



(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 I572579 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101113308

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : C04B35/10 (2006.01)

C03B5/43 (2006.01)

C03C17/23 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/13 美國

61/475,151

(71)申請人：聖高拜陶器塑膠公司(美國) SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC. (US)
美國

(72)發明人：西緹 奧利維 CITTI, OLIVIER (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200946467

CN 1210838A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：14 共 51 頁

(54)名稱

包括 β 氧化鋁的耐火物體及其製造和使用方法REFRACTORY OBJECT INCLUDING BETA ALUMINA AND PROCESSES OF MAKING AND
USING THE SAME

(57)摘要

一種耐火物體可以包括 β 氧化鋁。在一實施方式中，該耐火物體能夠被用於一玻璃熔融法中。在另一實施方式中，該耐火物體可以具有的 Al_2O_3 總含量係按重量計至少 10%。另外，當該耐火物體的表面暴露於一包括 Al-Si-Mg 氧化物的熔融玻璃中時，可以不沿著該耐火物體的表面形成 Mg-Al 氧化物。在一具體的實施方式中，耐火物體可以處於一玻璃溢流形成塊的形式，該玻璃溢流形成塊用於形成包括 Al-Si-Mg 氧化物的玻璃物體。當形成該玻璃物體時，該玻璃材料接觸了該 β 氧化鋁，並且在該玻璃材料流動的過程中，不會沿著該 β 氧化鋁在其表面上形成 Mg-Al 氧化物。

A refractory object can include a beta alumina. In an embodiment, the refractory object is capable of being used in a glass fusion process. In another embodiment, the refractory object can have a total Al_2O_3 content of at least 10 % by weight. Additionally, a Mg-Al oxide may not form along a surface of the refractory object when the surface is exposed to a molten glass including an Al-Si-Mg oxide. In a particular embodiment, a refractory object can be in the form of a glass overflow forming block used to form a glass object that includes an Al-Si-Mg oxide. When forming the glass object, the glass material contacts the beta alumina, and during the flowing of the glass material, a Mg-Al oxide does not form along the beta alumina at the surface.

指定代表圖：

符號簡單說明：

500 . . . 耐火物體

520 . . . 本體

540 . . . 塗層

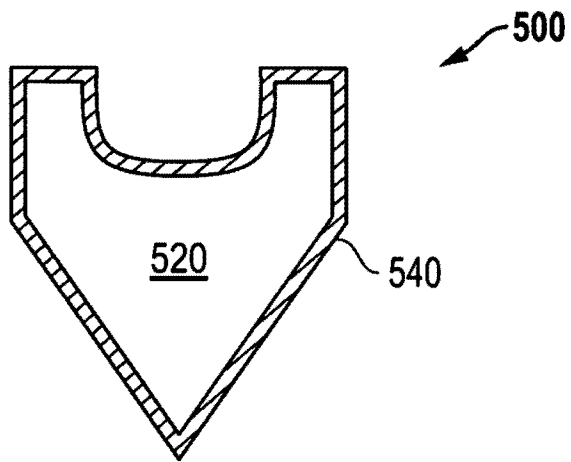


圖 5

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：| 01113308

C04B 35/10 (2006.01)

※申請日：101.4.13

※IPC 分類：

C03B 5/43 (2006.01)

C03C 17/33 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包括 β 氧化鋁的耐火物體及其製造和使用方法

REFRACTORY OBJECT INCLUDING BETA ALUMINA AND

PROCESSES OF MAKING AND USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種耐火物體可以包括 β 氧化鋁。在一實施方式中，該耐火物體能夠被用於一玻璃熔融法中。在另一實施方式中，該耐火物體可以具有的 Al_2O_3 總含量係按重量計至少 10%。另外，當該耐火物體的表面暴露於一包括 Al-Si-Mg 氧化物的熔融玻璃中時，可以不沿著該耐火物體的表面形成 Mg-Al 氧化物。在一具體的實施方式中，耐火物體可以處於一玻璃溢流形成塊的形式，該玻璃溢流形成塊用於形成包括 Al-Si-Mg 氧化物的玻璃物體。當形成該玻璃物體時，該玻璃材料接觸了該 β 氧化鋁，並且在該玻璃材料流動的過程中，不會沿著該 β 氧化鋁在其表面上形成 Mg-Al 氧化物。

三、英文發明摘要：

10. A refractory object can include a beta alumina. In an embodiment, the refractory object is capable of being used in a glass fusion process. In another embodiment, the refractory object can have a total Al_2O_3 content of at least 10 % by weight. Additionally, a Mg-Al oxide may not form along a surface of the refractory object when the surface is exposed to a molten glass including an Al-Si-Mg oxide. In a particular embodiment, a refractory object can be in the form of a glass overflow forming block used to form a glass object that includes an Al-Si-Mg oxide. When forming the glass object, the glass material contacts the beta alumina, and during the flowing of the glass material, a Mg-Al oxide does not form along the beta alumina at the surface.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 5 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

500 耐火物體

520 本體

540 塗層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

【無】

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭露總體上涉及一包括 β 氧化鋁的耐火物體以及其製造和使用方法。

【先前技術】

包含氧化鎂的鹼性矽鋁酸鹽玻璃 (alkali alumino-silicate glass) 一直用於機械性能更加重要的應用中。可以使用一熔融拉拔法來形成該等玻璃，其中液體玻璃流過由鋨石材料製成的一玻璃溢流形成塊的唇緣，並且在該玻璃溢流形成塊的底部融化形成一玻璃板材。在與鹼性矽鋁酸鹽玻璃接觸時，鋨石 (ZrSiO_4) 在接近玻璃形成溫度的溫度下分離成 ZrO_2 以及 SiO_2 。更高的 SiO_2 含量在其溶解在玻璃中時可能導致氣泡的形成。 ZrO_2 可以在介面處產生 ZrO_2 固體結節，然後該等固體結節可以被釋放到玻璃中，從而形成缺陷。因此，該玻璃溢流形成塊具有降低的壽命，因為當鋨石材料從玻璃溢流形成塊的本體受到侵蝕的同時製造的玻璃被一所不希望的、不利地影響了其特性的元素所污染。

【發明內容】

提供與該等附圖相結合的以下說明用來幫助理解在此揭露的傳授內容。以下討論將集中在該等傳授內容的具體實現方式和實施方式上。提供這種集中用來說明描述該等

傳授內容並且不應該將其解釋為對該等傳授內容的範圍或適用性的一種限制。

如在此所用的，術語“包括 (comprises)，”、“包括了 (comprising)，”、“包含 (includes)，”、“包含了 (including)，”、“具有 (has)，”、“具有了 (having)，”或它們的任何其他變形均旨在覆蓋一非排他性的涵蓋意義。例如，包括一系列特徵的一種工藝、方法、物品、或裝置並非必須僅限於那些特徵，而是可以包括未明確列出的或這種工藝、方法、物品、或裝置所固有的其他特徵。另外，除非有相反意義的明確陳述，“或者”指的是一包含性的或者而不是一排他性的或者。例如，條件 A 或 B 是藉由以下的任一項而得到滿足：A 係真（或者存在）且 B 係假（或者不存在），A 係假（或者不存在）且 B 係真（或者存在），以及 A 和 B 均為真（或者存在）。

使用“一種/一個/一 (a/an)”來描述在此說明的要素和組成部分。這樣做僅是為了方便並且為了給出本發明範圍的一般性意義。這種說法應該被閱讀為包括一個或至少一個，並且單數還包括複數，或反之亦然，除非它清楚地是另有所指。例如，當在此說明的是一單個器件時，可以使用多於一個的器件代替一個單個器件。類似地，當在此說明的是多於一個的器件時，可以用單個器件來代替這一器件。

術語“氧化鋁”旨在表示一化合物 Al_2O_3 ，該化合物可以表達為具有 Al_2O_3 作為此類化合物的分子式內的一構成

組，或其任一組合。氧化鋁的實例包括： α - Al_2O_3 、 β 氧化鋁、莫來石、鋁酸鈉、另一適合的基於 Al_2O_3 的化合物、或它們的任一組合。

除非明確地說明了相反意思，否則術語“ β 氧化鋁”係指任何單獨的 β 氧化鋁化合物、多種單獨的 β 氧化鋁化合物中的全部或任何子集、或者多種 β 氧化鋁化合物的任一組合（例如，該等 β 氧化鋁化合物的一混合物）。示例性的 β 氧化鋁化合物在本說明書中描述。

當指提及一數值時，術語“平均化的”旨在表示一平均值、一幾何平均數、或一中間值。

與元素週期表內的列相對應的族數使用了如在第 81 版（2000-2001）的化學和物理 CRC 手冊（CRC Handbook of Chemistry and Physics）中可見的“新符號”公約。

除非另有定義，在此使用的所有技術和科學術語具有與在此說明的該等特徵所屬領域的普通技術人員通常理解的相同的含義。該等材料、方法和實例僅是解說性的並且無意加以限制。就在此未經說明之範圍而言，關於具體材料和加工行為的許多細節是常規的並且可以在用作耐火材料的陶瓷材料領域之內的教科書以及其他來源中找到。

根據在此說明的多個實施方式，一耐火物體可以包括 β 氧化鋁並且具有一或多種特性，這種或該等種特性更適合於形成包括鋁、矽、以及鎂（“Al-Si-Mg 玻璃”）的玻璃。在一實施方式中，由於當該 β 氧化鋁暴露於一熔融的鹼性 Al-Si-Mg 玻璃中時， β 氧化鋁較不可能形成 Mg-Al 氧化物

層，因此，該 β 氧化鋁實質上防止了多個 Mg-Al 顆粒被攜帶進入到正在形成的玻璃中。在閱讀本說明書之後，熟練的業內人士將會理解並非在所有的實施方式中都要求所有的特性，並且因此多種特性的說明意味著展示而非限制在此說明的概念。

該耐火物體可以具有一本體或一覆蓋在該本體上面的塗層，其中該本體或塗層包括一含 β 氧化鋁的陶瓷材料。該陶瓷材料可以包含至少 10 wt% 的 Al_2O_3 總含量，無論是處於 α - Al_2O_3 、 β 氧化鋁、另一氧化鋁化合物、還是它們的任一組合的形式。這種燒結的陶瓷材料可以具有至少約 50 wt%、約 60 wt%、約 70 wt%、約 80 wt%、約 85 wt%、約 90 wt%、約 93 wt%、約 95 wt%、約 97 wt% 的 Al_2O_3 總含量，無論是處於 α - Al_2O_3 、 β 氧化鋁、另一氧化鋁化合物、還是它們的任一組合的形式。在該陶瓷材料中， Al_2O_3 總含量的至少約 40 wt%、至少約 50 wt%、至少約 75 wt%、至少約 90 wt%、或至少約 95 wt% 係來自 β 氧化鋁。

該 β 氧化鋁可以包括第 1 族元素、第 2 族元素、稀土元素、Pb、或它們的任一組合。為了本說明書的目的，稀土元素包括 Sc 和 鑷系元素。在一實施方式中，該摻雜劑可以包括 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 PbO 、 Sc_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 ZnO 、或它們的任一組合。該摻雜劑可以添加到該 α - Al_2O_3 中並且幫助將該 α - Al_2O_3 轉化成 β 氧化鋁，並且因此該摻雜劑可以被稱為 β 轉化材料。在另一實施方式中，可以將摻雜劑添加到 β 氧化鋁以便改

變該 β 氧化鋁的特性，如機械強度、擴散、等等。

在一實施方式中， β 氧化鋁包括具有的分子式為 $11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot X \text{ A}_2\text{O}$ 的 β' 氧化鋁，其中 A 係 1 族元素，並且 X 係處於 1 到 1.6 的範圍內。在另一實施方式中， β 氧化鋁包括具有的分子式為 $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ Z}$ 的 β'' 氧化鋁，其中 Z 係 A_2O 並且 A 係一價態的一元素，或 Z 係 MO 並且 M 係二價態的一元素。在另一實施方式中， β 氧化鋁包括具有的分子式為 $15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ MgO} \cdot 1 \text{ A}_2\text{O}$ 的 β''' 氧化鋁，其中 A 係一第 1 族元素。 β' 氧化鋁具有的 Al_2O_3 總含量係處於約 87 mol% 到約 92 mol% 的範圍內， β'' 氧化鋁具有的 Al_2O_3 總含量係約 83 mol%，並且 β''' 氧化鋁具有的 Al_2O_3 總含量係約 75 mol%。

該陶瓷材料可以包括另一摻雜劑，如一燒結劑。在一具體的實例中，該燒結劑可以幫助減低孔隙率，如果該耐火物體稍後暴露於一腐蝕環境中的話，這可以幫助改進抗腐蝕能力。一示例性的燒結劑可以包括 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 CuO 、另一適合的燒結劑、或者它們的任一組合。在一具體的實施方式中，當如前面說明的這種具體的摻雜劑也可以用作一燒結劑（如 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、或者 Nb_2O_5 ）時，則不使用一單獨的燒結劑。

該陶瓷材料可以包含又另一摻雜劑，該摻雜劑可以幫助保持該陶瓷材料中的粒徑，避免其變得過大。這樣一摻雜劑可以包括稀土元素的氧化物， Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、或它們的任一組合。在一具體的實施

方式中，該稀土元素氧化物可以包括 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Dy_2O_3 、或它們的任一組合。

在一實施方式中，該 β 轉化材料的或其相應的摻雜劑的或多種摻雜劑組合的量值，當作為該本體或該塗層的陶瓷材料內的金屬氧化物（例如， Na_2O ， BaO ）來表達時，可以是至少約 2.1 mol%、至少約 2.5 mol%、或至少約 4.5 mol%。在另一實施方式中，該量值可以是不大於約 26 mol%、不大於約 17 mol%、或不大於約 13 mol%。在另一實施方式中，該金屬氧化物的含量可以表達為與 $\alpha-Al_2O_3$ 相比較的一個 mol%。具體地說，當使用 Na_2O 、 K_2O 、 La_2O_3 、以及 Sc_2O_3 中的任何一或多種時，該 β 氧化鋁可以包括至少約 2.1 mol% 的該等金屬氧化物。

關於其他摻雜劑，在該本體或塗層的陶瓷材料內的任何這種摻雜劑的量值，當作為金屬氧化物來表達時，可以是至少約 0.02 wt%、至少約 0.11 wt%、至少約 0.2 wt%、或至少約 0.5 wt%。在另一實施方式中，該量值可以是不大於約 5 wt%、不大於約 4 wt%、不大於約 3 wt%、不大於約 2 wt%、或者不大於約 1.5 wt%。

在一具體的實施方式中，一些雜質可能不會存在或保持在一相對低的量值，因為此類雜質可能允許燒結陶瓷的粒徑變得不可接受的大。 TiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、或它們的任一組合的濃度可以是不大於約 2 wt%、不大於約 1.5 wt%、不大於約 0.9 wt%、或不大於約 0.5 wt%。

該等摻雜劑起始材料可以具有任何氧化態，如 M^{2+} 、 M^{3+} 、 M^{4+} 、 M^{5+} 或它們的任一組合，其中 M 係該摻雜劑內的一金屬元素。可以將該摻雜劑作為以上任何一種氧化物來引入。例如，該摻雜劑可以是 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 等。可替代地，與金屬氧化物相對，上述元素中的任一種可以作為的硼化物、碳化物、碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物、磷酸鹽、硫酸鹽、或類似物來添加。此外，一或多種摻雜劑可以作為一種氧化物與硼化物、碳化物、碳酸鹽、硝酸鹽、鹵化物、磷酸鹽、硫酸鹽、或它們的任一組合相結合地添加。在又一實施方式中，該摻雜劑可以處於一金屬鋁酸鹽的形式，如鋁酸鈉、鋁酸鉀、或類似物。在一實施方式中，該摻雜劑起始材料可以是一粉末，它處於具有的 averages 的粒子尺寸不大於約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子的形式，在另一實施方式中，該 averages 的粒子尺寸係不大於約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，並且在另外一實施方式中，該 averages 的粒子尺寸係不大於約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。在一實施方式中，該 averages 的粒子尺寸係至少約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ，在另一實施方式中，該 averages 的粒子尺寸係至少約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ，並且在另外一實施方式中，該 averages 的粒子尺寸係至少約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

陶瓷材料可以由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 β 氧化鋁、鋁酸鈉、另一氧化鋁化合物、 β 轉化材料、或它們的任一組合來形成。當該起始材料包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 時，一 β 轉化材料（例如， Na_2O ）可以添加的量值為足以將該 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 轉化為 β 氧化鋁。當該起始材料包括 β 氧化鋁時，可以使用一 β 轉化材料。

該方法和起始材料可以取決於該陶瓷材料係被用於該耐火物體的本體還是塗層、以及是否使用了燒結技術、鑄造技術、或其組合。

在一實施方式中，該耐火物體的本體可以包括使用一燒結技術形成的陶瓷材料。在一具體的實施方式中，可以形成一生坯並且然後將其燒結以便形成該耐火物體。起始材料可以包括金屬氧化物的粉末。氧化鋁粉末可以處於具有的平均顆粒尺寸不大於約 50 μm 的顆粒的形式。在一實施方式中，該平均顆粒尺寸係不大於約 20 μm ，在另一實施方式中，該平均顆粒尺寸係不大於約 12 μm ，並且在另外一實施方式中，該平均顆粒尺寸係不大於約 9 μm 或不大於約 3 μm 。在一實施方式中，該平均顆粒尺寸係至少約 0.1 μm ，在另一實施方式中，該平均顆粒尺寸係至少約 0.5 μm ，並且在另外一實施方式中，該平均顆粒尺寸係至少約 0.9 μm 。

在一實施方式中，該等粉末可以被乾磨或濕磨以獲得一希望的顆粒尺寸。可以使用一行星式球磨機或多個輥。 Al_2O_3 乾磨（“ Al_2O_3 乾”）可以包括將一耐火材料塊在具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容器以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質的一行星式球磨機中研磨。 ZrO_2 乾磨（“ ZrO_2 乾”）係與 Al_2O_3 乾磨相同的，除了該 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容器以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質被一 ZrO_2 容器以及 ZrO_2 研磨介質所代替之外。 Al_2O_3 濕磨（“ Al_2O_3 濕”）可以包括在多個輥上使用 Al_2O_3 容器以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質或 ZrO_2 研磨介質和水來研磨耐火材料塊。粉碎更粗的粉末的

一球磨過程以及使用一帶有更精細介質的磨碎機或球磨機進行精細研磨的額外步驟，還可以用於將該粉末的顆粒尺寸減少到所要求的尺寸。在另一實施方式中，可以噴磨該等粉末中的一或多種。還可以使用多種研磨技術的任一組合。在閱讀了本說明書之後，熟練的業內人士將會認識到在不背離在此說明的該等概念的情況下可以使用其他材料。

在研磨之後，在這種研磨的粉末上收集顆粒分佈數據。該顆粒分佈可以包括 10 百分位數 (10^{th} percentile)、50 百分位數 (50^{th} percentile)、以及 90 百分位數 (90^{th} percentile) 的顆粒尺寸。如在此使用的，一 D10 值表示 10 百分位數，一 D50 值表示 50 百分位數，並且一 D90 值表示 90 百分。因此，D50 對應於中值。在一實施方式中，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D10 值係不大於約 9 微米、不大於約 3 微米、不大於約 2 微米、或不大於約 0.9 微米。在另一實施方式中，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D50 值係不大於約 20 微米、不大於約 12 微米、不大於約 9 微米、不大於約 3 微米、不大於約 2 微米、或不大於約 0.9 微米。在另外一實施方式中，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D90 值係不大於約 90 微米、不大於約 40 微米、不大於約 30 微米、不大於約 9 微米、不大於約 2 微米。該粉末可以具有的比表面積係至少約 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少約 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少約 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

如果需要或希望的話，可以使用的一另外的材料可以

包括：粘合劑、溶劑、分散劑、增稠劑、抗絮凝劑、另一適合的成分、或者它們的任一組合。在一實施方式中，該另外的材料可以包括非金屬的化合物。在另一實施方式中，該另外的材料可以包括一有機化合物、水、或者類似物。

可以將該等粉末和另外的材料進行組合並且成型以便將一生坯形成為一希望的形狀。在一實施方式中，該等粉末和另外的材料可以與水進行混合以便形成一漿料。成型可以使用一技術來完成，如滑移澆鑄、單軸壓製、等靜壓、凝膠灌製、振動壓鑄、或者它們的任一組合。該形狀可以是直線的、圓柱形的、球形的、橢圓體的、或幾乎任何其他形狀。在一具體的實施方式中，該生坯可以處於直線塊的形狀，這個直線塊被稱為一毛坯，這個毛坯可以在隨後被機加工以便形成一玻璃溢流形成塊。在另一實施方式中，該生坯能夠被結構化，其方式為與最終的耐火物體更緊密地匹配從而減少任何另外的機械加工的程度。例如，當該耐火物體包括一玻璃溢流形成塊時，該生坯的形狀可以更緊密地採取該玻璃溢流形成塊的形狀，以便減少隨後機加工的量以及將要丟棄的陶瓷材料。更具體地說，該生坯可以具有與一楔形部分相鄰的直線部分。該直線部分對應于其中將要形成一玻璃溢流槽的區域。在另一實施方式中，該生坯可以被成型為具有與該楔形部分相鄰的玻璃溢流槽。

在形成該生坯之後，在一烘箱、加熱器、加熱爐、或

者類似物中將該生坯進行加熱以便形成包括一燒結的陶瓷材料的耐火物體。這種加熱方法可以包括一初始加熱，其中濕氣、溶劑、或者另一揮發性組分被蒸乾，有機材料被蒸發、或者它們的任一組合。這種初始加熱可以進行的溫度的範圍係約 100°C 到約 300°C ，持續的時間段的範圍係約 2 小時至約 400 小時。在這種初始加熱之後，燒結可以進行的溫度範圍係約 1400°C 到約 1700°C ，持續的時間段的範圍是約 10 小時至約 100 小時以便形成該耐火物體的本體。在一具體的實施方式中，該燒結可以在不大於約 1650°C 或不大於約 1600°C 的溫度下進行。在燒結的過程中，可能發生一些收縮，並且該本體可能小於該生坯。

該燒結可以在一開放容器（如一開放的馬弗爐）或一密閉容器（如一密閉的馬弗爐）中進行。一密閉容器可以幫助避免該 β 氧化鋁變成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在該 β 氧化鋁中使用的一些摻雜劑，如 Na_2O ，可以在用於燒結的相對高的溫度的過程中揮發掉。當損失該摻雜劑時，該 β 氧化鋁會變成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。當使用一密閉容器時，其周圍可以包括一與該耐火物體分開的源，這個源提供了一額外量的金屬元素，該等元素可以在該耐火物體的燒結過程中說明減少變化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 β 氧化鋁的量值。例如，當該 β 氧化鋁包括 Na 時，該密閉容器可以包括一源，這個源提供了一額外量值的 Na 以便在燒結該 β 氧化鋁時幫助減少 Na_2O 的揮發損失。該額外量的 Na 能夠以一種飽和氣氛的 NaOH 、Na 鹽、鋁酸鈉、 β 氧化鋁（位於該本體之外）、或類似物的形式

提供。

如果將該耐火物體的本體進行燒結，該本體的表面部分可以具有一些轉化為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 β 氧化鋁，或者可以具有與該本體的中心處的 β 氧化鋁含量相比更低的 β 氧化鋁含量。該表面部分可以是至少約 2 μm 厚、至少約 20 μm 厚、至少約 50 μm 厚、或至少約 110 μm 厚、或者甚至更厚，如一直到 4 mm 厚。可以將該表面部分去除，這樣該本體的一暴露的表面具有比如果不去除該表面部分的情況相比更高的 β 氧化鋁。

可以使用一鑄造技術，如熔融鑄造，來形成該耐火物體的本體。可以使用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 β 氧化鋁、鋁酸鈉、另一種氧化鋁化合物、另一 β 轉化材料源（例如， Na_2O ）或它們的任一組合。將該等起始材料進行組合並進行加熱以便形成一熔融的組合物。在一實施方式中，該加熱可以作為電弧加熱來進行。然後將該熔融的組合物澆鑄到一模具中，並且允許該熔融的組合物冷卻以便形成該本體。然後將該本體從該模具中去除並且可以向下機加工以形成隔熱管（isopipe）。

在如圖 1 所展示的一實施方式中，一耐火物體 100 的本體可以是一耐火塊 102，具有直線形狀，具有長度（ l ）、寬度（ w ）、以及高度（ h ）。在一實施方式中，尺寸 l 、 w 、或 h 的任一者可以是至少約 0.02 m、至少約 0.05 m、至少約 0.11 m、至少約 0.5 m、至少約 1.1 m、至少約 2.0 m、至少約 4.0 m、至少約 5.0 m、至少約 6.0 m 或更大。在如

圖 1 所展示的實施方式中，耐火塊 102 可以是一毛坯，由該毛坯可以形成一玻璃溢流形成塊。

可以將該耐火塊 102 進行機加工以便產生一不同的形狀、一更光滑的表面、或兩者。可以將耐火塊 102 機加工以便形成一玻璃溢流形成塊 200，如圖 2 中所展示的。該玻璃溢流形成塊 200 也是一耐火物體，它包括一玻璃溢流槽部分 202 以及一楔形部分 204。該玻璃溢流槽部分 202 包括一槽，該槽具有一深度，這個深度沿著該玻璃溢流形成塊 200 的長度減少。圖 3 包括示例性形狀的楔形部分 204 的截面視圖。更具體地說，該楔形部分可以包括一楔狀 2042、一凹狀 2044、或者一凸狀 2046。可以使用其他形狀來滿足對於特殊應用的需要或要求。

在一實施方式中，一包括本體 420 而沒有任何塗層的耐火物體 400 展示在圖 4 中。在又另一實施方式中，該耐火物體可以包括一塗層，該塗層包括覆蓋了一本體的具有不同組成的 β 氧化鋁。圖 5 包括一耐火物體 500 的圖示，該耐火物體包括一本體 520 以及一塗層 540。該本體 520 可以包括實質上無或比該塗層含量更低的 β 氧化鋁。該本體 520 的組成可以在用於熔融玻璃的溫度下與可以使用的其他組合物相比蠕變率更低、機械完整性更佳、更接近 β 氧化鋁的熱膨脹係數（“CTE”）、另一適合的特徵、或它們的任一組合的基礎上進行選擇。該本體 520 可以包括 α - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 和 β 氧化鋁的一混合物、鎢石、莫來石、 SiC 、它們的任一組合。在一具體的實施方式中，該本體

520 可以包括至少約 50 wt%、至少約 75 wt%、至少約 85 wt%、至少約 90 wt%、或至少約 95 wt% 的 α - Al_2O_3 。本體 520 的上述材料中的任一種可以包括一或多種用於燒結劑、顆粒尺寸控制、另一希望的特徵、或它們的任一組合的摻雜劑。

該塗層 540 可以藉由以下方式來形成： β 氧化鋁粉末（由一漿料的沉積來形成）的汽相沉積（化學的或物理的）、電漿噴霧、火焰噴射，另一適合的塗覆技術等等。如果需要或希望的話，可以將該塗層 540 退火。在一實施方式中，該塗層 540 可以具有的厚度係至少約 100 μm 、至少約 250 μm 、或至少約 500 μm 。在另一實施方式中，該塗層 540 可以具有的厚度係不大於約 5000 μm 、不大於約 1500 μm 、或不大於約 900 μm 。

在一實施方式中，該塗層可以是一具有實質上均勻組成的單層，如圖 5 中的塗層 540。在另一實施方式中，該塗層可以包括多個具有不同組成的層。圖 6 包括一耐火物體 600 的一部分的圖示，該耐火物體包括本體 520 以及塗層 640。該塗層 640 包括多個層 642、644、以及 646。在該多個層內多個層的數目可以包括：2、3、4、5、9、11、或甚至更多。該多個層可以幫助調節在該本體 520 的組成與該 β 氧化鋁之間的 CTE 失配。更具體地，該層 642 可以具有的 CTE 係比該層 646 的 CTE 更接近該本體 520 的 CTE，並且該層 644 可以具有的 CTE 係比本體 520 的 CTE 更接近該層 646 的 CTE。

在另一實施方式中，當該本體 520 包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 時，該塗層 640 的相對的表面可以在接近本體 520 的表面附近具有一更高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率並且在相對的表面附近具有一更低的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。在如圖 6 所展示的實施方式中，該等層 642、644、以及 646 可以具有不同的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率，這樣使得該層 644 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率係小於該層 642 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率且大於該層 646 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。

在一具體的實施方式中，該本體可以包括至少 80 wt% 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，並且位於該耐火物體 600 的暴露表面上的層 646 可以包括至少 80 wt% 的 β 氧化鋁。在一具體的實施方式中，層 646 實質上是至少約 95 wt% 的 β 氧化鋁並且實質上不包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。層 644 可以具有與層 646 相比含量更低的 β 氧化鋁，並且該層 642 可以具有與該層 644 相比含量更低的 β 氧化鋁以及含量更高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在另一實施方式中，一個層可以具有隨著厚度的變化而連續改變的組成，這樣該 β 氧化鋁的含量隨著厚度的增加而增加。當該本體 520 大部分係一非氧化鋁的材料時，該塗層可以包括 β 氧化鋁以及與該 β 氧化鋁和本體 520 相容（即，不會不利地發生相互作用）的本體材料或又另一材料。

在一完成的耐火物體中，一暴露的表面，無論該本體（沒有塗層）或該塗層，可以包括氧化鋁，其中該 β 氧化鋁構成該耐火物體內 Al_2O_3 總含量的至少約 50%、至少約 75%、至少約 85%、至少約 90%、至少約 95%。

該耐火物體可以具有一或多種特別值得注目的特性。此類特性可以包括在該耐火物體的本體或塗層與一 Al-Si-Mg 玻璃之間很小的或沒有顯著形成的 Mg-Al 氧化物層。還涉及了其他特性，如密度和孔隙率。

當一熔融的鹼性 Al-Si-Mg 玻璃與該 β 氧化鋁相接觸時，沒有形成顯著量的 Mg-Al 氧化物層。因此， β 氧化鋁可以與 α - Al_2O_3 進行比較，其中當將熔融的鹼性 Al-Si-Mg 玻璃暴露於 α - Al_2O_3 中時可以形成 Mg-Al 氧化物層。Mg-Al 氧化物層的形成實質上可以導致 Mg-Al 氧化物層的一部分進入該熔融的玻璃中並且在正在形成的玻璃板材上產生缺陷。因此，該 β 氧化鋁和玻璃可以形成一相對乾淨的介面，在該兩者之中沒有形成一中間層。

耐火物體的密度和孔隙率可以使用 ASTM C20-00 標準測試方法（2005 再核准的）來確定。 β 氧化鋁的密度部分地取決於該 β 氧化鋁中的摻雜劑。例如，一包括 Na 的 β 氧化鋁可以具有比包括一稀土元素（如 Sc、La 等等）的 β 氧化鋁更小的密度。在一實施方式中，該密度可以是至少約 2.50 g/cc、至少約 2.60 g/cc、至少約 2.80 g/cc、或者至少約 3.00 g/cc。在另一實施方式中，該密度可以是不大於約 3.90 g/cc、不大於約 3.70 g/cc、或不大於約 3.50 g/cc。在一實施方式中，該孔隙率被表達為一體積百分比（“vol%”）。在一實施方式中，該耐火物體的孔隙率係至少約 0.1 vol%、至少約 1 vol%、或至少約 5 vol%。在另一實施方式中，其孔隙率係不大於約 20 vol%、不大於約 10

vol%、不大於約 7 vol%、不大於約 2 vol%。

該耐火物體，當處於玻璃溢流形成塊的形式時，在藉由熔融法來形成一玻璃板材中可以是有益的。圖 7 和圖 8 包括在一玻璃板材 302 的形成過程中該玻璃溢流形成塊的對應的透視圖以及截面視圖。將該玻璃溢流形成塊加熱至範圍在約 1050°C 到約 1300°C 內的一溫度。該玻璃溢流形成塊包括玻璃溢流槽部分 202 以及楔形部分 204，如在前面說明的。在如所展示的實施方式中，該玻璃溢流形成塊還包括末端擋板 206，該等擋板總體上限定了有待形成的玻璃板材 302 的寬度。該玻璃溢流形成塊進一步包括一入口 208，這個入口接收一熔融玻璃組合物。在該玻璃溢流槽部分 202 內的一槽接收該熔融玻璃組合物直到該槽填滿。此後，該熔化玻璃組合物流過該玻璃溢流槽部分 202 的相對的唇緣。該熔融玻璃組合物然後沿著該玻璃溢流槽部分 202 和該楔形部分 204 的相對的外表面來流動。在與玻璃溢流槽部分 202 相對的楔形部分 204 的末端處，該熔融玻璃組合物沿著該等相對的外表面融合在一起以便形成玻璃板材 302。在另一實施方式中，可以形成另一類型的玻璃物體。

在一實施方式中，該玻璃板材 302 可以具有的厚度係至少約 20 μm 、至少約 30 μm 、或至少約 50 μm 。在另一實施方式中，該玻璃板材 302 可以具有的厚度係不大於約 5 mm、不大於約 3 mm、或者大於約 1.1 mm。關於其寬度，這種方法允許該等末端擋板 206 被設置為允許該玻璃板材

302 的任何所希望的寬度。例如，該玻璃板材 302 可以具有的寬度係至少約 0.5 m、至少約 1.1 m、至少約 2.0 m、至少約 4.0 m、或者更大。

在一具體的實施方式中，該熔融玻璃組合物包括一 Al-Mg-Si 玻璃。在一更具體的實施方式中，該熔融玻璃組合物實質上是與所說明的相同的。參見圖 8，當該耐火物體的表面暴露於一包括 Al-Si-Mg 氧化物的熔融玻璃中時，不沿著該耐火物體的表面形成 Mg-Al 氧化物。

許多不同的方面和實施方式係可能的。在此說明的是那些方面和實施方式中的一些。在閱讀本說明書之後，熟練的技術人員將理解，那些方面和實施方式僅是說明性的而並非限制本發明的範圍。

在一第一方面，一耐火物體可以包括 Al_2O_3 ，並且至少約 50% 的 Al_2O_3 包括 β 氧化鋁，其中該耐火物體可以用於玻璃熔融法中。

在一第二方面，一耐火物體可以具有的 Al_2O_3 總含量係按重量計至少 10%。當該耐火物體的表面暴露於一包括 Al-Si-Mg 氧化物的熔融玻璃中時，可以不沿著該耐火物體的表面形成 Mg-Al 氧化物。該耐火物體可以用於一玻璃熔融法中。

在一第三方面，一形成耐火物體的方法可以包括製備包括 Al_2O_3 的一本體，並且至少約 50% 的 Al_2O_3 包括 β 氧化鋁。該方法還可以包括將該生坯進行燒結以便形成該耐火物體。該耐火物體可以用於一玻璃熔融法中。

在第三方面的一實施方式中，燒結係在不大於約 1700°C 的溫度下、不大於約 1650°C、或不大於約 1600°C 的溫度下進行的。在一具體的實施方式中，燒結係在一開放容器中或一密閉容器中進行的。在一更具體的實施方式中，燒結係在一包括蒸氣的環境中進行的，該蒸氣包括由與該耐火物體分開的一源提供的一第 1 族元素、第 2 族元素、一稀土元素、Pb、或它們的任一組合。

在該第三方面的再另一實施方式中，該方法進一步包括研磨多種粉末，該等粉末被提供以形成該耐火物體。研磨該多種粉末可以產生一研磨的粉末，這種研磨的粉末包括該多種粉末中的每一種。在一具體的實施方式中，研磨係作為乾磨、濕磨、或它們的任一組合來進行的。在另一具體實施方式中，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D10 值係不大於約 9 微米、不大於約 3 微米、不大於約 2 微米、或不大於約 0.9 微米。此外，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D50 值係不大於約 20 微米、不大於約 12 微米、不大於約 9 微米、不大於約 3 微米、不大於約 2 微米、或不大於約 0.9 微米。而且，這種研磨的粉末的顆粒尺寸的 D90 值係不大於約 90 微米、不大於約 40 微米、不大於約 30 微米、不大於約 9 微米、不大於約 2 微米。在一另外的具體的實施方式中，這種研磨的粉末包括 α -Al₂O₃、 β 氧化鋁、或它們的任一組合。在又另一具體的實施方式中，在研磨之後，這種研磨的粉末可以具有的比表面積係至少約 0.5 m²/g、至少約 0.9 m²/g、至少約 1.1 m²/g、或至少約 1.5 m²/g。

在一第四方面，一形成耐火物體的方法可以包括將一粉末熔化以便形成一熔融組合物，其中該粉末包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 β 轉化材料； β 氧化鋁；或它們的任一組合。該方法還可以包括由該熔融組合物來填充一模具，其中該模具具有與該耐火物體相對應的一圖案，並且冷卻該耐火物體，其中該耐火物體包括 β 氧化鋁並且能夠用於一玻璃熔融法中。

在上述該等方面和實施方式的一實施方式中，該 β 轉化材料包括以第 1 族元素、第 2 族元素、一稀土元素、Pb、或它們的任一組合。在另一實施方式中，該方法進一步包括將該耐火物體燒結。

在上述該等方面和實施方式的任一個的另外一個實施方式中，該方法進一步包括將該耐火物體成型為一玻璃溢流形成塊。

在一第五方面，一種用於形成耐火物體（它被用於形成一玻璃物體）的方法可以包括形成一含耐火材料的本體並且在該本體上形成一塗層。該塗層可以包括 β 氧化鋁，並且該塗層和耐火材料具有不同的組成。

在一第六方面，一種形成玻璃物體的方法可以包括：提供一耐火物體，該耐火物體包括一玻璃溢流形成塊，該玻璃溢流形成塊包括在該玻璃溢流形成塊的表面處的 β 氧化鋁；並且使包括一 Al-Si-Mg 氧化物的玻璃材料流入該玻璃溢流形成塊中並且在該玻璃溢流形成塊的唇緣上流動。該玻璃材料可以接觸該 β 氧化鋁。在該玻璃材料流動的過

程中，不會沿著該 β 氧化鋁在該玻璃溢流形成塊的表面上形成 Mg-Al 氧化物。

在第六方面的一實施方式中，該玻璃物體係處於玻璃板材的形式。在一具體的實施方式中，該玻璃板材具有的厚度係至少約 20 μm 、至少約 30 μm 、或至少約 50 μm 。在另一具體實施方式中，該玻璃板材具有的厚度係不大於約 5 mm、不大於約 3 mm、或者大於約 1.1 mm。在又另一具體實施方式中，該玻璃板材具有的寬度係至少約 0.2 m、至少約 0.5 m、至少約 0.7 m、至少約 1.1 m、至少約 2.0 m、至少約 2.4 m、或至少約 2.8 m。在另一實施方式中，該玻璃物體包括一鹼性玻璃。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的具體實施方式中，當該耐火物體的表面暴露於一包括 Al-Si-Mg 氧化物的熔融玻璃中時，不沿著該耐火物體的表面形成 Mg-Al 氧化物。在另一具體實施方式中，該耐火物體包括一玻璃溢流形成塊。在又另一實施方式中，該玻璃溢流形成塊具有的截面的形狀係從該玻璃溢流形成塊的底部逐漸變小。在一具體的實施方式中，該玻璃溢流形成塊具有楔形的截面形狀。在又一實施方式中，該耐火物體可以具有的 Al_2O_3 總含量為至少約 80%、至少約 90%、或至少約 95%。在另外一實施方式中，該 β 氧化鋁構成了該耐火物體內氧化鋁總含量的至少約 50%、至少約 70%、至少約 90%、至少約 95%。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的具體

的實施方式中，該耐火物體包括一本體以及沿著該本體的至少一部分的一塗層，其中該塗層包括該 β 氧化鋁。在一更具體的實施方式中，該塗層具有的厚度係不大於約 5000 μm 、不大於約 1500 μm 、或不大於約 900 μm 。在另一更具體的實施方式中，該塗層具有的厚度係至少約 100 μm 、至少約 250 μm 、或至少約 500 μm 。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的具體的實施方式中，該塗層包括一個單一的層或多個層。在一更具體的實施方式中，該塗層具有一實質上均勻的組合物。在另一更具體的實施方式中，該多個層包括一內層和一外層，其中該內層被佈置在該本體與該外層之間，並且該內層的熱膨脹係數係處於該本體與該外層的熱膨脹係數之間。在另外一更具體的實施方式中，該塗層具有一第一表面以及與該第一表面相對的一第二表面，其中該第一表面比該第二表面更接近該本體。該塗層可以在該第一表面附近具有一第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率，並且在該第二表面附近具有一第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。在一實施方式中，該第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率係大於該第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。在一甚至更具體的實施方式中，該塗層具有一個與該第一表面和該第二表面分開的中間區域，其中該中間區域具有的中間 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率係小於該第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率並且大於該第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的具體

的實施方式中，該本體包括：鋁石、莫來石、 SiC 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 β 氧化鋁、或它們的任一組合。在一更具體的實施方式中，該本體包括至少約 40 wt%、至少約 50 wt%、至少約 70 wt%、至少約 90 wt%、或至少約 95 wt% 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在另一具體的實施方式中，該耐火物體包括一第一摻雜劑，該第一摻雜劑包括一第 1 族元素、第 2 族元素、一稀土元素、Pb、或它們的任一組合。在一更具體的實施方式中，該第一摻雜劑包括：Na、K、Li、Cs、Mg、Ba、Sr、Pb、Sc、La、Pr、Nd、或它們的任一組合。在另一更具體的實施方式中，該耐火物體包括不大於約 26 mol%、不大於約 17 mol%、或不大於約 13 mol% 的該第一摻雜劑。在另外一更具體的實施方式中，該耐火物體包括至少約 2.1 mol%、至少約 2.5 mol%、或至少約 4.5 mol% 的該第一摻雜劑。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的一另外的具體實施方式中，該耐火物體包括一燒結劑。在一更具體的實施方式中，該燒結劑包括：Ta、Nb、Ti、Fe、Mn、Cu、或它們的任一組合。在另一具體的實施方式中，該耐火物體包括一第二摻雜劑，該第二摻雜劑包括：稀土元素、Ta、Nb、Mg、Zr、Hf、或它們的任一組合。在一更具體的實施方式中，該稀土元素包括：Y、Sc、Yb、Pr、Sm、Gd、La、Ce、Dy、或它們的任一組合。在另外一具體的實施方式中，該燒結劑不同於該第二摻雜劑。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的具體實施方式中，該耐火物體具有的密度係至少約 2.50 g/cc、

至少約 2.60 g/cc、至少約 2.80 g/cc、或至少約 3.00 g/cc。
在另一具體的實施方式中，該耐火物體具有的密度係不大於約 3.90 g/cc、不大於約 3.70 g/cc、或不大於約 3.50 g/cc。
在又另一實施方式中，該耐火物體具有的孔隙率係至少約 0.1 vol%、至少約 1 vol%、或至少約 5 vol%。在又另一具體的實施方式中，該耐火物體具有的孔隙率係不大於約 20 vol%、不大於約 10 vol%、不大於約 7 vol%、不大於約 2 vol%。

在此處說明的該等實施方式或方面中的任一個的一具體的實施方式中，該耐火物體包括 TiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、或它們的任一組合，其濃度為不大於約 2 wt%、不大於約 1.5 wt%、不大於約 0.9 wt%、或不大於約 0.5 wt%。
在另一具體的實施方式中，該耐火物體沒有塗層。在另外一具體的實施方式中，該耐火物體具有的長度係至少約 0.5 m、至少約 1.1 m、至少約 2.0 m、至少約 4.0 m、至少約 5.0 m、或至少約 6 m。

【實施方式】

實例

在此說明的該等概念將會在以下實例中進一步進行說明，該等並沒有限制在申請專利範圍中說明的該等特徵的範圍。為了方便的目的，在該實例部分中的數值可以是近似的或四捨五入的。

包括多種不同燒結的陶瓷材料的耐火物體係使用以下

方法和以下原料進行製備的。表 1 包括了多個樣品中的組成，它們所有都主要包含氧化鋁。痕量級的雜質可以存在但並不記錄，因為此類雜質典型並不顯著影響此類樣品的性能。

具有不同 β 氧化鋁的耐火材料的樣品具有在表 1 中列出的組成和特性。

表 1

含量 / 特性	Jargal M™ 牌耐火材料	Jargal H™牌 耐火材料	β'''' 氧化鋁
Al_2O_3 (wt%)	95	92	87.5
Na_2O (wt%)	4	7	4.5
SiO_2 (wt%)	0.5	<1	0.5
MgO (wt%)	-	-	7.5
Na_2O (mol%)	6.7	11.4	6.7
MgO (mol%)	-	-	16.8
主要晶相	β 氧化鋁 53% / α - Al_2O_3 45%	β' 氧化鋁	15 Al_2O_3 - 4 MgO - Na_2O
二次相		α - Al_2O_3 < 2%	α - Al_2O_3 < 2%
本體密度 (g/cc)	3.3 到 3.4	2.6 到 2.85	2.9

使該等樣品與一熔融玻璃組合物在 1150°C 下接觸 120 小時，在該等樣品和該熔融玻璃組成物之間沒有任何顯著的相對移動（靜態試驗）。該熔融玻璃組合物包括：61.9 wt% SiO₂、17.5 wt% Al₂O₃、12.6 wt% Na₂O、3.5 wt% K₂O、以及 3.5 wt% MgO。

圖 9 包括 Jargal-M™-牌耐火材料和該玻璃在靜態試驗之後的掃描電子顯微鏡（“SEM”）圖像。其中玻璃 92 接觸了該 β 氧化鋁 94，在該玻璃 92 與該 β 氧化鋁 94 之間不存在層。在其中 β 氧化鋁 94 不處於該 α-Al₂O₃ 96 部分之間的該等位置處，在該 α-Al₂O₃ 96 與玻璃 92 之間形成了一尖晶石層 98（如圖 9 展示的，在橢圓形之內）。

圖 10 包括 Jargal-H™-牌耐火材料 101 和該玻璃 103 在靜態試驗之後的 SEM 圖像。如在圖 10 中所展示的，玻璃 103 接觸了該 β 氧化鋁 101，在該玻璃 103 與該 β 氧化鋁 101 之間不存在層。該 SEM 圖像中既不存在分開的 α-Al₂O₃ 相也不存在尖晶石層。

圖 11 包括使用 MgO 耐火材料 111 以及玻璃 113 在靜態試驗之後的 β 氧化鋁 SEM 圖像。如在圖 11 中所展示的，玻璃 113 接觸了該耐火材料 111，並且在該玻璃 113 與該耐火材料 111 之間不存在層。該 SEM 圖像中既不存在分開的 α-Al₂O₃ 相也不存在尖晶石層。

不同於 α-Al₂O₃，尖晶石層不會在靜態試驗過程中形成在該 β 氧化鋁與該熔融玻璃組合物之間。因此，使用 β 氧化鋁耐火材料形成的玻璃將不會受到尖晶石層的影響，因

為沒有形成尖晶石層。

使用不同的製備和燒結條件形成了另外的多個樣品。使用了三個不同的研磨條件。 Al_2O_3 乾磨 (“ Al_2O_3 乾”) 包括將一耐火材料塊在具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容器以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質的一行星式球磨機中研磨 30 分鐘。 ZrO_2 乾磨 (“ ZrO_2 Dry”) 係與 Al_2O_3 乾磨相同的，除了該 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容器以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質被一 ZrO_2 容器以及 ZrO_2 研磨介質所代替之外。 Al_2O_3 和 ZrO_2 乾磨兩者都是在無液體（如水）的條件下進行的。 Al_2O_3 濕磨 (“ Al_2O_3 濕”) 包括在多個輓上使用一 Al_2O_3 容器以及一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研磨介質或和水來研磨耐火材料塊。表 2 包括該等粉末在研磨之後的顆粒分佈數據。

表 2

研 磨 條 件	D10 (微 米)	D50 (微 米)	D90 (微 米)	SSA (m_2/g)
Al_2O_3 乾	2	11.3	34.9	0.74
Al_2O_3 乾 + ZrO_2 乾	1.65	8.8	25.2	1.05
Al_2O_3 乾 + ZrO_2 乾 + Al_2O_3 濕	0.53	0.84	1.39	-

濕磨提供了更小的顆粒和更緊密分佈的顆粒大小，如全部顆粒的 90% 具有的顆粒尺寸為 1.39 微米或更小。在研磨之後，在這種研磨的粉末內的氧化鋁的 41% 係 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

並且 59%係 β 氧化鋁。

該等樣品係使用來自不同研磨條件下的粉末並且使用不同的燒結條件來製成的。一些樣品經受 x-射線衍射分析和化學分析以便獲得用於確定該燒結的材料內多少 Al_2O_3 係 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 β 氧化鋁的資訊。

在研磨之後，將該等粉末等靜壓以便形成具有的平均質量係約 25 g 的粒料。該等粒料係使用以下列出的四種不同的燒結條件之一來燒結的。

在一開放中容器 1600°C 持續 10 小時，其中該環境係空氣；

在一密閉容器中 1600°C 持續 10 小時，其中該環境係空氣並且用 Jargal-M™-牌耐火材料塊進行填充以使用 NaOH 來使該氣氛飽和；

在一開放中容器 1700°C 持續 10 小時，其中該環境係空氣；

在一密閉容器中 1700°C 保持 10 小時，其中該環境係空氣並且用 Jargal-M™牌耐火材料（“JM”）塊進行填充以使用 NaOH 來使該氣氛飽和。

圖 12 包括一組樣品的表，這組係用 Jargal-M™牌耐火材料或 Jargal-H™牌耐火材料塊形成的。樣品 1 到 20 係用被研磨成粉末的 Jargal-M™牌的熔融鑄造塊形成的，並且樣品 21 到 23 係用被研磨成粉末的 Jargal-H™牌的熔融鑄造塊形成的。對於 Jargal-M™-牌耐火材料樣品，一些樣品係僅 Al_2O_3 乾研磨的（樣品 1 和 2），其他樣品係 Al_2O_3 乾研

磨的和 ZrO_2 乾研磨的（樣品 3 到 8），並且另外的樣品係 Al_2O_3 乾研磨的、 ZrO_2 乾研磨的、以及 Al_2O_3 濕研磨的（樣品 9 到 20）。一些樣品包括約 1 wt% ZnO （樣品 7、8、以及 17 到 20）或約 1 wt% MgO （樣品 5、6、以及 13 到 16）。對樣品 13 和 14 的孔隙率和密度再次進行測試。樣品 21 到 23（Jargal-H™牌耐火材料）係經濕磨的。樣品 21 並不包括任何添加的 ZnO 或 MgO ，樣品 22 包括約 1 wt% MgO ，並且樣品 23 包括約 1 wt% ZnO 。

一些評論意見是鑒於圖 12 的表中的該等數據來做出的。對於 Jargal-M™-牌耐火材料的評論意見係在對於 Jargal-H™牌耐火材料（“JH”）的評論意見之前呈現的。

關於 Jargal-M™牌耐火材料，出乎意料的是，與該等乾磨的樣品相比，該等濕磨的樣品保留了顯著更多的 β 氧化鋁。該等未研磨的粉末具有約 59% 的 β 氧化鋁。當其中 β 氧化鋁係約 57% 時，含 MgO 的濕磨樣品具有最低的 β 氧化鋁損失。與在不含任何 Mg 和 Zn 的該等濕磨樣品相比較，含 ZnO 的濕磨樣品具有更低的 β 氧化鋁損失。與該等濕磨樣品相比較，該乾磨樣品損失的 Al_2O_3 超過兩倍。

對於 Jargal-M™牌耐火材料，與濕磨的樣品相比較，僅乾磨的該等樣品的孔隙率更高並且密度更低。與經乾磨的該等樣品相比較，經濕磨的該等樣品由於不同的研磨條件而具有更小的尺寸分佈。當將該等乾磨樣品彼此之間進行比較時，僅 Al_2O_3 乾磨的該等樣品具有與 Al_2O_3 乾磨的和 ZrO_2 乾磨的樣品相比大約相同的孔隙率和密度。

對於 Jargal-M™牌耐火材料，MgO 的添加幫助減少了經濕磨的樣品的孔隙率。對於含 MgO 的、經濕磨的樣品當在約 1600°C 下進行燒結時的孔隙率係不大於約 0.04 vol%，並且當在約 1700°C 下進行燒結時的孔隙率係不大於約 1.75 vol%。將該等含 MgO 的、經濕磨的樣品與其他經濕磨的樣品進行比較，其中當在約 1600°C 下進行燒結時孔隙率係至少約 0.36 vol%，並且當在約 1700°C 下進行燒結時孔隙率係至少約 4.95 vol%。該等數據不足以對在不同的經濕磨的樣品之間的密度做出評論。MgO 或 ZnO 的添加看起來不會對乾磨的樣品的孔隙率和密度產生顯著的影響。

關於該等使用 Jargal-M™牌耐火材料濕磨的樣品，在更低的燒結溫度（約 1600°C）下燒結的樣品與在更高的溫度（約 1700°C）下燒結的樣品相比較具有更低的孔隙率和更高的密度。對於在約 1700°C 下燒結的濕磨樣品的孔隙度具有比在約 1600°C 下燒結的濕磨樣品高至少 5 倍的孔隙率。具體地說，樣品 12 具有的孔隙率係比樣品 10 孔隙率高約 7.8 倍，這兩者不包括任何添加的 ZnO 或 MgO 並且它們都是使用 Jargal-M™牌耐火材料在一密閉容器中進行燒結的。關於該等含 MgO 的、經濕磨的樣品，樣品 15 具有的孔隙率係比樣品 13 孔隙率高約 39 倍（密度和孔隙率的重新試驗）。關於該等含 ZnO 的、經濕磨的樣品，樣品 19 具有的孔隙率係比樣品 17 孔隙率高約 12 倍。注意，當所有其他參數都保持不變時，在三個不同組的每個組內的其他樣品在不同的燒結溫度下具有甚至更大的孔隙率差異。

關於密度，在約 1600°C 與約 1700°C 燒結的差異藉由該等數據可見；然而，該差異並不是如孔隙率一樣大的。

關於使用 Jargal-M™牌耐火材料乾磨的樣品，該燒結溫度似乎並沒有對孔隙率或密度產生顯著的影響。

添加 Jargal-M™牌耐火材料到密閉的燒結環境中似乎對其孔隙率有很小的影響。對於該等經濕磨的樣品，與具有同一組成和燒結條件的樣品相比，添加 Jargal-M™牌耐火材料似乎具有更低的孔隙率。例如，樣品 9 具有的孔隙率係約 0.36 vol%，樣品 10 具有的孔隙率係約 0.72 vol%，並且樣品 15 具有的孔隙率係約 1.54 vol%，且樣品 16 具有的孔隙率係約 1.75 vol%。該等經乾磨的樣品的數據沒有表現出在 Jargal-M™牌耐火材料的添加與孔隙率之間有任何關聯。

Jargal-M™牌耐火材料的添加似乎不會與經乾磨和濕磨樣品兩者的密度有關聯。

關於該等使用 Jargal-M™牌耐火材料濕磨的樣品，在更低的燒結溫度（約 1600°C）下燒結的樣品與在更高的溫度（約 1700°C）下燒結的樣品相比具有更低的孔隙率和更高的密度。對於在約 1700°C 下燒結的濕磨樣品的孔隙率具有比在約 1600°C 下燒結的濕磨樣品高出至少 5 倍的孔隙率。具體地說，樣品 11 具有的孔隙率係樣品 10 孔隙率的約 6.9 倍高，這兩者並不包括任何添加的 ZnO 或 MgO。關於該等含 MgO 的、經濕磨的樣品，樣品 15 具有的孔隙率係比樣品 13 孔隙率高約 39 倍（重新試驗）。關於該等含

ZnO 的、經濕磨的樣品，樣品 19 具有的孔隙率係比樣品 18 孔隙率高約 39 倍。注意，在三個不同組的每個組內的其他樣品在不同的燒結溫度下具有甚至更大的孔隙率差異。經乾磨的樣品並沒有在不同的溫度下進行燒結，並且因此，燒結溫度對孔隙率和密度的影響係未知的。

對於 Jargal-H™牌耐火材料的評論意見與 Jargal-M™牌耐火材料的相比較是非常不同的。在燒結過程中的收縮係約 16 %。然而，添加 MgO 到 Jargal-M™牌耐火材料中具有更低的孔隙率和更高的密度，對於 Jargal-H™牌耐火材料，看到的是相反的效果。具體地說，樣品 22 (約 1 wt% MgO) 具有的孔隙率係約 4.00 vol%而密度係 3.05 g/cc。樣品 21 (未摻雜的) 具有的孔隙率係約 0.39 vol%而密度係 3.23 g/cc。關於孔隙率和密度，與樣品 22 相比較，樣品 23 (約 2 wt% ZnO) 介於樣品 21 與樣品 22 之間但更接近樣品 21。樣品 23 具有的孔隙率係約 0.67 vol%而密度係 3.19 g/cc。可以將具有 Jargal-H™牌耐火材料的更多樣品進行測試以便確定燒結溫度 (例如，1700°C) 和燒結環境 (例如，用 Jargal-M™牌或 Jargal-M™牌耐火材料塊密閉) 對孔隙率和密度的影響。

根據在此說明的技術來形成另外的樣品 24-27。具體地說，藉由將具有表 3 中指出的組成的粉末進行組合來製備樣品。藉由將 β -氧化鋁粉末和任何添加劑粉末 (如， Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、或 ZnO) 與水進行混合以形成一漿料而形成該等樣品。在前面將 β -氧化鋁粉末進行噴磨，這樣該等顆粒具有

的 D50 係在約 2.9 微米與約 3.8 微米的範圍內。在樣品 31 的情況下，還將 β -氧化鋁粉末進行濕磨。然後將該漿料與所使用的粘合劑和其他添加劑一起進行噴霧乾燥，並用於藉由等靜壓形成一生坯，具有的尺寸為 2 x 2 x 5 英寸。然後在一適當的週期上將該生坯在空氣中燒製約 15 天並且然後在 1560°C 到 1640°C 範圍內的溫度下燒結在 29 小時到 31 小時範圍內的一段時間。包括樣品 24-27 的 β -氧化鋁粉末包括的 Al_2O_3 係處於約 93.2 wt% 與約 94.4 wt% 之間的範圍內， Na_2O 係處於約 5.3 wt% 與約 6.5 wt% 之間的範圍內， SiO_2 係處於約 0.07 wt% 和約 0.13 wt% 的範圍內。此外，樣品 24-27 的 β -氧化鋁包括一組合含量係在約 1.6 wt% 與 2.4 wt% 範圍內的 CaO 、 MgO 、以及 Fe_2O_3 。

表 3

樣品	β -氧化鋁 (wt%)	Y_2O_3 (wt%)	ZnO (wt%)	Ta_2O_5 (wt%)
24	99.01	-	-	0.99
25	99.01	-	0.99	-
26	99.01	0.99	-	-
27	100	-	-	-

表 4 表明樣品 24-27 的密度和孔隙率數據，並且表 5 表明樣品 24 和 27 的部分的晶相組成。使用 X-射線衍射技術獲得了晶相數據。表 4 表明用 Ta_2O_5 製備的樣品 24 比樣

品 25、26、以及 27 更密集且更少氣孔。另外，表 5 中的數據表明一反應層形成在該等對應樣品的部分上，其中該 β -氧化鋁在該等對應樣品的製備過程中轉化成剛玉。該反應層在正在測量的樣品 24 和 27 的該等部分中是約 4 mm 深。在該反應層之下，該等樣品的 Al_2O_3 組成保留在 β -氧化鋁相中。

圖 13 係一 X-射線衍射圖像，展示了在具有樣品 24 組成的樣品的一部分與一鹼性 Al-Mg-Si 玻璃 131 的一部分之間的一介面的截面視圖。圖 13 展示了 Ta_2O_5 ，為白色碎片，如示例性的白色碎片 133。鑒於圖 13 中所述的樣品，當暴露於熔融鹼性 Al-Mg-Si 玻璃中時， β 氧化鋁相 135 並沒有轉化成剛玉。而且，圖 13 中所展示的樣品的一部分上缺少一 Mg-Al 氧化物層。另外，圖 13 展示了多個孔，如示例性的孔 137。

圖 14 係一 X-射線衍射圖像，展示了圖 13 樣品本體的一部分的截面視圖。圖 14 的視圖展示了與 Al-Mg-Si 玻璃的介面隔開的、該樣品的一部分。圖 14 中所展示的樣品部分包括 Ta_2O_5 碎片，如示例性的碎片 141，以及 β -氧化鋁相 143。另外，圖 14 中所展示的樣品部分包括多個孔，如示例性的孔 145。

表 4

樣品	密度 (g/cc)	孔隙率 (vol %)
24	3.16	0.36
25	2.91	8.15
26	2.94	6.13
27	2.93	7.22

表 5

樣品	樣品的 中心	反應層 (0-4 mm)	反應層 之下
24 (vol% 剛玉)	0	42.3	0
24 (vol% β 氧化鋁)	100	57.7	100
27 (vol% 剛玉)	0	29.3	0
27 (vol% β 氧化鋁)	100	70.7	100

應注意，並非要求在一般性說明或該等實例中的以上說明的所有該等活動，也可以不要求一項特定活動的一部分、並且除了所描述的那些之外可以進行一或多種另外的活動。仍進一步地，列出該等活動的順序並不必須是按照進行它們的順序。

以上已經對於多個具體的實施方式說明了多種益處、其他的優點、以及問題的解決方案。然而，該等益處、優點、問題的解決方案、以及可以致使任何益處、優點、或

者解決方案發生或變得更突出的任何一項或多項特徵不得被解釋為係任何或所有權利要求中的一關鍵性的、所要求的、或者必不可少的特徵。

在此描述的該等實施方式的說明和展示旨在提供不同的實施方式的結構的一般理解。該等說明和展示不旨在作為使用在此描述的該等結構或方法的裝置和系統的所有元件和特徵的一全面的和綜合的描述。分開的實施方式也可以按一單一的實施方式的組合被提供，並且與此相反，為了簡潔起見，在一單一的實施方式的背景中描述的多個不同特徵還可以分別地或以任何子組合的方式來提供。另外，所提及的以範圍來說明的數值包括在該範圍之內的每一個值。對於熟練的技術人員，僅在閱讀本說明書之後可以清楚許多其他實施方式。其他實施方式可以被使用並且從本揭露衍生，這樣無需背離本揭露的範圍即可進行一結構代換、邏輯代換、或另一變更。因此，本揭露內容應被認為係說明性的而不是限制性的。

【圖式簡單說明】

藉由參見附圖可以更好地理解本揭露，並且使其許多特徵和優點對於本領域的普通技術人員變得清楚。

圖 1 係一簡圖，展示了一耐火物體的具體實施方式。

圖 2 係一簡圖，展示了一玻璃溢流形成塊的具體實施方式。

圖 3 係一簡圖，展示了一特定組的玻璃溢流形成塊的

不同截面的透視圖。

圖 4 係包括一本體的耐火物體的圖示。

圖 5 係包括在一本體上的塗層的耐火物體的圖示。

圖 6 係包括在一本體上的塗層的耐火物體的圖示，其中該塗層包括多個不連續的層。

圖 7 係一簡圖，展示了由該玻璃溢流形成塊形成了一特殊的玻璃板材。

圖 8 係一簡圖，展示了在玻璃生產的過程中一玻璃溢流槽的截面設置。

圖 9 到圖 11 係多種不同的含 β 氧化鋁的耐火材料在暴露於一熔融的鹼性 Al-Mg-Si 玻璃之後的截面部分的 SEM 圖像。

圖 12 係一表，該表包括使用不同的研磨和燒結條件形成的耐火物體的組成、物理特性以及腐蝕特性的數據。

圖 13 係一 X-射線衍射圖像，展示了在含 β 氧化鋁的耐火材料樣品的一部分與一鹼性 Al-Mg-Si 玻璃之間的一介面的截面視圖。

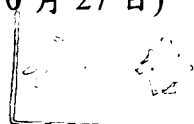
圖 14 係一 X-射線衍射圖像，展示了從該介面上移除的、圖 13 樣品本體的一部分的截面視圖。

在不同的圖中使用相同的參考符號表示相似的或相同的事項。

【主要元件符號說明】

92	玻璃	94	β 氧化鋁
96	α - Al_2O_3	98	尖晶石層
100	耐火物體	101	β 氧化鋁
102	耐火塊	103	玻璃
111	耐火材料	113	玻璃
131	鹼性 Al-Mg-Si 玻璃	133	白色碎片
135	β 氧化鋁相	137	孔
141	碎片	143	β -氧化鋁相
145	孔	200	玻璃溢流形成塊
202	玻璃溢流槽部分	204	楔形部分
206	末端擋板	208	入口
302	玻璃板材	2042	楔狀
2044	凹狀	2046	凸狀
400	耐火物體	420	本體
500	耐火物體	520	本體
540	塗層	640	塗層
642	層	644	層
646	層		

七、申請專利範圍



1. 一種包括玻璃溢流形成塊之耐火物體，其中該形成塊包括 Al_2O_3 ，其中該 Al_2O_3 包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 β 氧化鋁；其中該 Al_2O_3 的至少 75% 包括 β 氧化鋁，且其中該耐火物體具有至少 0.1 vol% 且不大於 20 vol% 之孔隙率。

2. 如請求項 1 之耐火物體，其中該形成塊包括一本體及一沿著至少一部分該本體之塗層，其中該塗層包含該 β 氧化鋁。

3. 如請求項 2 之耐火物體，其中該塗層具有至少 100 μm 且不大於 5000 μm 之厚度。

4. 如請求項 2 之耐火物體，其中該塗層包含複數層。

5. 如請求項 4 之耐火物體，其中該複數層包含一內層和一外層，其中該內層被配置於該本體與該外層之間，且該內層之熱膨脹係數係介於該本體與該外層的熱膨脹係數之間。

6. 如請求項 2 之耐火物體，其中：

該塗層具有第一表面及與該第一表面相對之第二表面；

該第一表面比該第二表面更靠近該本體；

該塗層具有在該第一表面附近之第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁之比率，及在該第二表面附近之第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁之比率；且

該第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁之比率係大於該第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁之比率。

7. 如請求項 6 之耐火物體，其中：該塗層具有一個與該第一表面和該第二表面分開的中間區域；且

該中間區域具有的中間 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率係小於該第一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率並且大於該第二 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: β 氧化鋁的比率。

8. 如請求項 1 之耐火物體，其中該形成塊包含至少 80% 之 Al_2O_3 總含量。

9. 如請求項 1 之耐火物體，其中該 β 氧化鋁構成了該耐火物體內 Al_2O_3 總含量的至少 70%。

10. 如請求項 1 之耐火物體，其中該形成塊進一步包含鋁石、莫來石 (mullite)、SiC 或任何彼等之組合。

11. 如請求項 1 之耐火物體，其中該耐火物體包括第一摻雜劑，該第一摻雜劑包括第 1 族元素、第 2 族元素、稀土元素、Pb 或任何彼等之組合。

12. 如請求項 1 之耐火物體，其中該耐火物體包含至少 2.1 mol% 且不大於 26 mol% 之該第一摻雜劑。

13. 如請求項 1 之耐火物體，其中該耐火物體包含第二摻雜劑，該第二摻雜劑包括稀土元素、Ta、Nb、Mg、Zr、Hf 或任何彼等之組合。

14. 如請求項 1 之耐火物體，其中該耐火物體包含 TiO_2 、CaO、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 或任何彼等之組合，其濃度係不大於 2 wt%。

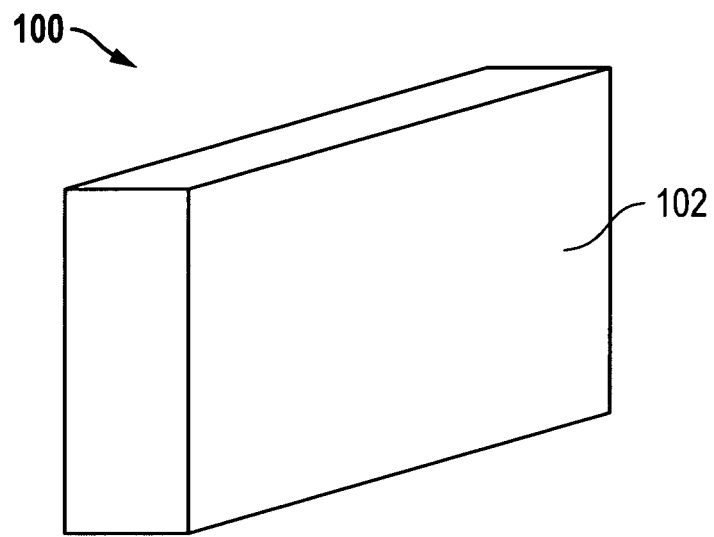
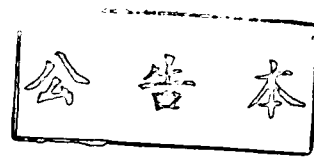


圖 1

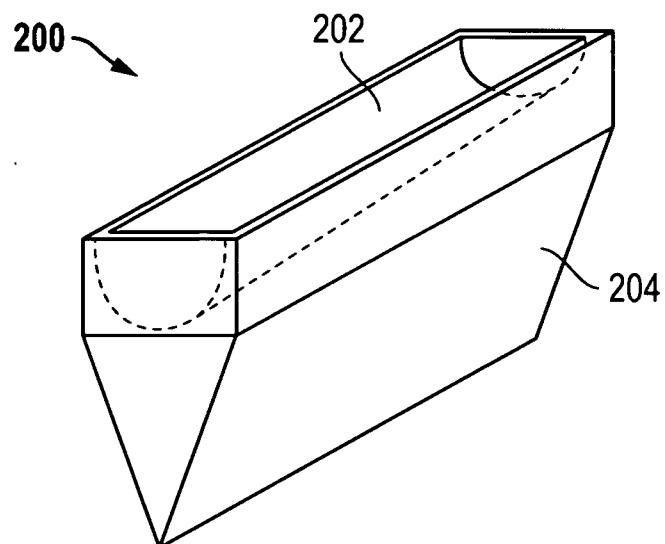


圖 2

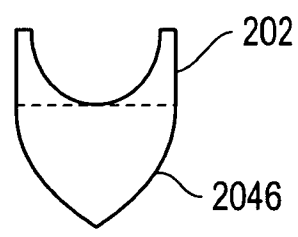
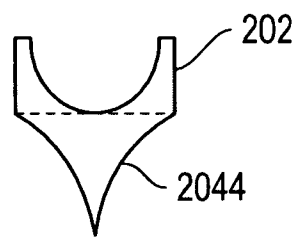
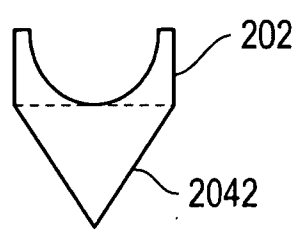


圖 3

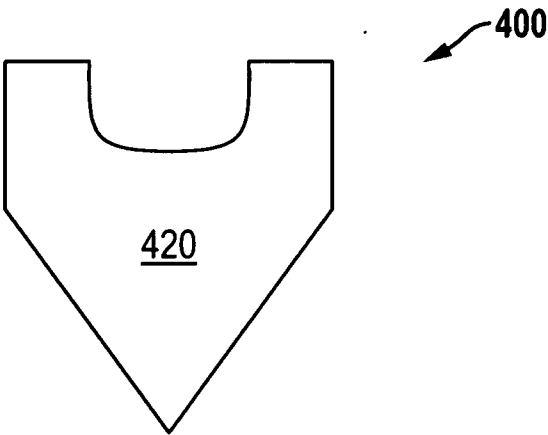


圖 4

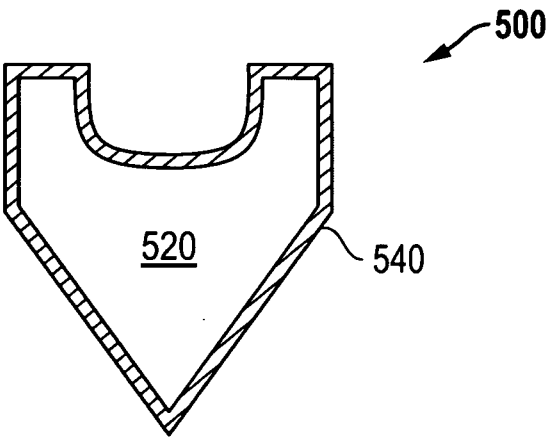


圖 5

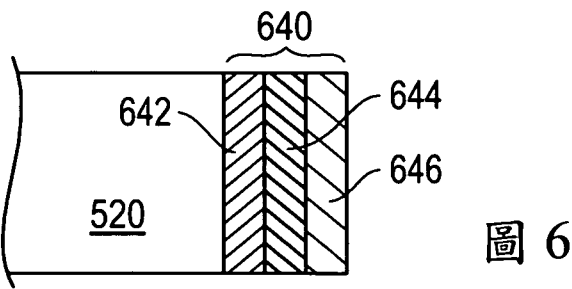


圖 6

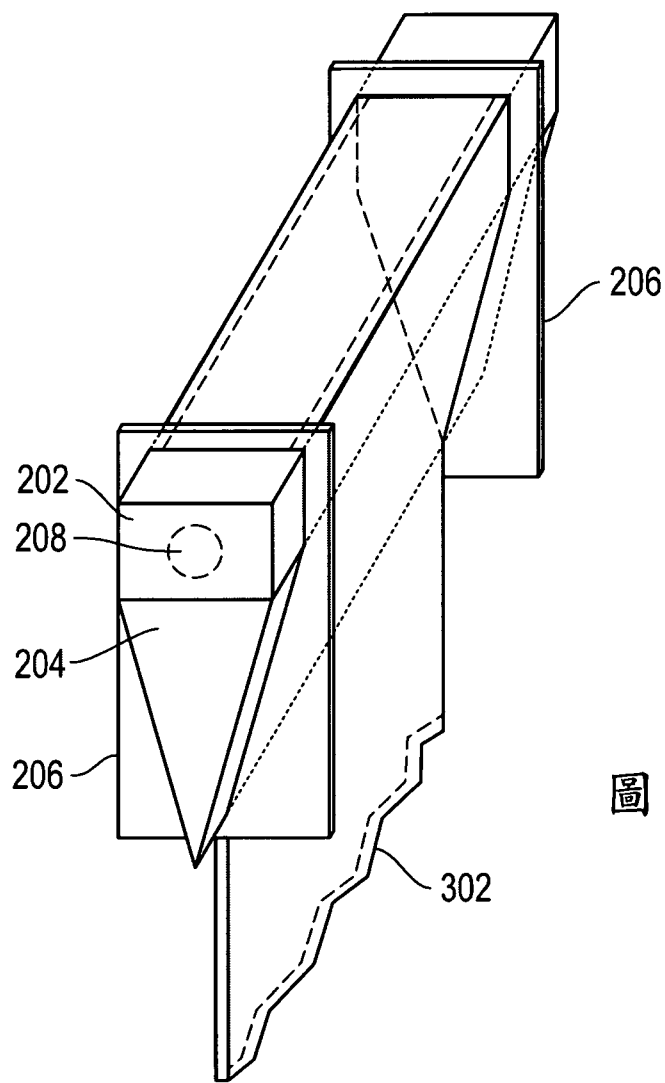


圖 7

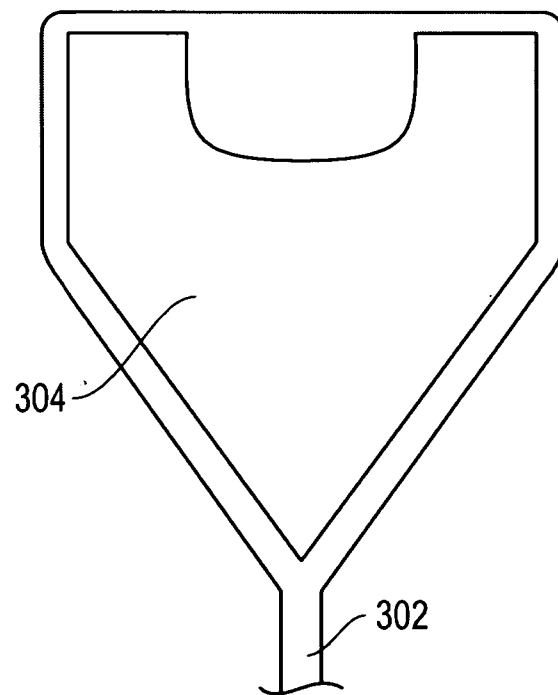


圖 8