接用于旋转刷子组件 1400 的装置,例如马达 1800。马达 1800 也可以连接用于调整马达 1800 转速的装置(例如马达转速控制器 1850)。刷子组件可以使用例如尼龙条刷(例如,(总高度 1 英寸(2.5cm)、刚毛长度 5/16 英寸(0.8cm)和直径 0.02 英寸(5 毫米)),零件号 74715T61, 可得自 McMaster-Carr, Chicago, IL)。将刷子组件连接到轴,该轴继而使直流齿轮马达(130V, 变速比 60 : 1, 扭矩 221b. in.)(可得自,例如 Bodine Electric Company, Chicago, IL) 连

接并驱动该轴。可以利用可调马达控制器（例如，FPM 型可调速 PM 马达控制器，型号 818，也可得自 Bodine）控制马达转速。

[0070] 刷子组件 1400 包括具有远端 1411 和近端 1412 的刚毛元件 1410。当将粉末 1110 置于用于向火焰熔融器件 1500 输送物料的料斗 1100 中时，刷子组件 1400 在料斗 1100 内旋转。当刷子组件 1400 旋转时，一个或者数个刚毛元件 1410 推动料斗 1100 中的粉末 1110 通过筛选部件 1600。可以通过调整刷子组件 1400 的旋转速度控制粉末 1110 通过筛选部件 1600 的进料速率。

[0071] 刷子组件 1400 与筛选部件 1600 共同作用，将所需性质的粉末 1110 从卸料口 1130 输送至火焰熔融器件 1500 的粉末接纳部分 1510。刚毛 1410 的远端 1411 紧靠筛选部件 1600 定位。尽管可以在刚毛 1410 的远端 1411 与筛选部件 1600 之间采用小间隙，通常使该间隙与粉末的粒度保持相同的数量级，然而，本领域的普通技术人员将了解该间隙可以大得多，具体尺寸取决于待处理的粉末的具体性质。也可以将刚毛 1410 的远端 1411 设置成与筛选部件 1600 齐平，或者设置成突出在筛选部件 1600 的筛孔 1610 内并穿过该孔伸长。为了使刚毛 1410 穿过筛孔 1610 突出，至少一些刚毛 1410 的直径必需小于孔径。刚毛元件 1410 可以包括不同直径和长度的刚毛组合，并且任何具体组合均取决于所需的操作条件。

[0072] 刚毛 1400 末端 1411 伸长进入并穿过筛孔 1610，使刚毛 1410 可以打破任何跨越孔口 1610 形成的颗粒桥塞。刚毛 1410 也将趋于打破粉末进料通常会发生的其它类型的阻塞。刚毛元件 1410 可以为一体的片，或者也可以利用多件刚毛片段形成。此外，如果期望刚毛元件伸长进入和 / 或通过筛孔，所选的刚毛 1410 尺寸就必需小于最小的筛孔 1610。

[0073] 参见图 3，在示出的示例性实施例中，料斗 1100 可以包括限定圆柱形本体 1120 的壁。该形状便于提供对称性，从而可以更多的控制来自卸料口 1130 的粉末流量。此外，圆柱形形状更适于采用旋转的刷子组件 1400，因为刚毛元件 1410 可以延伸至壁，在筛选部件上留下很少或者不留可以积聚粉末的区域。然而，当具体使用条件必需时，也可以使用其它几何形状。

[0074] 料斗 1100 还包括盖板部分 1200。盖板部分 1200 具有用于接收来自料斗进料器组件 1700 的粉末 1110 的开口 1710。盖板部分 1200 与本体 1120 共同形成粉末室 1160。也可以省略或可密封盖板部分 1200 的开口 1710，使例如氮气、氩气或氦气可以进入料斗 1100 的进气管线 1150，用于气氛中性化或者支持将粉末或颗粒输送至火焰熔融器件。此外，气体可以用于粉末或颗粒周围气氛的控制系统。此外，进气管线 1910 可以位于，例如连接管 1900 的卸料口 1130 后方。

[0075] 可以振动整个粉末进料器组件 1000，以进一步支持粉末输送。可选地，可振动筛选部件，以支持通过粉末进料器组件 1000 输送粉末。本领域的普通技术人员将认识到可使用其它可能的振动装置，并且存在大量的商业振动系统和装置，可根据具体使用条件利用它们。

[0076] 参见图 1 至 6，当料斗 1100 包括盖板 1200 和本体 1120 时，可移除盖板 1200 可以在清洁或更换筛选部件 1600 时方便接近粉末室 1160。此外，刷子组件 1400 的定位可以在刚毛元件 1410 和筛选部件 1600 之间形成期望的接合。当刷子组件 1400 连接到转轴 1420 时，轴 1420 可突出在盖板 1200 的开口 1422 外，以被例如马达 1800 驱动。可通过例如转速控制器 1850 的装置控制刷子组件 1400 的转速。有关该示例性粉末进料装置的其他细节见

2005年6月23日公布的美国专利公开 US2005-0133974A1。

[0077] 添加某些金属氧化物可以改变本发明使用的陶瓷的性质和 / 或晶体结构或微结构, 以及用于陶瓷制备的原料和中间体的处理。例如, 已观察到例如 MgO、CaO、Li₂O 和 Na₂O 的氧化物添加剂可同时改变玻璃的 T_g 与 T_x (其中 T_x 为结晶温度)。虽然不想受理论的约束, 但据信此类添加剂影响玻璃的形成。此外, 例如, 此类氧化物添加剂可以降低整个体系的熔融温度 (即, 使体系移向较低的熔融共晶体), 并方便玻璃的形成。多组分体系 (四元等) 中的复合共晶基组合物可以具有较好的玻璃形成能力。也可以用添加必需的规定氧化物以外的一种或者数种金属氧化物的方法影响液体熔体的粘度以及其加工范围内的玻璃粘度。

[0078] 添加材料也可以影响玻璃以及包含玻璃的陶瓷结晶, 形成玻璃陶瓷。例如, 某些金属、金属氧化物 (例如, 钛酸盐和锆酸盐), 以及氟化物可以用作成核剂, 导致有益的晶体异相成核。此外, 添加某些氧化物可以改变再加热时玻璃的亚稳态相性质, 除去玻璃光泽。在另一方面, 对于包含晶体 ZrO₂ 的根据本发明的陶瓷, 添加已知可稳定四方晶系 / 立方晶系形式的 ZrO₂ 的金属氧化物 (例如, Y₂O₃、TiO₂、CeO₂、CaO 和 MgO) 可为可取的。

[0079] 具体选择用于制备本发明使用的陶瓷的金属氧化物源和其它添加剂时通常考虑, 例如所需组合物、微结构、结晶度、物理特性 (例如, 硬度或韧性)、不良杂质的存在、视觉外观 (例如, 色彩)、以及用于制备陶瓷的具体工艺 (包括设备以及熔化和 / 或固化之前和 / 或期间原料的任何提纯) 的期望或必需特性。

[0080] 在某些情况下, 可以优选掺入有限量的选自下列物质组成的组的金属氧化物: B₂O₃、Bi₂O₃、Na₂O、P₂O₅、SiO₂、TeO₂、V₂O₅、碱金属氧化物和碱土金属氧化物、以及它们的组合。添加氧化物来源, 包括商业来源, 包括氧化物本身、复合氧化物、元素性 (例如 Si) 粉末、矿石、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氯化物、氢氧化物等。例如, 可以添加这些金属氧化物, 以改变所得玻璃陶瓷的物理特性和 / 或改进处理。例如, 根据所需性质, 在使用时, 这些金属氧化物添加量通常为以玻璃陶瓷的重量计总共大于 0 至 10 重量% (在一些实施例中, 总共大于 0 至 5 重量%, 或者甚至总共大于 0 至 2 重量%)。

[0081] 可用的制剂包括处于或接近一种或者数种共晶组合物 (如三元共晶组合物) 的制剂。除了本文所公开的组合物以外, 本领域的技术人员在阅读本公开之后, 其它此类组合物, 包括四元和其它更多元共晶组合物, 可变得显而易见。

[0082] 可用多种方法, 包括光学显微镜法、电子显微镜法、差热分析法 (DTA) 和 x 射线衍射法 (XRD), 确定材料的微结构或相组成 (玻璃 / 晶体)。

[0083] 利用光学显微镜法时, 非晶态材料通常由于缺乏诸如晶界的光散射中心而主要为透明的, 但晶体材料显示出晶体结构并由于光散射效应而为不透明的。

[0084] 可利用 -100+120 目粒级 (即在 150 微米 (μm) 目径和 125 微米 (μm) 目径的筛网之间收集的筛分) 计算颗粒 (如小珠) 等的非晶态颗粒 (或玻璃) 的 % 收率。以以下的方式执行测量。在载玻片上铺展一层颗粒、小珠等。利用光学显微镜观察颗粒、小珠等。利用光学显微镜目镜中的十字准线作为导向, 根据其光学透明度计数沿直线放置的要么非晶态的, 要么晶态的 (即, 如果它们是透明的, 就是非晶态的) 颗粒、小珠的数目。通常对总共 500 个颗粒、小珠等计数, 但也可采用较少的颗粒、小珠等, 和通过非晶态颗粒、小珠等的数目被颗粒、小珠等的总数除的方法确定非晶态材料的 % 收率。用于制备非晶态 (或玻璃) 颗粒的方法实施例可以具有至少 50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 或者甚

至 100% 的收率。

[0085] 如果期望所有的颗粒均为非晶态颗粒（或玻璃），而所得收率小于 100%，则可使非晶态（或玻璃）颗粒与晶态（或非玻璃）颗粒分离。例如，可以通过任何传统技术进行此类分离，包括根据密度或光学透明度分离。

[0086] 在利用 DTA 时，如果材料相应的 DTA 迹线包含放热的结晶信号 (T_x)，就将该材料分类为非晶态的。如果相同的迹线在低于 T_x 的温度下还包含吸热信号 (T_g)，就认为它是由玻璃相组成的。如果材料的 DTA 迹线不包含此类信号，就认为其包含晶相。

[0087] 可利用以下方法进行差热分析 (DTA)。可利用 -140+170 目粒级（即在 105 微米 (μm) 目径和 90 微米 (μm) 目径的筛网之间收集的筛分) 进行 DTA 操作（利用例如可以商品名“NETZSCH STA 409DTA/TGA”得自 Netzsch Instruments, Selb, Germany 的仪器）。将一定量的每个筛分样本（通常约 400 毫克 (mg)）置于 100 微升的 Al_2O_3 样本夹持器上。在静止空气中以 10°C / 分钟的速率将每个样本由室温（约 25°C ）加热至 1100°C 。

[0088] 利用粉末 x 射线衍射, XRD,（利用例如可以商品名“PHILLIPSEXRG 3100”得自 Phillips, Mahwah, NJ 的 x 射线衍射仪, 具有 1.54050 埃的铜 $K\alpha 1$ 辐射），可以通过结晶材料的 XRD 迹线中存在的峰部与 XRD 的晶相图谱的比较确定存在于材料中的相, 所述 XRD 图谱见国际衍射数据中心 (International Center for Diffraction Data) 公布的 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 数据库。此外, 可以利用 XRD 定性确定相的类型。存在宽漫射强度峰部被认为是材料的非晶态性质的指示。同时存在宽峰部和轮廓分明的峰部被认为是玻璃基质内晶体物质存在的指示。

[0089] 在一些实施例中, 选择用于后续加工（例如, 聚结）的非晶态颗粒粒度。在将进行聚结的一些实施例中, 为了生产平均晶胞尺寸小于 3 微米 (μm)（在一些实施例中, 小于 2、1、0.75、或者甚至小于 0.5 微米 (μm)）的自体非晶态材料, 非晶态材料的平均粒度小于 3 微米 (μm)（在一些实施例中, 小于 2、1、0.75、或者甚至小于 0.5 微米 (μm)）。虽然不想受理论的约束, 但据信较小的晶胞尺寸导致固化陶瓷的机械性能改善（例如, 较高的强度和较高的硬度）。

[0090] 初始形成的陶瓷主体（包括结晶之前的玻璃）的尺寸可大于期望值。例如, 包含玻璃的陶瓷颗粒是较小粒度的颗粒是可取的。如果玻璃具有期望的几何形状和 / 或尺寸, 通常就不需要减小尺寸。可以利用本领域已知的破碎和 / 或粉碎技术, 包括碾压、颚式破碎、锤磨作用、球磨研磨、喷射研磨、冲挤式研磨等等将玻璃或陶瓷转变成较小的碎片。在一些实施例中, 可以利用本领域的技术人员已知的方法对玻璃或陶瓷分类, 以仅选择一小部分具有所需尺寸特性的材料用于进一步加工。

[0091] 在一些实施例中, 初始形成的陶瓷（包括结晶之前的玻璃）可以形成期望的平均粒度（例如, 小于 3 微米 (μm)）。可以利用喷射高温分解、等离子加工和蒸汽凝结形成较小的粒度。

[0092] 根据本发明, 可以通过固化初始形成的陶瓷颗粒制备较大尺寸（例如, 大于 1mm）的非晶态本体。例如, 在一些实施例中, 可通过在高于玻璃化转变温度的温度下固化（即聚结）玻璃的方法制备制品。该聚结步骤其实就是由两个或更多个较小颗粒形成较大尺寸的本体。例如, 如同存在低于放热温度 (T_x) 时的吸热 (T_g) 的证明, 在发生大量结晶 (T_x) 之前进行玻璃的玻璃化转变 (T_g)。例如, 用于聚结的温度和压力可以取决于玻璃的组成以及所

得材料的必需密度。该温度应高于玻璃化转变温度。在某些实施例中,加热至约 800°C 至 1200°C (在一些实施例中,800°C 至 1000°C,850°C 至 1100°C,或者甚至 900°C 至 1000°C) 范围内的至少一个温度。

[0093] 通常,在聚结期间为玻璃体加压(例如,大于零至 1GPa 或更多)。通常,该压力小于 100MPa(15,000psi)。在一个实施例中,将一定量的颗粒,等置于模具中并在高于玻璃化转变的温度下进行热压,其中玻璃的粘性流动导致聚结成相对大的部分。代表性的聚结技术实例包括热压、热等静压处理、热挤出、热锻等(例如,烧结、等离子辅助烧结)。例如,包含玻璃的颗粒(例如,通过破碎获得)(包括小珠和微球)、纤维等可以形成较大的粒度。聚结还可以导致成形为必需形状(例如,几何形状)的自体。还可以通过多种方法,包括非热压或热压烧结、锻造、热挤出等实现玻璃聚结。

[0094] 在一些实施例中,可以在压力高于 1.1atm.(在一些实施例中,压力高于 1.25atm.、1.5atm.、2atm.、5atm. 或者甚至高于 10atm.) 的气体气氛(例如,氮气)中执行聚结,与以相同方式加热的相同玻璃相比,这一压力足以提高玻璃的致密化速率,并且其中压力大于 1.1atm.(在一些实施例中,压力高于 1.25atm.、1.5atm.、2atm.、5atm.、或者甚至高于 10atm.) 的气体气氛与待固化玻璃的至少一部分的外表面的至少一部分直接接触(例如,参见 2004 年 7 月 29 日提交的美国序列号 No. 10/901,638 的专利申请),不同的是在后一种加热期间在压力 1.0atm. 的大气中执行聚结。

[0095] 在一些实施例中,可以对聚结制品执行热处理,以形成至少部分结晶的制品。一般来讲,可以多种方法,包括本领域已知的用于玻璃热处理,以形成玻璃陶瓷的方法中的任何一种进行热处理。例如,可以分批进行热处理,例如利用电阻式、感应式或气体加热炉。作为另外一种选择,例如,颗粒(或其一部分)的热处理可以例如连续进行,例如利用回转窑、流化床加热炉或摆式窑。在使用回转窑或摆式窑时,材料通常直接送入高温运行的窑。在流化床加热炉中,待热处理的玻璃通常悬浮在气体(例如,空气、惰性气体或还原气体)中。在一些实施例中,加热玻璃体超过玻璃化转变温度与复合体的热处理在一步中完成。

[0096] 处于高温的时间可以在数秒(在一些实施例中,甚至小于 5 秒)至数分钟至数小时的范围内。该温度通常在玻璃的结晶温度 T_x 至 1600°C,更通常 900°C 至 1600°C,并且在一些实施例中 1200°C 至 1500°C 的范围内。本发明还涵盖了以多个步骤执行某些热处理(例如,一个步骤用于成核,另一个步骤用于晶体生长;其中致密化通常也发生在晶体生长步骤期间)。当进行多步骤的热处理时,通常期望控制成核速率和晶体生长速率之一或两者。一般来讲,在大多数的陶瓷加工操作期间,通常期望获得最大程度的致密化,而无大量的晶体生长。虽然不想受理论的约束,但一般来讲据信在陶瓷领域较大的晶体尺寸导致较低的机械性能,而较小的平均微晶尺寸导致改善的机械性能(例如,较高的强度和较高的硬度)。特别是,非常期望形成密度至少是 90%、95%、97%、98%、99%、或者甚至至少 100% 的理论密度的陶瓷,其中平均晶体尺寸小于 0.15 微米(μm),或者甚至小于 0.1 微米(μm)。

[0097] 在本发明的一些实施例中,可以在热处理之前为玻璃或包含玻璃的陶瓷退火。在此类情况下,通常在低于玻璃 T_x 的温度下退火,时间为数秒至数小时或者甚至数天。通常,退火时间少于 3 小时,或者甚至少于一小时。可选地,也可以在不含空气的气氛中退火。此外,可以在不同气氛下进行热处理的不同阶段(即成核步骤和晶体生长步骤)。据信,根据本发明的玻璃的 T_g 与 T_x ,以及 T_x-T_g 可以因热处理期间使用气氛而异。

[0098] 本领域的技术人员可以利用本领域已知的技术通过玻璃的时间温度转变 (TTT) 研究确定合适的条件。本领域的技术人员在阅读本发明公开之后,应该能够提供用于制备本发明使用的玻璃陶瓷的玻璃的 TTT(时间温度转变)曲线,确定合适的成核和/或晶体生长条件,以提供本发明使用的玻璃陶瓷。

[0099] 例如,热处理方法可以是将材料直接送入高温的退火炉。例如,作为另外一种选择,可以将材料送入温度低得多的(例如,室温)退火炉,并随后以预定的加热速率加热至必需的温度。本发明涵盖了在不含空气的气氛中进行的热处理。在一些情况下,在一种或者数种还原气氛中热处理甚至可能更为可取。此外,例如,可期望在气体压力下热处理,例如在热等静压处理炉,或气压炉中热处理。虽然不想受理论的约束,但据信气氛可以影响玻璃和玻璃陶瓷中一些组分的氧化状态。此类氧化状态的变化可以引起玻璃和玻璃陶瓷的色彩变化。此外,气氛可能影响成核与结晶步骤(例如,气氛可影响一些玻璃物质的原子迁移率)。

[0100] 本发明还涵盖了进行其他的热处理,以进一步改善材料的必需性质。例如,可以进行热等静压处理(例如,在约 900°C 至约 1400°C 的温度下),以移除残余孔隙、提高材料密度。

[0101] 通常,玻璃陶瓷强度高于用于形成它们的玻璃的强度。从而,可以根据例如玻璃转变成一种或者数种晶体陶瓷相的程度调整材料强度。作为另外一种选择或者另外地,材料强度还可以受例如产生的成核位点数的影响,其继而可用于影响一种或者数种晶相的晶体数目并继而影响晶体尺寸。有关形成玻璃陶瓷的其他细节,参见,例如 Glass-Ceramics, P. W. McMillan, Academic Press, Inc., 第 2 版,1979。

[0102] 与其它许多类别的陶瓷加工(例如,烧结锻造材料至致密的烧结陶瓷材料)相比,在玻璃结晶形成玻璃陶瓷期间存在较少收缩(通常小于 30 体积%;在一些实施例中,小于 20 体积%、10 体积%、5 体积%或者甚至小于 3 体积%)。实际收缩量取决于例如玻璃的组成、热处理时间、热处理温度、热处理压力、待结晶玻璃的密度、形成晶相的一个或者数个相对量、以及结晶度。可以通过本领域已知的常规技术,包括通过膨胀测定法、阿基米德法、或者测量热处理之前和之后的材料尺寸的方法测量收缩量。在一些情况下,热处理期间可能释放一些挥发性物质。

[0103] 在一些实施例中,相对低的收缩特征可以为尤其有利的。例如,制品可以在玻璃相中成形为必需的形状和尺寸(即近终形),接着热处理,以使玻璃至少部分地结晶。因此,可以实现与结晶材料的制造和加工相关的相当大的成本节省。

[0104] 在另一方面,例如在一些用于制备本发明使用的玻璃陶瓷的示例性玻璃的热处理期间,可以在高于约 900°C 的温度下发生诸如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和/或立方晶系/四方晶系 ZrO_2 (在一些情况下为单斜 ZrO_2) 的相的形成。虽然不想受理论的约束,但是据信有关氧化锆的相为由玻璃成核的第一相。据信一般来讲在高于约 925°C 的温度下形成 Al_2O_3 、 ReAlO_3 (其中 Re 为至少一种稀土金属阳离子)、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等相。通常,该成核步骤期间的微晶尺寸是纳米数量级的。例如,已观察到小至 10 至 15 纳米的晶体。在至少一些实施例中,利用约 1300°C 热处理约 1 小时将形成完全的结晶。一般来讲,成核与晶体生长的每一步骤的热处理时间均可在数秒钟(在一些实施例中,甚至小于 5 秒钟)至数分钟至一小时或更多的范围内。

[0105] 可以通过根据 ASTM 标准 E 112-96 “确定平均粒度的标准测试方法” (Standard Test Methods for Determining Average Grain Size) 的截线法确定平均晶体尺寸。将样本装配在通常为直径约 2.5cm 和高约 1.9cm 的圆柱体树脂的镶嵌树脂 (例如可以商品名 “TRANSOPTICPOWDER” 得自 Buehler, Lake Bluff, IL 的树脂) 中。采用磨光器 (例如可以商品名 “EPOMET 3” 得自 Buehler, Lake Bluff, IL 的磨光器) 利用常规的打磨技术制备装配部分。利用金刚石砂轮磨制样本约 3 分钟, 接着用 45、30、15、9、3 和 1 微米的金刚石研磨液分别研磨 5 分钟。为已装配并磨光的样本溅镀一薄层金-钯, 并利用扫描电子显微镜 (例如得自 JEOL, Peabody, MA 的 JSM 840A 型) 观察。利用样本中发现的微结构的代表性后向散射电子 (BSE) 显微图确定平均微晶尺寸, 方法如下。计数与每单位长度的横截显微图绘制的随机直线相交的微晶数目 (N_L)。利用这一数目根据以下公式确定平均微晶尺寸。

[0106]

$$\text{平均晶体尺寸} = \frac{1.5}{N_L M}$$

[0107] 其中 N_L 为每单位长度相交的微晶数, M 为显微图的放大倍率。

[0108] 在另一方面, 本发明使用的玻璃陶瓷可以包含至少 1 体积%、2 体积%、3 体积%、5 体积%、10 体积%、15 体积%、20 体积%、25 体积%、30 体积%、35 体积%、40 体积%、45 体积%、50 体积%、55 体积%、60 体积%、65 体积%、70 体积%、75 体积%、80 体积%、85 体积%、90 体积%、95 体积%、97 体积%、98 体积%、99 体积%、或者甚至 100 体积% 的微晶。存在于本发明使用的玻璃陶瓷中的微晶的平均尺寸小于 1 微米, 小于 0.5 微米, 小于 0.3 微米, 小于 0.2 微米 (μm), 或者甚至小于 0.15 微米 (μm)。多个微晶, 通常为至少两相的微晶, 组成玻璃陶瓷的晶胞。

[0109] 可以存在于根据本发明的陶瓷中的晶相实例包括: 氧化铝 (例如, α 氧化铝和过渡型氧化铝)、REO、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 (例如, 立方晶系 ZrO_2 和四方晶系 ZrO_2)、一种或多种其它金属氧化物, 例如 BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、 MgO 、 MnO 、 NiO 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 SrO 、 TeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 ZnO 、以及“复合金属氧化物” (包括复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物 (例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ REO (例如, ReAlO_3 (例如, GdAlO_3 、 LaAlO_3)、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ (例如, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$)、以及 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (例如, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$))、复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (例如, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、与复合 $\text{ZrO}_2 \cdot$ REO (例如, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$))、以及它们的组合。通常, 根据本发明的陶瓷不具有共晶微结构特征。

[0110] 在一些实施例中, 根据本发明的陶瓷还包含, 以该陶瓷的总重量计, 最多 30 重量% 的 ZrO_2 和 / 或 HfO_2 (在一些实施例中, 以该陶瓷的总重量计, 15 重量% 至 30 重量% 范围内的 ZrO_2 和 / 或 HfO_2)。

[0111] 本发明还涵盖了取代复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物 (例如, 复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ REO 和 / 或复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (例如, 呈现石榴石晶体结构的铝酸钇)) 中的部分铝阳离子。例如, 可以用选自由下列元素组成的组的元素的至少一种阳离子取代复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 中的部分 Al 阳离子: Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si、Co、以及它们的组合。例如, 可以用选自由下列元素组成的组的元素的至少一种阳离子取代复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 中的部分 Y 阳离子: 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、以及它们的组合。此外, 例如, 可以用选自由下列元素组成的组的元素的至少一种阳离子取代复合 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ REO 中的部分稀土金属阳离子: Y、Fe、Ti、Mn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Mg、Ca、Sr、以及它们的组合。上述阳离子的取代可以影响陶瓷的性质 (例如, 硬度、韧性、强度、热导率等)。

[0112] 为形成本发明使用的玻璃陶瓷实施例而对玻璃执行热处理,由此形成的晶体可以为例如针状等轴、柱状或扁平长条状结构。

[0113] 以玻璃或玻璃陶瓷的总重量计,本发明使用的玻璃和玻璃陶瓷的一些实施例,以及用于制备此类玻璃陶瓷的一些玻璃,包含至少 75 重量% (在一些实施例中,至少 80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90 重量%;在一些实施例中,在 75 重量%至 90 重量%的范围内)的 Al_2O_3 ,至少 0.1 重量% (在一些实施例中,至少 1 重量%,至少 5 重量%,至少 10 重量%,至少 15 重量%,至少 20 重量%或 23.9 重量%;在一些实施例中,在 10 重量%至 23.9 重量%或者 15 重量%至 23.9 重量%的范围内)的 La_2O_3 ,至少 1 重量% (在一些实施例中,至少 5 重量%,至少 10 重量%,至少 15 重量%,至少 20 重量%或者甚至 24.8 重量%;在一些实施例中,在 10 重量%至 24.8 重量%,15 重量%至 24.8 重量%的范围内)的 Y_2O_3 ,以及至少 0.1 重量% (在一些实施例中,至少 1 重量%,至少 2 重量%,至少 3 重量%,至少 4 重量%,至少 5 重量%,至少 6 重量%,至少 7 重量%或者甚至 8 重量%;在一些实施例中,在 0.1 重量%至 8 重量%或者 0.1 重量%至 5 重量%或者 0.1 重量%至 2 重量%的范围内)的 MgO 。

[0114] 以玻璃陶瓷或玻璃的总重量计,本发明使用的玻璃和玻璃陶瓷的一些实施例,及用于制备此类玻璃陶瓷的一些玻璃,包含至少 75 重量% (在一些实施例中,至少 80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90 重量%;在一些实施例中,在 75 重量%至 90 重量%的范围内)的 Al_2O_3 ,以及至少 1 重量% (在一些实施例中,至少 5 重量%,至少 10 重量%,至少 15 重量%,至少 20 重量%或者甚至 25 重量%;在一些实施例中,在 10 重量%至 25 重量%,15 重量%至 25 重量%的范围内)的 Y_2O_3 。

[0115] 以玻璃陶瓷或玻璃的总重量计,本发明使用的玻璃和玻璃陶瓷的一些实施例,以及用于制备此类玻璃陶瓷的一些玻璃,包含至少 75 重量% (在一些实施例中,至少 80 重量%、85 重量%、或者甚至至少 90 重量%)的 Al_2O_3 ,以及至少 10 重量% (在一些实施例中,至少 15 重量%、20 重量%、或者甚至至少 25 重量%)的 Y_2O_3 。

[0116] 以玻璃陶瓷或玻璃的总重量计,包含 ZrO_2 和 / 或 HfO_2 的本发明使用的玻璃和玻璃陶瓷的一些实施例,以及用于制备此类玻璃陶瓷的一些玻璃中存在的 ZrO_2 和 / 或 HfO_2 含量可以为至少 5 重量%、10 重量%、15 重量%或者甚至至少 20 重量%。

[0117] 例如,根据本发明的某些玻璃的玻璃化转变温度可在约 750°C 至约 950°C 范围内。

[0118] 可以如下方法测定本发明使用的陶瓷的平均硬度。将部分材料装配在通常直径约 2.5cm 和高度约 1.9cm 的圆柱体树脂的镶嵌树脂 (可以商品名“TRANSOPTIC POWDER”得自 Buehler, Lake Bluff, IL) 中。采用磨光器 (例如可以商品名“EPOMET 3”得自 Buehler, Lake Bluff, IL 的磨光器) 利用常规的打磨技术制备装配部分。利用包括 125 微米 (μm) 金刚石的金刚石砂轮磨制样本约 3 分钟,接着用 45、30、15、9、3 和 1 微米的研磨液分别研磨样本 5 分钟。利用配有 Vickers 压头的常规微硬度测试仪 (例如可以商品名“MITUTOYO MVK-VL”得自 Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan 的仪器) 以 100 克的压入负荷测量微硬度。根据 ASTM 测试方法 E384 “材料微硬度的测试方法 (1991)” (ASTM Test Method E384 Test Methods for Microhardness of Materials (1991)) 的导则测量微硬度。平均硬度为 10 次测量的平均值。

[0119] 例如,本发明使用的某些玻璃的平均硬度可以为至少 5GPa (在一些实施例中,至

少 6GPa、7GPa、8GPa 或 9GPa；通常在约 5GPa 至约 10GPa 的范围内），并且根据本发明的玻璃陶瓷或者包含玻璃和晶体陶瓷的本发明使用的陶瓷为至少 5GPa（在一些实施例中，至少 6GPa、7GPa、8GPa、9GPa、10GPa、11GPa、12GPa、13GPa、14GPa、15GPa、16GPa、17GPa、或 18GPa（或更多）；通常在约 5GPa 至约 18GPa 的范围内）。

[0120] 例如，在至少 25℃ 至约 900℃ 的温度范围内，本发明使用的某些玻璃的热膨胀系数可以在约 $5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至约 $11 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内。

[0121] 在一些实施例中，本发明的陶瓷可以用于形成磨料制品和刀具以及刀具镶块，包括，例如磨粒和 / 或用于粘结磨具的连续粘结相（即基质）。例如，在一些实施例中，本发明的陶瓷还可包括分散相，诸如碳化物、氮化物、硼化物、金刚石、以及它们的组合（即，它们的混合物以及固溶体）。在一些实施例中，陶瓷包括最多 50 体积%（在一些实施例中，最多 45 体积%、40 体积%、35 体积%、30 体积%、25 体积%、20 体积%、15 体积%、或者甚至最多 10 体积%）的分散相。

[0122] 磨粒可复合在磨料制品中，或者以松散形式使用磨粒。根据本发明的磨料制品可以包含粘结剂和多个磨粒，其中磨粒的至少一部分为根据本发明的磨粒或者粘结剂（即基质）为根据本发明的陶瓷。示例性磨料产品包括涂附磨料制品、粘结磨料制品（例如，砂轮）、非织造磨料制品、以及研磨刷。涂附磨料制品通常包括含有第一和第二相对主表面的背衬，并且其中粘结剂和多个磨粒在第一主表面的至少一部分上形成磨料层。

[0123] 在一些实施例中，优选的是，以磨料制品的磨粒总重量计，磨料制品中至少 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、90 重量%、95 重量%、或者甚至 100 重量%的磨粒为根据本发明的磨粒。

[0124] 在使用前通常将磨粒级配为给定的粒度分布。此类分布通常具有从粗粒至细粒的粒度范围。在研磨领域，该范围有时称作“粗筛分”、“对照筛分”和“细筛分”。根据行业认可的级配标准级配的磨粒将每个标称级配的粒度分布指定在若干极限值内。此类行业认可的级配标准（即，规定的标称级配）包括称为 American National Standards Institute, Inc. (ANSI) 标准、Federation of European Producers of Abrasive Products (FEPA) 标准、以及 Japanese Industrial Standard (JIS) 标准的标准。在一个方面，本发明提供了多种具有指定标称级配的磨粒，其中多种磨粒的至少一部分为根据本发明的磨粒。在一些实施例中，优选的是，以多种磨粒的总重量计，至少 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、85 重量%、90 重量%、95 重量%、或者甚至 100 重量%的多种磨粒为根据本发明的磨粒。

[0125] 在一些实施例中，磨料制品、刀具或刀具镶块的（真）密度，有时称作比重，是至少 40%（在一些实施例中，至少 45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、95%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或者甚至 100%）的理论密度。对于刀具和刀具镶块，（真）密度通常为至少 90%（在一些实施例中，至少 95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或者甚至 100%）的理论密度。通常，玻璃陶瓷磨粒的（真）密度通常为至少 85%（在一些实施例中，至少 90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或者甚至 100%）的理论密度。

[0126] 根据本发明的磨料制品的一些实施例的孔隙率在 25 体积%至 75 体积%的范围内

(在一些实施例中,在 35 体积%至 65 体积%,或者甚至 45 体积%至 55 体积%的范围内)。孔隙通常以连通孔的形式存在。可以通过本领域已知的技术,包括利用添加例如氧化铝或玻璃泡的多孔物质和 / 或例如有机材料的挥发性材料形成孔隙。根据本发明的刀具和刀具镶块的实施例的孔隙率在 0 至 10 体积%的范围内(在一些实施例中,在 0 至 5 体积%、0 至 3 体积%、或者甚至 0 至 2 体积%的范围内)。

[0127] 在一些实施例中,本发明的制品(例如,磨粒、刀具、刀具镶块等)的弯曲强度为至少 300MPa(在一些实施例中,至少 400、500、或者甚至 600MPa)。

[0128] 示例性砂轮见图 7。砂轮 70 具有分布于基质 74 中的玻璃陶瓷磨粒 72 和孔隙 73。

[0129] 示例性镗磨油石见图 8。镗磨油石 80 具有分布于基质 84 中的玻璃陶瓷磨粒 82。

[0130] 示例性刀具见图 9。刀具 90 包括具有分布于基质中的玻璃陶瓷磨粒 92 的刀具镶块 91。

[0131] 下面的非限制性实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例提到的具体材料及其数量,以及其它条件和细节,不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份额和百分比都按重量计。除非另外注明,否则所有实例均不包含有效量的 As_2O_3 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、碱金属氧化物和碱土金属氧化物。

[0132] 实例 1.

[0133] 在 50000ml 的瓷罐中装入多种粉末(如下面的表 1 所示,原料来源见表 3)和 24000 克水以及 40000g 氧化铝球(直径 15mm)的混合物。以 60 转 / 分钟(rpm)的转速搅拌罐的内容物 16 小时。混合后,喷雾干燥浆料,产生聚结物尺寸 60 至 90 微米的聚结前体粉末。

[0134] 在利用 1250°C 锻烧聚结粉末之后,缓慢地(0.2 克 / 秒)将粉末送入丙烷 / 氧气喷枪火焰,以熔融颗粒。用于熔融颗粒,从而产生熔化小滴的喷枪为可得自 Koshin-Rikagaku Co., Tokyo, Japan 的 KoshinRikagaku 喷燃器 KA-40。用于喷枪的丙烷和氧气流量如下。用于中心火焰(预混燃烧)的丙烷流量为 5 标准升 / 分钟(SLPM)和氧气流量为 6SLPM。用于外层火焰的丙烷流量为 15SLPM 和氧气流量为 80SLPM。缓慢地(0.2 克 / 秒)将已锻烧且选定尺寸的颗粒送入熔融颗粒并直接运载它们进入空气,以淬火并收集在不锈钢盘容器中的喷枪火焰。颗粒形状呈球形(下文称作“小珠”)且尺寸从数微米至 150 微米(μm)不等,并且要么为透明的(即,非晶态的)和 / 要么为不透明的(即,晶态的),具体情况因小珠而异。

[0135] 尤其是,大多数尺寸是 90 微米至 32 微米(μm)的小珠为透明的。更大的小珠和更小的的小珠趋向包括不透明小珠。

[0136] 在进行差热分析(DTA)时,筛分材料,保留 90 至 125 微米(μm)尺寸范围内的小珠(微球)。进行 DTA 测试(利用可以商品名“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”得自 Netzsch Instruments, Selb, Germany 的设备)。置于 100 微升 Al_2O_3 样本夹持器中的每份筛分样本量为 400 毫克。通过在静止的空气中以 10°C / 分钟的速率由室温(约 25°C)加热小珠至 1300°C 的方法确定材料的玻璃化转变温度(T_g)和结晶温度(T_x)。其它实例的这些 T_g 和 T_x 值报告见下面的表 1 和 2。

[0137] 表 1

[0138]

实例	批量, g	组分的% 重量	非晶态收率 %	玻璃化转变, T _g °C	玻璃化结晶, T _x °C
1	Al ₂ O ₃ :19360g La ₂ O ₃ :16600g Gd ₂ O ₃ :5025g ZrO ₂ :9288g	Al ₂ O ₃ :38.5 La ₂ O ₃ :33 Gd ₂ O ₃ :10 ZrO ₂ :18.5	99	843	925

[0139] 使 3800g 玻璃小珠与 4200g 去离子水以及 5g 聚丙烯酸铵盐 (Darvan 821A) 混合。该混合物接受两阶段研磨工序。在第一步中,使用 Drais 研磨机 (PML-H/V PU 型) 进行高强度小珠研磨,其中将 1.75mm 的氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 用作研磨剂。在第二步中,在 Drais, Advantis V15-PU 研磨机中利用较细的 YSZ 研磨剂 (0.3 至 0.4mm) 研磨。根据利用 Horiba 910 仪器的激光散射方法的测定,所得玻璃颗粒的平均粒度是 0.38 微米。

[0140] 将约 50 克的研磨所得玻璃颗粒置于石墨模具中并利用单轴压力装置 (可以商品名“HP-50”得自 Thermal Technology Inc., Brea, CA) 热压该颗粒。在 1300°C 的氮气气氛中利用压力 4ksi (27.6MPa) 热压。所得圆片的直径约 48mm 和厚约 5mm。进行其他的热压操作,制备其他的圆片。利用阿基米德方法测量热压材料的密度,并发现为约 5.5g/cm³,这是 99% 的理论密度。

[0141] 比较例 A

[0142] 将约 50 克的如实例 1 所述制备的前体玻璃小珠 (即,两阶段研磨工序之前的玻璃小珠) 根据实例 1 采用的相同步骤置于石墨模具中并利用单轴压力装置 (可以商品名“HP-50”得自 Thermal Technology Inc., Brea, CA) 热压。

[0143] 图 10 为比较例 A 材料的抛光切片的扫描电镜 (SEM) 显微图,这指示示例性晶胞 101。图 11 为实例 1 的抛光切片的 SEM 显微图。利用常规的装配和打磨技术制备抛光切片。利用磨光器 (可以商品名“ECOMET 3 TYPE POLISHER-GRINDER”得自 Buehler, Lake Bluff, IL) 打磨。利用金刚石砂轮磨制样本约 3 分钟,接着利用 45、30、15、9 和 3 微米 (μm) 的金刚石研磨液分别研磨三分钟。为抛光样本涂覆一薄层金-钯并利用 JEOL SEM (JSM 840A 型) 观察。实例 1 的材料明显是由尺寸小于 3 微米 (μm) 的晶胞组成的,这明显小于比较例 A 的尺寸。

[0144] 利用模式 A 程序测量根据 ASTM C1161 的三点挠曲性质。将样本加工成标称厚度 1.5mm、宽 2.0mm 和长 30mm。将夹头速度设定为 0.2mm/min。在三点弯曲测试中,将跨距设定为 20mm。将装有 Testworks IV 软件的 Alliance MTS 100 Testframe 用于测试以及数据采集。

[0145] 实例 1 材料的平均弯曲强度为 563MPa,而比较例 A 材料的平均弯曲强度为 169MPa。

[0146] 实例 2

[0147] 利用 16,000 磅将约 18g 实例 1 的研磨所得小珠冷压入不锈钢模具腔体内 10×16mm 直径的圆柱形部分。随后,在加热炉 (一种电加热炉 (可以商品名“KKSK-666-3100 型”得自 Keith Furnaces, PicoRivera, CA)) 内在空气中进行无压烧结,方法如下。以约 10°C/min 的速率将材料由室温 (约 25°C) 加热至约 1375°C 并随后保持

1375°C 约 2 小时。执行其他的操作及相同的热处理程序,以制备其他的烧结部件。利用阿基米德方法测量所得烧结材料的密度,并发现为 $5.4\text{g}/\text{cm}^3$,这是约 97% 的理论密度。

[0148] 比较例 B

[0149] 如实例 2 描述冷压和烧结约 18g 的比较例 A 小珠。仅观察到部分烧结,这样阻止了正确的密度测定。

[0150] 实例 3

[0151] 如实例 1 描述制备实例 3 前体小珠,不同的是使用原料和原料量见下面的表 2。使用原料的来源见下面的表 3。

[0152] 表 2

[0153]

实例	批量, g	组分的重量%	非晶态收率 %	玻璃化转变温度, °C	玻璃化结晶温度, °C
3	Al ₂ O ₃ :6600g Y ₂ O ₃ :3400g	Al ₂ O ₃ :66 Y ₂ O ₃ :34	97	875	926

[0154] 如实例 1 材料的描述研磨玻璃小珠,不同的是利用 3100g 的小珠和 4900 去离子水。如实例 1 描述确定的研磨后平均粒度为 0.28 微米 (μm)。

[0155] 将约 50 克的研磨所得玻璃体置于石墨模具中并利用单轴压力装置(可以商品名“HP-50”得自 Thermal Technology Inc., Brea, CA)热压。在氮气气氛中以 1400°C 和 4ksi (27.6MPa) 的压力热压。所得圆片直径约 48mm 和厚约 6.2mm。进行其他的热压操作,以制备其他的圆片。通过阿基米德方法的测量,发现热压材料密度为约 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$,这是 99% 的理论密度。

[0156] 表 3

[0157]

原料	来源
氧化铝粉末 (Al ₂ O ₃)	可以商品名“APA-0.5”得自 Condea Vista, Tucson, AZ
氧化钇粉末 (Y ₂ O ₃)	得自 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
氧化钆粉末 (Gd ₂ O ₃)	得自 Molycorp Inc., Mountain Pass, CA
氧化镧粉末 (La ₂ O ₃)	得自 Molycorp Inc.
氧化钇稳定氧化锆粉末 (Y-PSZ)	可以商品名“HSY-3”得自 Zirconia Sales, Inc., Marietta, GA

[0158] 比较例 C

[0159] 利用实例 3 采用的相同步骤将如实例 3 描述制备的约 50 克的前体玻璃小珠置于石墨模具中并利用单轴压力装置(可以商品名“HP-50”得自 Thermal Technology Inc., Brea, CA)热压。

[0160] 如实例 1 描述测量实例 3 和比较例 C 的材料的弯曲强度并发现分别为 579 和 123。

[0161] 不脱离本发明的保护范围和精神的本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员将变得显而易见,并且应当理解本发明不得不当地受限于本文提出的示例性实施例。

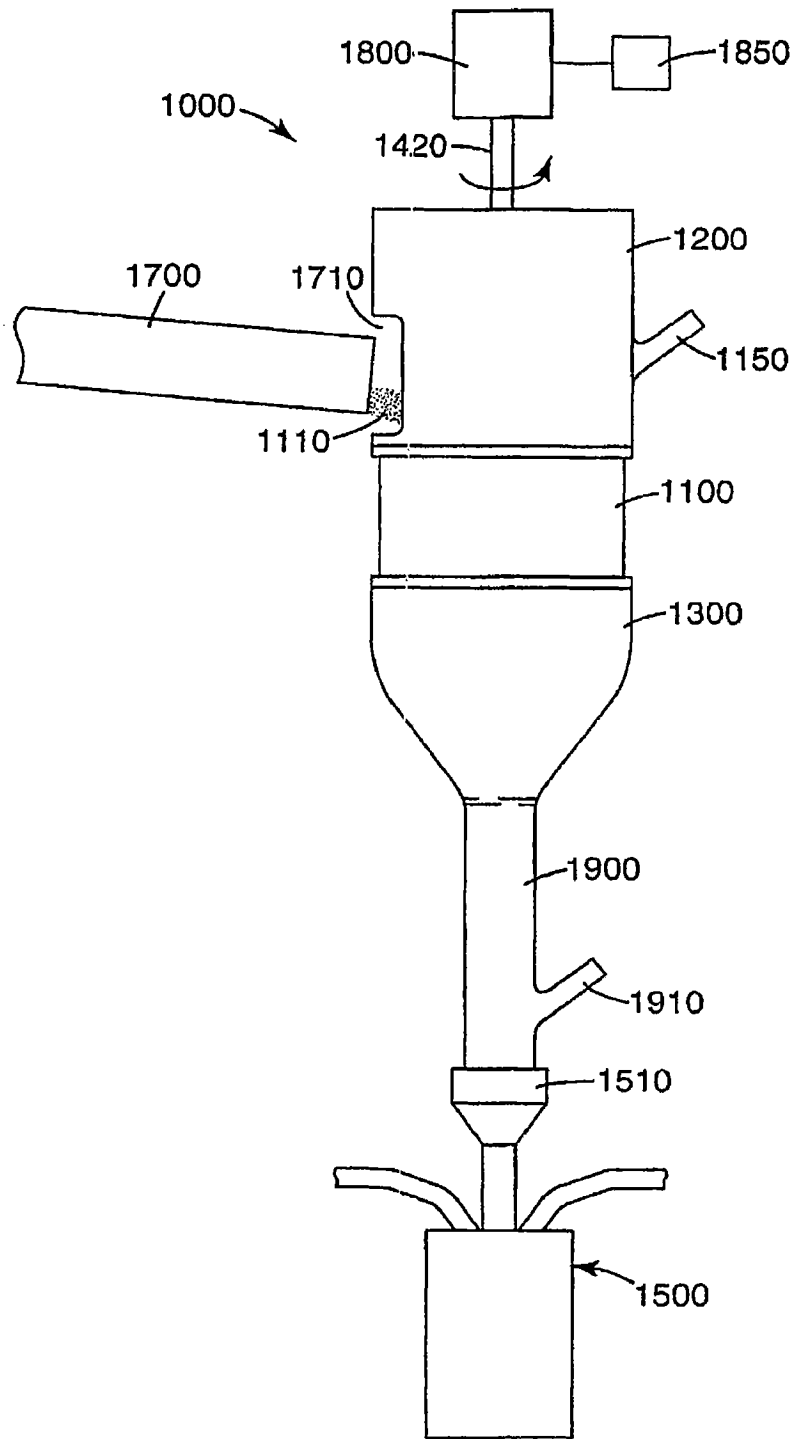


图 1

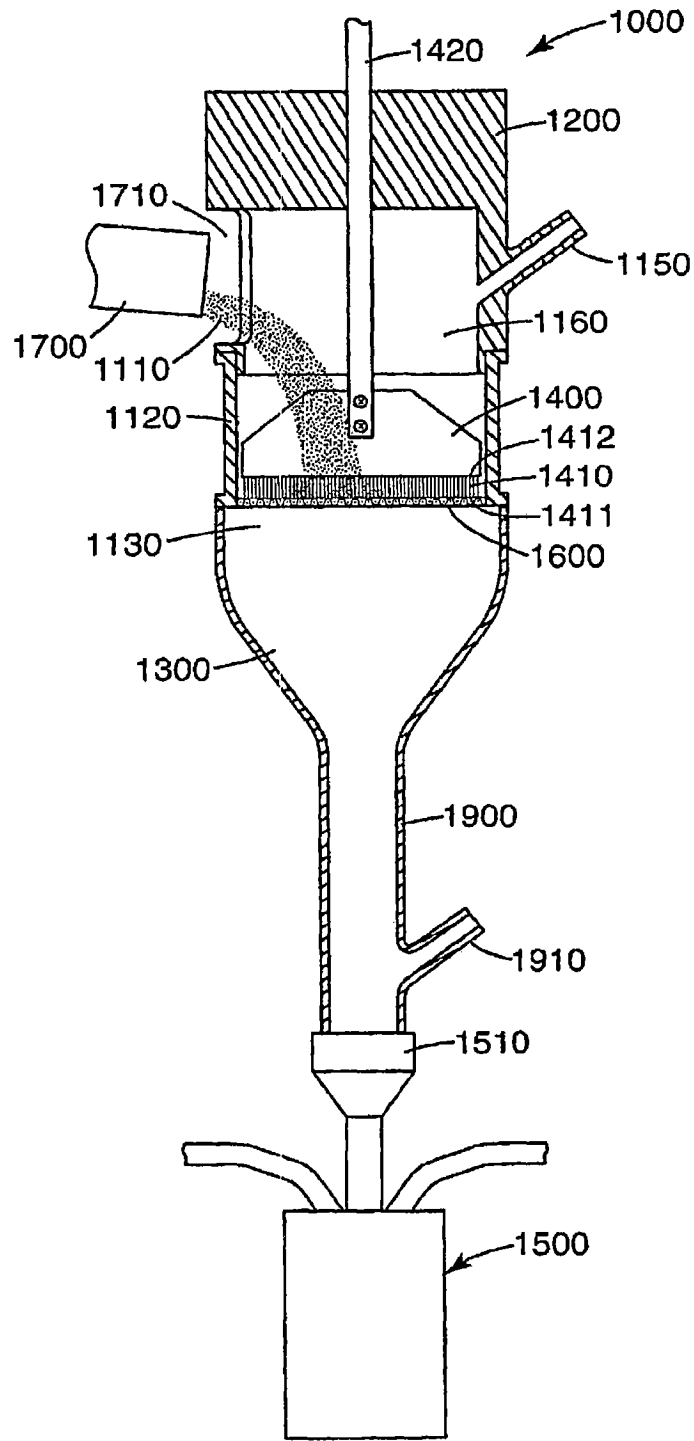


图 2

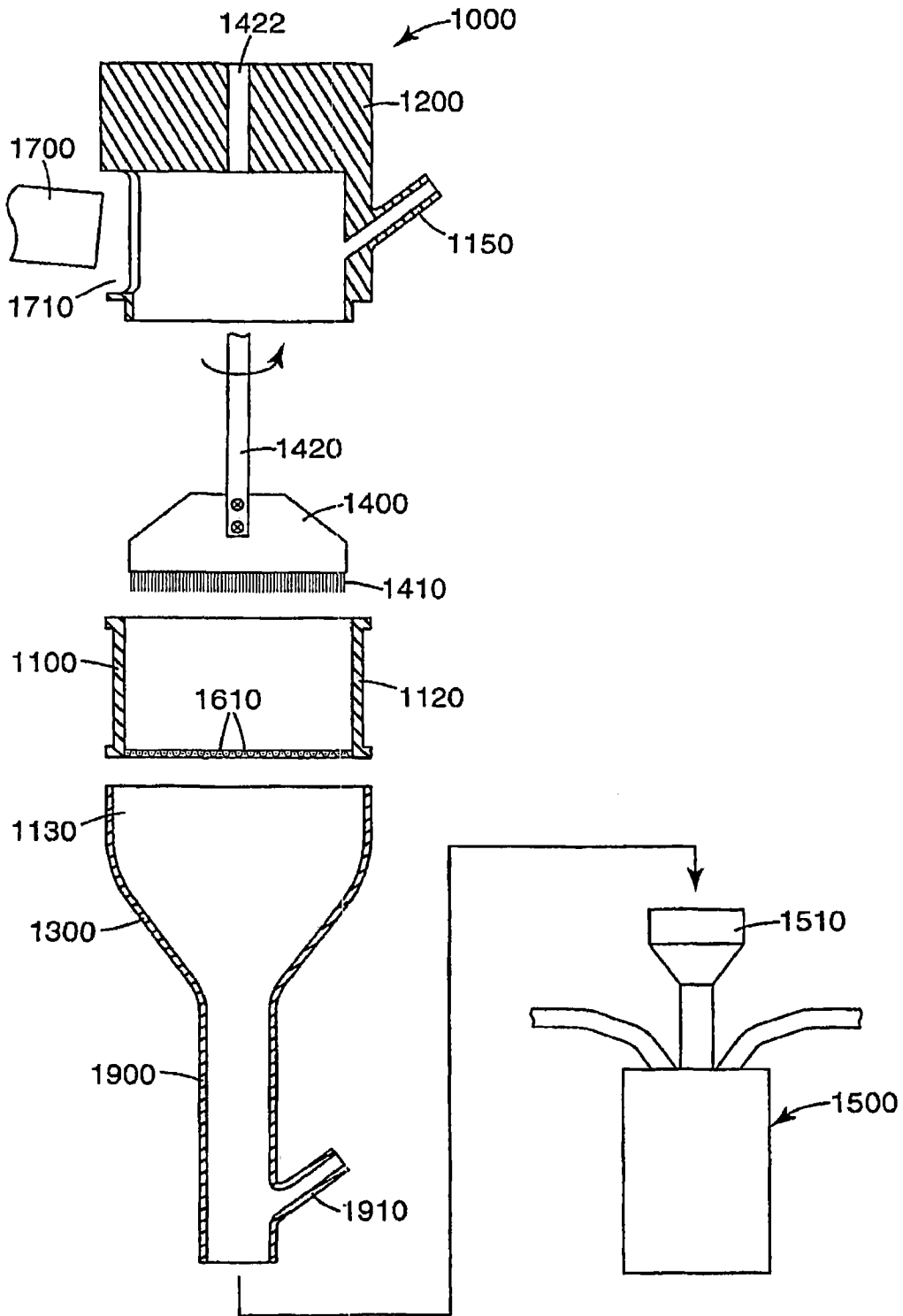


图 3

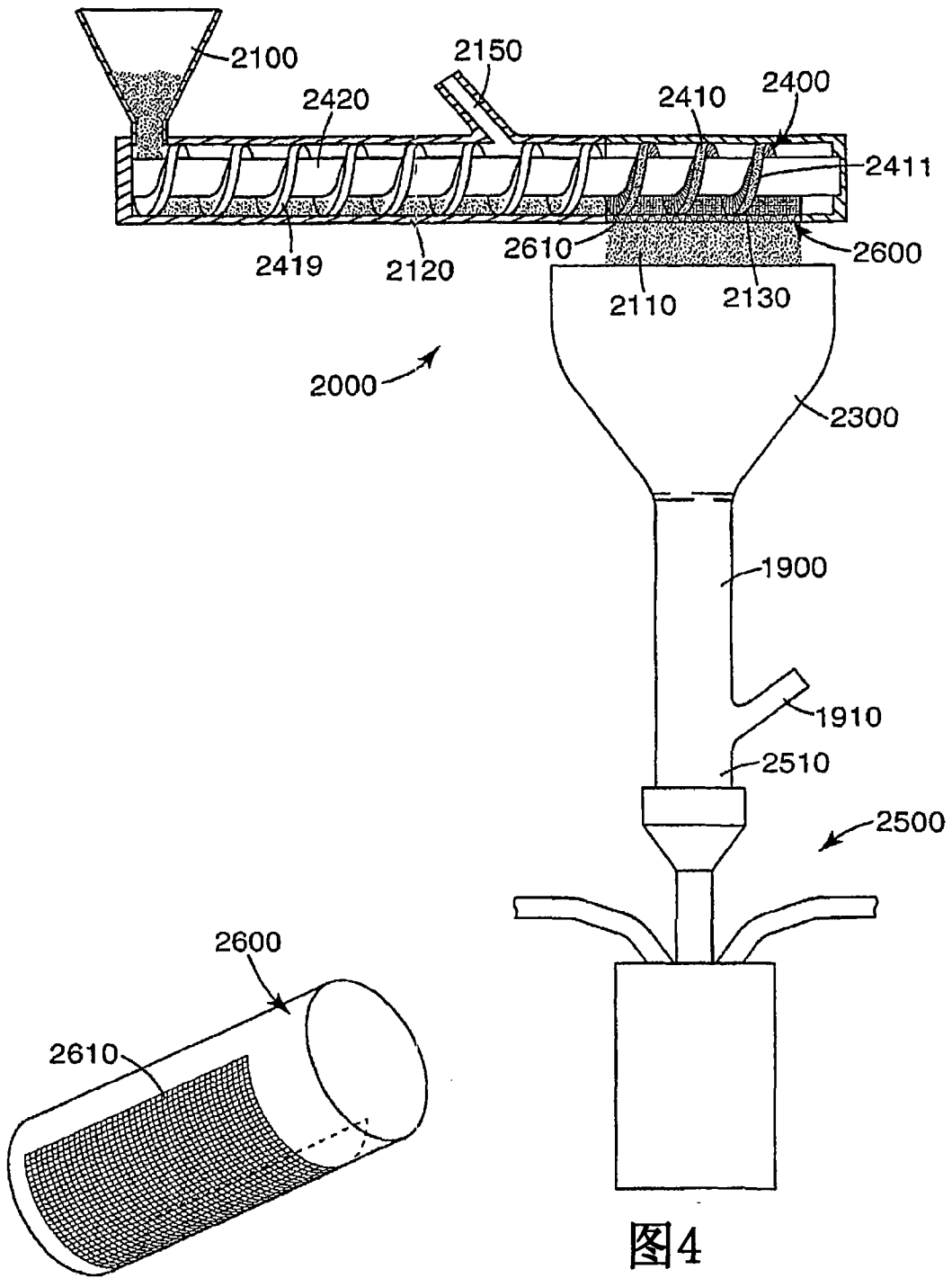


图5

图4

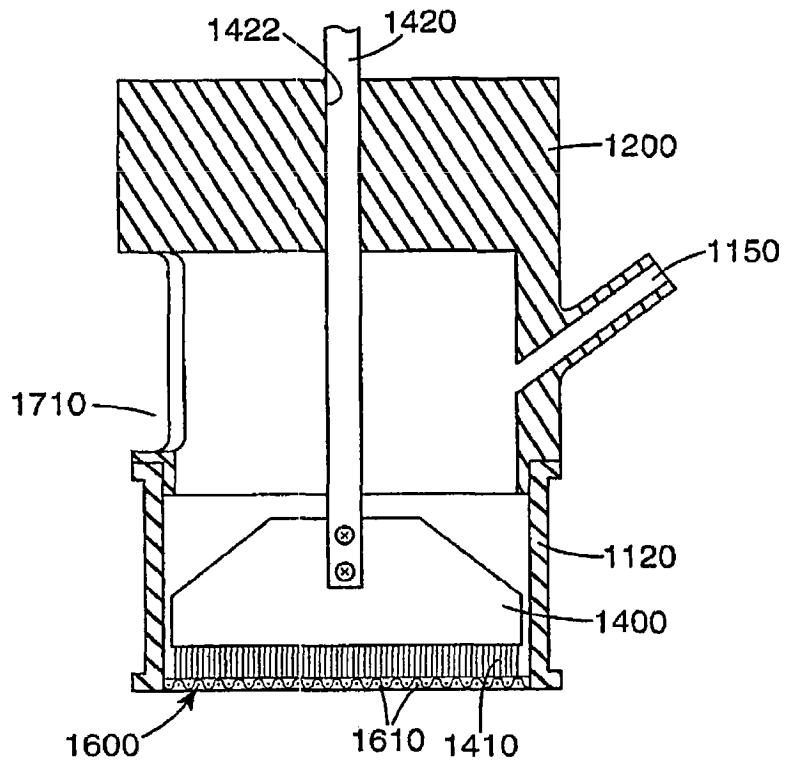


图 6

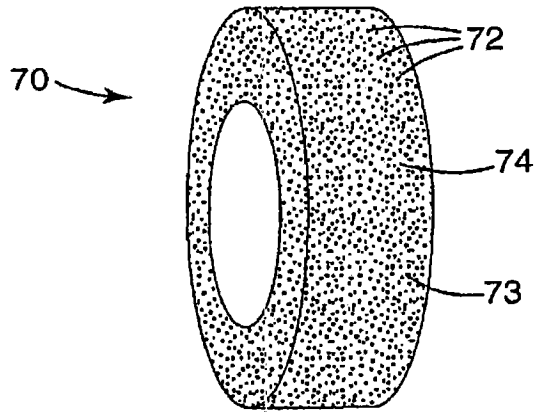


图 7

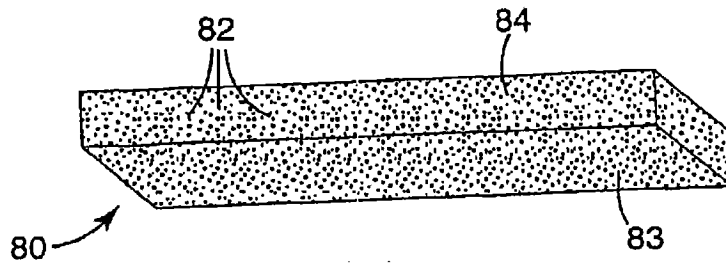


图 8

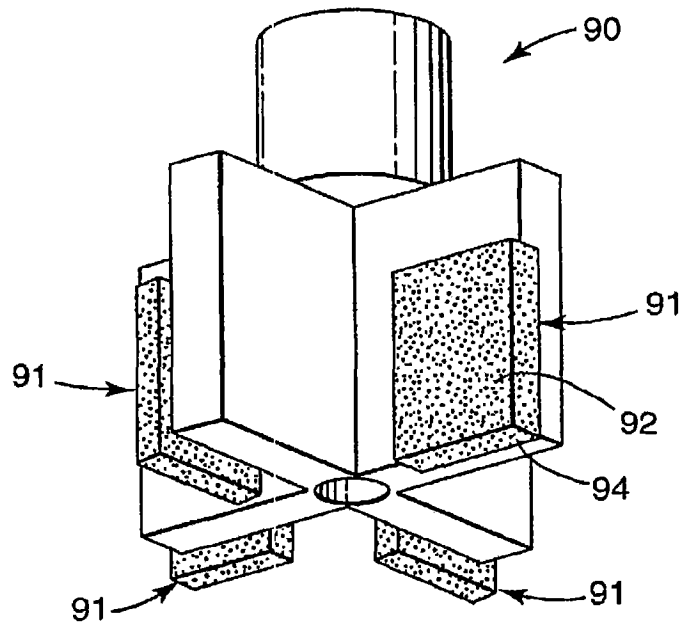


图 9

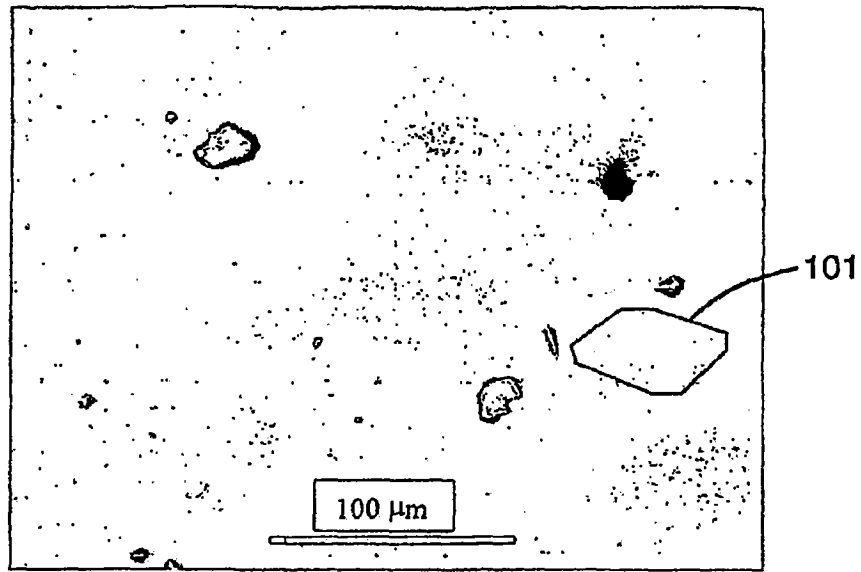


图 10

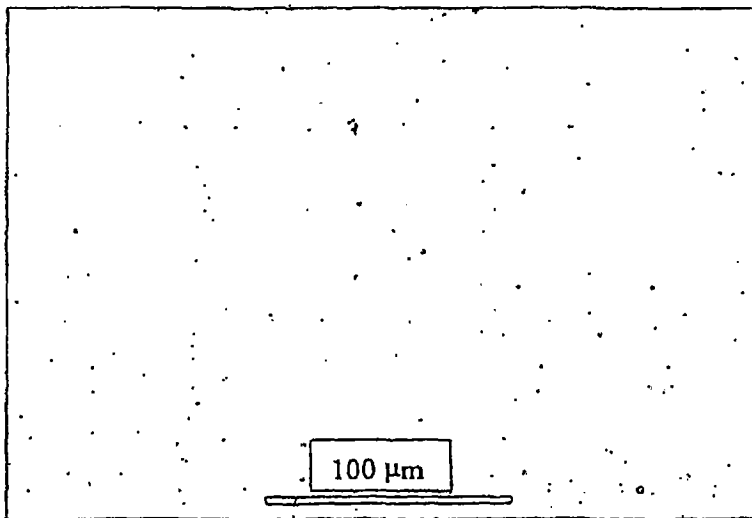


图 11