

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 3/12

C03C 10/02 C09K 3/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815125.9

[43] 公开日 2004年10月13日

[11] 公开号 CN 1537085A

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02815125.9

[30] 优先权

[32] 2001.8.2 [33] US [31] 09/922,527

[86] 国际申请 PCT/US2002/024457 2002.8.2

[87] 国际公布 WO2003/011781 英 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.2

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 A·Z·罗森弗兰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈剑华

权利要求书 13 页 说明书 51 页 附图 6 页

[54] 发明名称 Al_2O_3 -稀土元素氧化物- ZrO_2 /
 HfO_2 材料以及其制造和使用方法

[57] 摘要

本发明提供了 Al_2O_3 -稀土元素氧化物- ZrO_2 /
 HfO_2 (包括无定形材料(包括玻璃)、结晶陶瓷和玻
璃陶瓷)以及其制造和使用方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种玻璃，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于：它集合地包含至少占所述玻璃总重量的 80 重量%的 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

3. 一种陶瓷，它包含权利要求 1 所述的玻璃。

4. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的方法，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

冷却所述熔体，得到玻璃。

5. 一种生产包含玻璃的陶瓷的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

冷却所述熔体，得到陶瓷。

6. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

冷却所述熔体，得到包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃珠，所述玻璃珠聚结成一形体；

冷却所述聚结成的形体，得到制品。

7. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地

包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

5 冷却所述熔体，得到包含含有 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃珠，所述玻璃珠聚结成一形体；

冷却所述聚结成的形体，得到制品。

10 8. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

15 冷却所述熔体，得到包含含有 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃珠，所述玻璃珠聚结成一形体；

20 冷却所述聚结成的形体，得到制品。

9. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

25 冷却所述熔体，得到包含含有 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述玻璃具有 T_g ；

将玻璃珠转化为玻璃粉末；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃粉末聚结成一形体；

30 冷却所述聚结成的形体，得到制品。

10. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述方法包括：

5 至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

 冷却所述熔体，得到包含含有 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述玻璃具有 T_g ；

10 将玻璃珠转化为玻璃粉末；

 在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃粉末聚结成一形体；

 冷却所述聚结成的形体，得到制品。

11. 一种生产包含玻璃的制品的方法，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地
15 包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述方法包括：

 至少熔制 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到熔体；

 冷却所述熔体，得到包含含有 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃的玻璃珠，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、
20 REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，
所述玻璃具有 T_g ；

 将玻璃珠转化为玻璃粉末；

 在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃粉末聚结成一形体；

 冷却所述聚结成的形体，得到制品。

25 12. 一种陶瓷，它包含至少 75 体积%的玻璃，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

 13. 如权利要求 12 所述的陶瓷，其特征在于：所述玻璃集合地包含至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

30 14. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其

特征在于：至少占总重量的 85 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

15. 如权利要求 14 所述的玻璃陶瓷，其特征在于：它集合地包含至少占总重量的 85 重量%的 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

- 5 16. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 。

17. 如权利要求 16 所述的玻璃陶瓷，其特征在于：它集合地包含至少占总重量的 70 重量%的 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

- 10 18. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

19. 如权利要求 18 所述的玻璃陶瓷，其特征在于：它集合地包含至少占总重量的 70 重量%的 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

- 15 20. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒，(b) 没有共熔体显微结构特征。

21. 如权利要求 20 所述的玻璃陶瓷，其特征在于：它包含 Al_2O_3 、REO 和 ZrO_2 。

- 20 22. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 85 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，其中，至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到玻璃陶瓷。

- 25 23. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 85 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述方法包括：

热处理包含玻璃的陶瓷，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、
30 以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到玻璃陶瓷。

24. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述方法包括：

- 5 热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，得到玻璃陶瓷。

25. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、
10 以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述方法包括：

热处理包含玻璃的陶瓷，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，
15 得到玻璃陶瓷。

26. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述方法包括：

- 20 热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，得到玻璃陶瓷。

27. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、
25 以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述方法包括：

热处理包含玻璃的陶瓷，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，得到玻
30 璃陶瓷。

28. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，所述方法包括：

热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，得到玻璃陶瓷，其中，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒，(b) 没有共熔体显微结构特征。

29. 一种生产包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷的方法，所述方法包括：

热处理包含玻璃的陶瓷，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，得到玻璃陶瓷，其中，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒，(b) 没有共熔体显微结构特征。

30. 一种生产玻璃陶瓷制品的方法，它包括：

将玻璃转化为玻璃粉末，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃粉末聚结成一形体；

冷却所述聚结成的形体，得到玻璃制品；

热处理所述玻璃制品，得到玻璃陶瓷制品。

31. 一种生产玻璃陶瓷制品的方法，它包括：

将玻璃转化为玻璃粉末，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃珠粉末聚结成一形体；

冷却所述聚结成的形体，得到玻璃制品；

热处理所述玻璃制品，得到玻璃陶瓷制品。

32. 一种生产玻璃陶瓷制品的方法，它包括：

将玻璃转化为玻璃粉末，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ，所述玻璃具有 T_g ；

在高于 T_g 的温度加热所述玻璃粉末，所述玻璃珠粉末聚结成一形体；

冷却所述聚结成的形体，得到玻璃制品；

热处理所述玻璃制品，得到玻璃陶瓷制品。

33. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
5 特征在于：所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

34. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
特征在于：所述玻璃陶瓷(a)显示一种包含晶粒的显微结构，其中没有尺寸大于 200nm
的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

10 35. 一种玻璃陶瓷，它包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
特征在于：所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒的显微结构，其中至少部分晶粒的
尺寸不大于 150nm，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

36. 一种陶瓷，它包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、
以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
15 特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，
该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

37. 一种陶瓷，它包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、
以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒的
显微结构，其中没有尺寸大于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

38. 一种陶瓷，它包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、
20 以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒的
显微结构，其中至少部分晶粒的尺寸不大于 150nm，(b) 密度至少为理论密度的 90
%。

39. 一种陶瓷，它包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、
以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征
25 特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，
该显微结构包含平均晶粒尺寸不大于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90
%。

40. 如权利要求 39 所述的陶瓷，其特征
特征在于：所述结晶陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、
REO 和 ZrO_2 ，以所述结晶陶瓷的总重量计。

41. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒，所述玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和
30 HfO_2 中的至少一种，其特征
特征在于：至少占总重量的 85 重量%的玻璃陶瓷集合地包含

Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种。

42. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒，所述玻璃陶瓷包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO₂ 和小于 5 15 重量%的 B₂O₃。

43. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒，所述玻璃陶瓷包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占总重量的 70 重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，以及小于 30 重量%的 SiO₂、B₂O₃ 和 P₂O₅。

10 44. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理玻璃颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃颗粒包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃颗粒总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种。

45. 一种生产磨粒的方法，它包括：

15 热处理包含玻璃的颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种。

46. 一种生产磨粒的方法，它包括：

20 热处理包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种的玻璃，得到玻璃陶瓷，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种；

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

47. 一种生产磨粒的方法，它包括：

25 热处理包含玻璃的陶瓷以得到玻璃陶瓷，所述玻璃包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 85 重量%的玻璃集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种；

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

48. 一种生产磨粒的方法，它包括：

30 热处理玻璃颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃颗粒包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃颗粒总重量的 70 重量%的玻璃

集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 。

49. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理包含玻璃的颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及
5 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃颗粒总重量的 70 重量%的
玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%
的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 。

50. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，得到玻璃陶
10 瓷，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、
以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2 和小于 15 重量%的 B_2O_3 ；
将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

51. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理包含玻璃的陶瓷以得到玻璃陶瓷，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2
15 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合
地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 15 重量%的 SiO_2
和小于 15 重量%的 B_2O_3 ；

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

52. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理玻璃颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃颗粒包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2
20 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃颗粒总重量的 70 重量%的玻璃
集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%的
 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

53. 一种生产磨粒的方法，它包括：

热处理包含玻璃的颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒，所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及
25 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：至少占所述玻璃颗粒总重量的 70 重量%的
玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 30 重量%
的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

54. 一种生产磨粒的方法，它包括：

30 热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃，得到玻璃陶

瓷, 其特征在于: 至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ;

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

55. 一种生产磨粒的方法, 它包括:

- 5 热处理包含玻璃的陶瓷以得到玻璃陶瓷, 所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 其特征在于: 至少占所述玻璃总重量的 70 重量%的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 以及小于 30 重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 ;

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

- 10 56. 一种生产磨粒的方法, 它包括:

热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃颗粒, 得到玻璃陶瓷磨粒, 其特征在于: 所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒, (b) 没有共熔体显微结构特征。

57. 一种生产磨粒的方法, 它包括:

- 15 热处理包含玻璃的颗粒以得到玻璃陶瓷磨粒, 所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 其特征在于: 所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒, (b) 没有共熔体显微结构特征。

58. 一种生产磨粒的方法, 它包括:

- 20 热处理包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃, 得到玻璃陶瓷, 其特征在于: 所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒, (b) 没有共熔体显微结构特征;

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

59. 一种生产磨粒的方法, 它包括:

- 25 热处理包含玻璃的陶瓷以得到玻璃陶瓷, 所述玻璃包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 其特征在于: 所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的晶粒, (b) 没有共熔体显微结构特征;

将所述玻璃陶瓷转化为磨粒。

- 30 60. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒, 所述玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 其特征在于: 所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 200nm 的晶粒, (b) 密度至少为理论密度的 90%。

61. 如权利要求 60 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

62. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒，所述玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒的显微结构，
5 其中没有尺寸大于 200nm 的晶粒 (b) 密度至少为理论密度的 90%。

63. 如权利要求 62 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

64. 一种包含玻璃陶瓷的磨粒，所述玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒的显微结构，
10 其中至少部分晶粒的尺寸不大于 150nm，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

65. 如权利要求 64 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

66. 一种包含陶瓷的磨粒，所述陶瓷包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述陶瓷 (a)
15 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸小于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

67. 如权利要求 66 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

68. 一种包含陶瓷的磨粒，所述陶瓷包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述陶瓷 (a)
20 显示一种包含晶粒的显微结构，其中没有尺寸大于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

69. 如权利要求 68 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

70. 一种包含陶瓷的磨粒，所述陶瓷包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述陶瓷 (a)
25 显示一种包含晶粒的显微结构，其中至少部分晶粒的尺寸不大于 150nm，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

71. 如权利要求 70 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的
30 90 体积%的陶瓷。

72. 一种包含陶瓷的磨粒，所述陶瓷包含至少 75 体积%的结晶陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其特征在于：所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，该显微结构包含平均晶粒尺寸不大于 200nm 的晶粒，(b) 密度至少为理论密度的 90%。

5 73. 如权利要求 72 所述的磨粒，其特征在于：它包含至少占所述磨粒总体积的 90 体积%的陶瓷。

74. 许多具有规定的标称级别的磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ，其中， α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 中的至少一种的平均晶粒尺寸不大于 150nm，并且这部分磨粒的密
10 度至少为理论密度的 90%。

75. 一种磨具，它包含一种粘合剂和许多磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ，其中， α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 中的至少一种的平均晶粒尺寸不大于 150nm，并且这部分磨粒的密度至少为理论密度的 90%。

15 76. 一种研磨表面的方法，它包括：

提供一种磨具，它包含一种粘合剂和许多磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ ，其中， α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 中的至少一种的平均晶粒尺寸不大于 150nm，并且这部分磨粒的密度至少为理论密度的 90%；

20 使至少一种包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 的磨粒与工件的表面接触；

移动至少一种包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 的接触磨粒或接触表面，用包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 的接触磨粒研磨至少一部分表面。

25 77. 许多具有规定的标称级别的磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 ，其中，第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的至少 90 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm，并且这部分磨粒的密度至少为理论密度的 90%。

30 78. 一种磨具，它包含一种粘合剂和许多磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 ，其中，第

一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的至少 90 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm，并且这部分磨粒的密度至少为理论密度的 90%。

79. 一种研磨表面的方法，它包括：

提供一种磨具，它包含一种粘合剂和许多磨粒，其特征在于：至少一部分磨粒包
5 含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 ，其中，第
一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的至少 90
数量%的晶粒尺寸不大于 200nm，并且这部分磨粒的密度至少为理论密度的 90%；

使至少一种包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2
的磨粒与工件的表面接触；

10 移动至少一种包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2
的接触磨粒或接触表面，用包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$
和结晶 ZrO_2 的接触磨粒研磨至少一部分表面。

Al₂O₃-稀土元素氧化物-ZrO₂/HfO₂ 材料以及其制造和使用方法

5

技术领域

本发明涉及 Al₂O₃-稀土元素氧化物-ZrO₂/HfO₂ (包括无定形材料 (包括玻璃)、结晶陶瓷和玻璃陶瓷) 以及其制造方法。

背景技术

10 现在已知大量的无定形 (包括玻璃) 和玻璃陶瓷组合物。大部分的氧化物玻璃系统使用熟知的玻璃形成物质, 如 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅、GeO₂、TeO₂、As₂O₃ 和 V₂O₅, 以帮助玻璃的形成。一些使用这些玻璃形成物质形成的玻璃组合物可通过热处理来形成玻璃陶瓷。由这些玻璃形成物质形成的玻璃和玻璃陶瓷的使用温度的上限通常小于 1200°C, 一般约为 700—800°C。玻璃陶瓷与形成它们的玻璃相比更
15 耐高温。

另外, 已知的玻璃和玻璃陶瓷的许多性能都受到玻璃形成物质本身的性能限制。例如, 对 SiO₂、B₂O₃ 和 P₂O₅ 系玻璃和玻璃陶瓷而言, 杨式模量、硬度和强度都受到这些玻璃形成物质的限制。与例如 Al₂O₃ 或 ZrO₂ 相比, 这些玻璃和玻璃陶瓷的机械性能较差。需要具有与 Al₂O₃ 或 ZrO₂ 机械性能类似的玻璃陶瓷。

20 虽然已知一些非常规的玻璃, 如稀土氧化物-氧化铝系玻璃 (参见, 例如公布于 2001 年 4 月 19 日, 公布号为 WO 01/27046 的 PCT 申请, 以及公布于 2000 年 2 月 15 日的日本文献 JP 2000-045129), 但是仍需要其它新的玻璃和玻璃陶瓷, 以及已知的和新的玻璃和玻璃陶瓷的应用。

25 另一方面, 本领域中已知许多磨粒, 例如, 金刚石磨粒、立方氮化硼颗粒、熔凝磨粒、和烧结的陶瓷磨粒 (包括得自溶胶-凝胶的磨粒)。在一些研磨应用中, 磨粒以松散的形式使用, 而在其它应用中, 是将颗粒装入磨具 (例如, 涂布磨具、粘合磨具、非织造磨具和研磨刷) 中。在特殊研磨应用中选用磨粒的标准包括: 研磨寿命、磨削速率、基材表面光洁度、研磨效率和生产成本。

从约 1900 年到 20 世纪 80 年代中期, 研磨应用 (如使用涂布的、粘合磨具的

那些应用)中,主要使用的磨粒一般是熔凝磨粒。主要有两种类型的熔凝磨粒:(1)熔凝的 α -氧化铝磨粒(参见,例如美国专利 No.1,161,620 (Coulter)、No.1,192,709 (Tone)、No.1,247,337 (Saunders 等人)、No.1,268,533 (Allen)和 No.2,424,645 (Baumann 等人));(2)熔凝的(有时称为“共熔凝的”)氧化铝-氧化锆磨粒(参见,例如美国专利 No.3,891,408 (Rowse 等人)、No.3,781,172 (Pett 等人)、No.3,893,826 (Quinan 等人)、No.4,126,429 (Watson)、No.4,457,767 (Poon 等人)和 No.5,143,522 (Gibson 等人))(还可参阅报道了某些熔凝氮氧化物磨粒的美国专利 No.5,023,212 (Dubots 等人)和 No.5,336,280 (Dubots 等人))。熔凝氧化铝磨粒一般通过如下步骤制得:将氧化铝源(例如氧化铝矿或铝土矿)以及其它所需的添加剂装入熔炉中,在高于其熔点的温度加热材料,冷却熔体以得到固化的物质,将固化的物质粉碎成颗粒,然后研磨颗粒得到所需的磨粒尺寸分布。熔凝氧化铝-氧化锆磨粒一般用类似的方法制得,除了在熔炉中同时加入氧化铝源和氧化锆源,比冷却用来制造熔凝氧化铝磨粒的熔体更快的速度冷却熔体。对熔凝氧化铝-氧化锆磨粒而言,氧化铝源的量一般约为 50-80 重量%,氧化锆的量为 50-20 重量%。制造熔凝氧化铝和熔凝氧化铝磨粒的方法可以包括在冷却步骤前从熔体中除去杂质。

虽然熔凝氧化铝磨粒和熔凝氧化铝-氧化锆磨粒依然广泛地用于研磨应用(包括使用涂布的、粘合的磨具的那些应用,从约 20 世纪 80 年代中期开始,许多研磨应用中主要使用的磨粒得自溶胶-凝胶的 α -氧化铝磨粒(参见美国专利 No.4,314,827 (Leitheiser 等人)、No.4,518,397 (Leitheiser 等人)、No.4,623,364 (Cottringer 等人)、No.4,744,802 (Schwabel)、No.4,770,671 (Monroe 等人)、No.4,881,951 (Wood 等人)、No.4,960,441 (Pellow 等人)、No.5,139,978 (Wood)、No.5,201,916 (Berg 等人)、No.5,366,523 (Rowenhorst 等人)、No.5,429,647 (Larmie)、No.5,547,479 (Conwell 等人)、No.5,498,269 (Larmie)、No.5,551,963 (Larmie)和 No.5,725,162 (Garg 等人))。

所述得自溶胶-凝胶的 α -氧化铝磨粒可以具有一个由非常细小的 α -氧化铝晶粒构成的显微结构,可以存在也可以不存在添加的第二相。得自溶胶-凝胶的磨粒对金属的研磨性能,例如通过测定由磨粒制得的磨具的寿命,比由常规的熔凝氧化铝磨粒制得的产品要长得多。

一般地，制造得自溶胶-凝胶的磨粒的方法要比制造常规的熔凝磨粒的方法复杂，且成本更高。一般而言，得自溶胶-凝胶的 α -氧化铝磨粒一般通过以下步骤制得：制备包含水、一水氧化铝（勃姆石）、以及可加的胶溶剂（例如，酸，如硝酸）的分散液或溶胶，使分散液凝胶化，干燥凝胶化的分散液，将干燥的分散液粉碎成颗粒，筛选颗粒得到所需的过筛的颗粒，煅烧颗粒除去挥发物质，在低于氧化铝的熔点的温度烧结煅烧过的颗粒，并将颗粒筛选并分级以得到所需的磨粒尺寸分布。经常地，将金属氧化物改性剂加入烧结的磨粒中，从而改变或以其它方式改变烧结的磨粒的物理性质和/或显微结构。在现有技术中已知有许多磨具。一般地，磨具包括粘合剂和用粘合剂固定在磨具内的磨粒。磨具的例子包括：涂布磨具、粘合磨具、非织造磨具和研磨刷。

粘合磨具的例子包括：砂轮、切割轮和锉磨油石。用于制造粘合磨具的粘合剂系的主要类型有：合成树脂、玻璃质金属。用合成树脂粘合的磨具利用有机粘合剂体系（例如，酚粘合剂体系），将磨粒粘合在一起形成一形体（参见，例如美国专利 No.4,741,743（Narayanan 等人）、No.4,800,685（Haynes 等人）、No.5,037,453（Narayanan 等人）和 No.5,110,332（Narayanan 等人））。另一种主要的类型是玻璃质砂轮，其中，使用玻璃粘合剂体系将磨粒粘合成一形体（参见美国专利 No.4,543,107（Rue）、No.4,898,587（Hay 等人）、No.4,997,461（Markhoff-Matheny 等人）和 No.5,863,308（Qi 等人））。这些玻璃粘合剂通常在 900-1300°C 的温度之间固化。现今，玻璃质砂轮利用熔凝氧化铝和得自溶胶-凝胶的磨粒。但是，部分地由于氧化铝-氧化锆的热稳定性的缘故，熔凝氧化铝通常无法加入玻璃质砂轮中。在固化玻璃粘合剂的升高的温度下，氧化铝-氧化锆的物理性能下降，导致其研磨性能的显著下降。

研磨工业一直以来需求容易制造、成本低、和/或性能优于常规的磨粒和磨具的磨粒和磨具。

发明内容

本发明提供了陶瓷，它包含（基于理论氧化物，例如可以作为反应产物（例如 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ）存在） Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，包括玻璃、结晶陶瓷（例如金属氧化物复合物（例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）

和玻璃陶瓷材料，其中，在不具有 T_g 的无定形材料中，某些较佳实施方式具有互相垂直的 x 、 y 和 z 尺寸， x 、 y 和 z 尺寸各自至少为 5mm（在一些实施方式中至少为 10mm），所述 x 、 y 和 z 尺寸至少为 30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 、50 μm 、75 μm 、100 μm 、150 μm 、200 μm 、250 μm 、500 μm 、1000 μm 、2000 μm 、2500 μm 、1mm、5mm 或者甚至至少 10mm。材料的 x 、 y 和 z 尺寸或者通过目测，或者使用显微镜，依据尺寸的大小确定。报道的 z 尺寸为，例如球的直径、涂层的厚度或者棱镜形状的最长长度。

一些本发明的陶瓷材料的实施方式可以包含，例如小于 40（35、30、25、20、15、10、5、3、2、1 或者甚至 0）重量%的常规的玻璃形成物质，如 SiO_2 、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 和/或它们的组合，以陶瓷的总重量计。本发明的陶瓷可以包含，例如 1、2、3、5、10、15、20、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 或者甚至 100 体积%的无定形材料。一些本发明的陶瓷的实施方式可以包含，例如至少 1、2、3、5、10、15、20、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷，以陶瓷的总体积计。

一般地，本发明的陶瓷包含至少 30 重量%的 Al_2O_3 ，以陶瓷的总重量计。更一般地，本发明的陶瓷包含至少 30（理想地，在约 30-60 的范围内）重量%的 Al_2O_3 ，至少 20（约为 20-65）重量%的 REO、以及至少 5（约为 5-30）重量%的 ZrO_2 和/或 HfO_2 ，以陶瓷的总重量计。 ZrO_2 : HfO_2 的重量比可以为 1:0（即，全部为 ZrO_2 ，没有 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、20、15、10 和 5 重量份的 ZrO_2 及相应量的 HfO_2 （例如，至少约 99 重量份的 ZrO_2 和不超过约 1 重量份的 HfO_2 ），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、20、15、10 和 5 重量份的 HfO_2 及相应量的 ZrO_2 。本发明的陶瓷还可包含 Y_2O_3 。

对本发明的包含结晶陶瓷的陶瓷而言，在一些实施方式中，陶瓷 (a) 显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 1 μm （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）；(b) 没

有至少一种共晶显微结构特征（即，没有群集和层状结构）或者非蜂窝显微结构。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种（不同的）在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

5 本发明的一些实施方式包括无定形材料，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 80（85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的无定形材料集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

10 本发明的一些实施方式包括无定形材料，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的无定形材料集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量%的 SiO_2 和小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量%的 B_2O_3 。

15 本发明的一些实施方式包括无定形材料，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的无定形材料集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 40（较佳地，小于 35、30、25、20、15、10、5 或者甚至 0）重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。

20 本发明的一些实施方式包括包含无定形材料（例如，至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的无定形材料）的陶瓷，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 80（85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的无定形材料集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。

25 本发明的一些实施方式包括包含无定形材料（例如，至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的玻璃）的陶瓷，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的无定形材料集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2

和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量 % 的 SiO_2 和小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量 % 的 B_2O_3 。所述陶瓷还包括结晶陶瓷（例如，至少 95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或者 1 体积 % 的结晶陶瓷）。

5 本发明的一些实施方式包括包含无定形材料（例如，至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积 % 的玻璃）的陶瓷，所述无定形材料包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量 % 的玻璃集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和
10 HfO_2 中的至少一种，以及小于 40（较佳地，小于 35、30、25、20、15、10、5 或者甚至 0）重量 % 的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。所述陶瓷还包括结晶陶瓷（例如，至少 95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或者 1 体积 % 的结晶陶瓷）。

本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一
15 种的玻璃陶瓷，其中，占总重量的至少 80（85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量 % 的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 或 95 体积 % 的玻璃。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、
20 35、30、25、20、15、10 或 5 体积 % 的结晶陶瓷。

本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一
种的玻璃陶瓷，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、
98、99 或者甚至 100）重量 % 的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和
 HfO_2 中的至少一种，以及小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量 %
25 的 SiO_2 和小于 20（较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0）重量 % 的 B_2O_3 。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 或 95 体积 % 的玻璃。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10 或 5 体积 % 的结晶陶瓷。

本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，其中，占总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的玻璃陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 40（较佳地，小于 35、30、25、20、15、10、5 或者甚至 0）重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 或 95 体积%的无定形材料。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10 或 5 体积%的结晶陶瓷。

10 本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）；(b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式
15 包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 1、2、3、5、10、15、20、
20 25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 或 95 体积%的无定形材料。所述玻璃陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10 或 5 体积%的结晶陶瓷。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种（不同的）在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

25 本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷（例如，至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占所述结晶陶瓷总重量的至少 80（85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的结晶陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及

ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种。一些理想的实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如，Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒)； (b) 没有共晶显微结构特征。另一方面，一些理想的实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如，Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒)。所述陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或 1 体积%的玻璃。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷 (例如，至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷) 的陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，其中，占所述结晶陶瓷总重量的至少 60 (65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100) 重量%的结晶陶瓷集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种，以及小于 20 (较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0) 重量%的 SiO₂ 和小于 20 (较佳地，小于 15、10、5 或者甚至 0) 重量%的 B₂O₃。一些理想的实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如，Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒)； (b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如，Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒)。所述陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2

或 1 体积%的无定形材料。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种（不同的）在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷（例如，至少 1、2、3、5、10、15、
5 20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述结晶陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，其中，占所述结晶陶瓷总重量的至少 60（65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100）重量%的结晶陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种，以及小于 40（较佳地，小于 35、
10 30、25、20、15、10、5 或者甚至 0）重量%的 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 。一些理想的实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷（a）显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）；（b）没有共晶显微结构特征。
15 本发明的一些实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷（a）显示一种非蜂窝状显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶粒）。所述陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、
20 50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或 1 体积%的无定形材料。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种（不同的）在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷（例如，至少 1、2、3、5、10、15、
20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、
25 99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷）的陶瓷，所述陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种。一些理想的实施方式包含这些结晶陶瓷，其中，所述陶瓷（a）显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ （一般地，小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm；在一些实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm）的晶粒（例如，金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物）和/或 ZrO_2 的晶

粒); (b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式包含这些结晶陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ (一般地, 小于 500nm 、甚至小于 300 、 200 或 150nm ; 在一些实施方式中, 小于 100 、 75 、 50 、 25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒)。所述陶瓷可以包含, 例如至少 99 、 98 、 97 、 95 、 90 、 85 、 80 、 75 、 70 、 65 、 60 、 55 、 50 、 45 、 40 、 35 、 30 、 25 、 20 、 15 、 10 、 5 、 3 、 2 或 1 体积%的无定形材料。一些实施方式, 其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相, 也在本发明的范围之内。

10 本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷 (例如, 至少 1 、 2 、 3 、 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60 、 65 、 70 、 75 、 80 、 85 、 90 、 95 、 97 、 98 、 99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷) 的陶瓷, 所述陶瓷包含 Al_2O_3 、 REO 、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种, 其中, 占所述陶瓷总重量的至少 80 (85 、 90 、 95 、 97 、 98 、 99 或者甚至 100) 重量%的陶瓷集合地包含 Al_2O_3 、 REO 、以及 ZrO_2 和 HfO_2 15 中的至少一种。一些理想的实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ (一般地, 小于 500nm 、甚至小于 300 、 200 或 150nm ; 在一些实施方式中, 小于 100 、 75 、 50 、 25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒); (b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 20 显示一种非蜂窝状显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ (一般地, 小于 500nm 、甚至小于 300 、 200 或 150nm ; 在一些实施方式中, 小于 100 、 75 、 50 、 25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒)。所述陶瓷可以包含, 例如至少 99 、 98 、 97 、 95 、 90 、 85 、 80 、 75 、 70 、 65 、 60 、 55 、 50 、 45 、 40 、 35 、 30 、 25 、 20 、 15 、 10 、 5 、 3 、 2 或 1 体积%的无定形材 25 料。一些实施方式, 其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相, 也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷 (例如, 至少 1 、 2 、 3 、 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60 、 65 、 70 、 75 、 80 、 85 、 90 、 95 、 97 、 98 、 99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷) 的陶瓷, 所述陶瓷包含 Al_2O_3 、 REO 、以及

ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种, 其中, 占所述陶瓷总重量的至少 60 (65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100) 重量%的陶瓷集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种, 以及小于 20 (较佳地, 小于 15、10、5 或者甚至 0) 重量%的 SiO₂ 和小于 20 (较佳地, 小于 15、10、5 或者甚至 0) 重量%的 B₂O₃。一些理想的实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地, 小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm; 在一些实施方式中, 小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒); (b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地, 小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm; 在一些实施方式中, 小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒)。所述陶瓷可以包含, 例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或 1 体积%的玻璃。一些实施方式, 其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相, 也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含结晶陶瓷 (例如, 至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷) 的陶瓷, 所述陶瓷包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种, 其中, 占所述陶瓷总重量的至少 60 (65、70、75、80、85、90、95、97、98、99 或者甚至 100) 重量%的陶瓷集合地包含 Al₂O₃、REO、以及 ZrO₂ 和 HfO₂ 中的至少一种, 以及小于 40 (较佳地, 小于 35、30、25、20、15、10、5 或者甚至 0) 重量%的 SiO₂、B₂O₃ 和 P₂O₅。一些理想的实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地, 小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm; 在一些实施方式中, 小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, Al₂O₃ · REO 复合物) 和/或 ZrO₂ 的晶粒); (b) 没有共晶显微结构特征。本发明的一些实施方式包括这些陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种非蜂窝状显微结构, 它包含平均晶粒尺寸小于 1 μ m (一般地, 小于 500nm、甚至小于 300、200 或 150nm; 在一些

实施方式中，小于 100、75、50、25 或 20nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒)。所述陶瓷可以包含，例如至少 99、98、97、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5、3、2 或 1 体积% 的无定形材料。一些实施方式，其具有至少一种 5 在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种(不同的)在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，其中，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种显微结构，它包含平均晶粒尺寸小于 200nm (150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm) 的晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒); (b) 密度至少为理论密度的 90% (95%、96%、97%、98%、99%、99.5% 或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

15 本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，其中，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒) 的显微结构; 其中，没有晶粒的尺寸大于 200nm (150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm); (b) 密度至少为理论密度的 90% (95%、96%、97%、98%、99%、99.5% 或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种(不同的) 20 在规定的平均晶粒值外的晶相，也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的玻璃陶瓷，其中，所述玻璃陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒 (例如，金属氧化物复合物 (例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒) 的显微结构，其中，至少一部分晶粒的尺寸不大于 150nm (100nm、75nm、或者甚至 50nm); (b) 密度至少为理论密度的 90% (95%、96%、97%、98%、99%、99.5% 或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式，其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不

同的)在规定的平均晶粒值外的晶相,也在本发明的范围之内。

本发明的一些实施方式包括完全结晶的玻璃陶瓷,所述玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种,其中,所述玻璃陶瓷(a)显示一种包含晶粒(例如,金属氧化物复合物(例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物)和/或 ZrO_2 的晶粒)的显微结构,所述晶粒的平均晶粒尺寸不大于 $1\mu\text{m}$ (500nm、300nm、200nm、150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm);(b)密度至少为理论密度的 90%(95%、96%、97%、98%、99%、99.5%或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式,其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种(不同的)在规定的平均晶粒值外的晶相,也在本发明的范围之内。

本发明的陶瓷包含结晶陶瓷,一些实施方式包括那些包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的陶瓷,其中,所述陶瓷(a)显示一种包含晶粒(例如,金属氧化物复合物(例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物)和/或 ZrO_2 的晶粒)的显微结构,所述晶粒的平均晶粒尺寸小于 200nm(150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm);(b)密度至少为理论密度的 90%(95%、96%、97%、98%、99%、99.5%或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式,其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种(不同的)在规定的平均晶粒值外的晶相,也在本发明的范围之内。

本发明的陶瓷包含结晶陶瓷,一些实施方式包括那些包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的陶瓷,其中,所述陶瓷(a)显示一种包含晶粒(例如,金属氧化物复合物(例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物)和/或 ZrO_2 的晶粒)的显微结构,其中没有晶粒的尺寸大于 200nm(150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm);(b)密度至少为理论密度的 90%(95%、96%、97%、98%、99%、99.5%或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式,其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种(不同的)在规定的平均晶粒值外的晶相,也在本发明的范围之内。

本发明的陶瓷包含结晶陶瓷,一些实施方式包括那些包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的陶瓷,其中,所述陶瓷(a)显示一种包含晶粒(例如,金属氧化物复合物(例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物)和/或 ZrO_2 的晶粒)的显微

结构, 其中至少一部分晶粒的尺寸不大于 150nm (100nm、75nm、或者甚至 50nm);

- (b) 密度至少为理论密度的 90% (95%、96%、97%、98%、99%、99.5% 或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式, 其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相, 也在本发明的范围之内。

- 本发明的陶瓷包含结晶陶瓷, 一些实施方式包括那些包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的陶瓷, 其中, 所述陶瓷 (a) 显示一种包含晶粒 (例如, 金属氧化物复合物 (例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物) 和/或 ZrO_2 的晶粒) 的显微结构, 所述晶粒的平均晶粒尺寸不大于 $1\mu\text{m}$ (500nm、300nm、200nm、150nm、100nm、75nm、或者甚至 50nm); (b) 密度至少为理论密度的 90% (95%、96%、97%、98%、99%、99.5% 或 100%)。本发明的一些实施方式可以没有共晶显微结构特征和非蜂窝状显微结构中的至少一种。一些实施方式, 其具有至少一种在规定的平均晶粒值内的晶相和至少一种 (不同的) 在规定的平均晶粒值外的晶相, 也在本发明的范围之内。

- 本发明的一些实施方式是包含 α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 的玻璃陶瓷, 其中, α - Al_2O_3 、结晶 ZrO_2 和第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 中的至少一种的平均晶粒尺寸不大于 150nm, 并且所述磨粒的密度至少为理论密度的 90% (在一些实施方式中, 至少为 95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100%)。在一些实施方式中, 较佳地, 至少 75 (80、85、90、95、97 或者甚至至少 99) 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

- 本发明的一些实施方式是包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 其中, 第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的至少 90 (在一些实施方式中, 较佳地, 95 或者甚至 100) 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm, 并且所述磨粒的密度至少为理论密度的 90% (在一些实施方式中, 至少为 95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100%)。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

本发明的一些实施方式是包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 的玻璃陶瓷, 其中, 第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第

二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的平均晶粒尺寸不大于 150nm, 并且所述磨粒的密度至少为理论密度的 90% (在一些实施方式中, 至少为 95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100%)。在一些实施方式中, 较佳地, 至少 75 (80、85、90、95、97 或者甚至至少 99) 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

本发明的一些实施方式是包含一种玻璃陶瓷的磨粒, 所述玻璃陶瓷包含第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 , 其中, 第一复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 、不同的第二复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 和结晶 ZrO_2 中的至少一种的至少 90 (在一些实施方式中, 较佳地, 95 或者甚至 100) 数量%的晶粒尺寸不大于 200nm, 并且所述磨粒的密度至少为理论密度的 90% (在一些实施方式中, 至少为 95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100%)。在一些实施方式中, 较佳地, 玻璃陶瓷还包含复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

另一方面, 本发明提供了生产本发明陶瓷的方法。例如, 本发明提供了一种生产本发明的包含无定形材料 (例如, 玻璃、或者包含玻璃陶瓷的玻璃和结晶陶瓷) 的陶瓷的方法, 它包括:

熔制包含 Al_2O_3 、REO、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的原料, 以得到熔体; 冷却所述熔体以得到包含无定形材料的陶瓷。

热处理某些无定形材料或者本文中所述的包含无定形材料的陶瓷, 从而得到包含结晶陶瓷的材料 (包括玻璃陶瓷) (即, 使得至少一部分无定形材料转化为玻璃陶瓷), 也在本发明的范围之内。

在本申请中:

“无定形材料”指得自熔体和/或气相状态的材料, 它在测定的 X 射线衍射图谱中没有远程结晶结构和/或它在 DTA (差热分析) 曲线中有一个对应于无定形材料的结晶作用的放热峰, 所述 DTA 曲线是通过下述的“差热分析”试验测定的;

“陶瓷”包括无定形材料、玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷、以及它们的组合;

“金属氧化物复合物”指包含两种或多种不同的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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$);

“ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物复合物”指理论上包含 Al_2O_3 和一种或多种 Al 以外的金

属元素的金属氧化物复合物（例如， $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

“复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ”指理论上包含 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的金属氧化物复合物（例如， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

5 “ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物”指理论上包含 Al_2O_3 和稀土元素氧化物的金属氧化物复合物（例如， $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 和 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）；

“玻璃”指具有玻璃转变温度的无定形材料；

“玻璃陶瓷”指包含通过热处理无定形材料形成的结晶的陶瓷；

“ T_g ”指本文中称为“差热分析”的试验测定的玻璃转变温度；

“ T_x ”指本文中称为“差热分析”的试验测定的结晶温度。

10 “稀土元素氧化物”指氧化铈（即 CeO_2 ）、氧化镝（即 Dy_2O_3 ）、氧化铥（即 Er_2O_3 ）、氧化铕（即 Eu_2O_3 ）、氧化钆（即 Gd_2O_3 ）、氧化钬（即 Ho_2O_3 ）、氧化镧（即 La_2O_3 ）、氧化镨（即 Lu_2O_3 ）、氧化钕（即 Nd_2O_3 ）、氧化镨（即 Pr_6O_{11} ）、氧化钷（即 Sm_2O_3 ）、氧化铽（即 Tb_2O_3 ）、氧化钍（即 Th_4O_7 ）、氧化铈（即 Tm_2O_3 ）和氧化镱（即 Yb_2O_3 ）、以及它们的组合；

15 “REO”指稀土元素氧化物。

此外，应该明白，在本文中，例如在玻璃陶瓷中，除非特别说明金属氧化物（如 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物复合物等）是结晶的，否则金属氧化物可以是无定形的、结晶的或部分结晶部分无定形的。例如，如果玻璃陶瓷包含 Al_2O_3 和 ZrO_2 ，则 Al_2O_3 和 ZrO_2 可以各自呈无定形状态、结晶状态或部分无定形部分结晶状态，
20 或者甚至作为与其它金属氧化物的反应产物（例如，除非特别说明，例如 Al_2O_3 以结晶 Al_2O_3 或特定结晶相的 Al_2O_3 （如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）存在，否则它可以是结晶 Al_2O_3 和/或作为一种或多种结晶 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物复合物的一部分）。

此外，应该明白，通过加热不显示 T_g 的无定形材料形成的玻璃陶瓷实际上可以不包含玻璃，但是最好包括结晶和没有 T_g 的无定形材料。

25 本发明的陶瓷可形成或转化为玻璃珠（例如，直径至少为 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $750\mu\text{m}$ 、 1mm 、 5mm 或者甚至至少 10mm 的玻璃珠）、制品（例如板）、纤维、颗粒、和涂层（例如薄涂层）。玻璃珠可用于，例如，反射装置如逆反射板、数字面板、和路面标线。颗粒和纤维可用作，例如绝热材料、填料、或者复合物（例如，陶瓷、金属或者聚合物基质复合

物)中的增强材料。薄涂层可用作,例如,包括磨损以及热学操纵的应用中的保护性涂层。本发明的制品的例子包括:厨房用具(例如,盘子)、牙托、以及增强纤维、刀具衬套、研磨材料和燃气发动机的结构部件(例如,阀和轴承)。其它制品包括在物体的外部表面或其它表面上具有保护性涂层的制品。本发明的某些陶瓷颗粒特别可用作磨粒。磨粒可加入磨具中,或者以松散的形式使用。

本发明的磨具包含粘合剂和许多磨粒,其中至少部分磨粒是本发明的磨粒。可列举的磨具包括:涂布磨具、粘合磨具(例如砂轮)、非织造磨具和研磨刷。涂布磨具通常包括一个具有第一和相背的第二主表面的背衬,其中粘合剂和许多磨粒在第一主表面的至少部分上形成研磨层。

10 在一些实施方式中,较佳地,磨具中至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 或者甚至100重量%的磨粒是本发明的磨粒,以磨具中磨粒的总重量计。

在使用之前,通常将磨粒分级,得到给定的粒径分布。这些分布一般具有一个粒径范围,从粗颗粒到细颗粒。在研磨技术中,这种范围有时称作“粗”、“对照”和“细”级。按工业上接受的分级标准进行分级的磨粒规定了数字限定的范围内各个标称级别的粒径分布。这些工业上接受的分级标准(即规定的标称级别)包括已知的美国国家标准研究院(ANSI)标准、欧洲磨具生产联合会(FEPA)标准、以及日本工业标准(JIS)。一方面,本发明提供了许多具有规定的标称级别的磨粒,其中至少部分磨粒是本发明的磨粒。在一些实施方式中,较佳地,至少5、10、15、20 20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 或者甚至100重量%的磨粒是本发明的磨粒,以磨具中磨粒的总重量计。

本发明还提供了一种对表面研磨的方法,它包括:
使本发明的磨粒与工件的表面接触;
移动至少一个磨粒或接触表面,用至少一个本发明的磨粒研磨至少一部分表面。

附图说明

图1是实施例1材料的X射线衍射图。

图2是比较例A材料的抛光截面的SEM显微照片。

图 3 是实施例 2 材料的光学显微照片。

图 4 是实施例 6 热压材料截面的光学显微照片。

图 5 是实施例 6 热处理材料的抛光截面的 SEM 显微照片。

图 6 是实施例 6 材料的 DTA 曲线。

5 图 7 是实施例 43 材料的抛光截面的 SEM 显微照片。

图 8 是实施例 47 材料的抛光截面的 SEM 显微照片。

图 9 是包括本发明磨粒的涂布磨具的分解截面示意图。

图 10 是包括本发明磨粒的粘合磨具的剖视图。

图 11 是包括本发明磨粒的非织造的磨具的放大的示意图。

10

具体实施方式

通常，本发明的陶瓷可以按如下方法制备：加热（包括置于火焰中）合适的金属氧化物源以形成熔体，理想的是均匀的熔体，然后快速冷却熔体以得到无定形材料或包含无定形材料的陶瓷。本发明的无定形材料和包含无定形材料的陶瓷可以
15 这样制备，例如，加热（包括置于火焰中）合适的金属氧化物源形成熔体，理想的是均匀的熔体，然后快速冷却熔体以得到无定形材料。一些无定形材料的实施方式可以这样制备，例如，在任何合适的熔炉（如感应加热炉、燃气燃烧器或电炉）中或在等离子体中熔化金属氧化物源。冷却所得的熔体（如将熔体放入冷却介质（如高速空气喷射流、液体、金属板（包括急冷金属板）、金属辊（包括急冷金属辊）、
20 金属球（包括急冷金属球）等）中。

在一种方法中，利用火焰熔制（例如，在美国专利 6,254,981（Castle）中所述）来制备本发明的无定形材料和包含无定形材料的陶瓷。在这种方法中，金属氧化物源被直接装入（例如，以颗粒的形式，有时候也称为“进料颗粒”）燃烧器（如甲烷-空气燃烧器、乙炔-氧气燃烧器、氢气-氧气燃烧器等）中，然后，例如在水、冷
25 却油、空气等中淬冷。可通过研磨、聚集（如喷雾干燥）、熔化或烧结金属氧化物源来制备进料颗粒。送入火焰中的进料颗粒的尺寸通常决定了所得的包含颗粒的无定形材料的尺寸。

一些无定形材料的实施方式也可通过其它工艺得到，如：自由下落冷却的激光旋转熔化、泰勒线技术、等离子体管技术、锤砧技术、离心淬冷、空气枪激冷、

单辊和双辊淬冷、辊-板淬冷和悬滴排热（参见，例如《陶瓷的快速固化》，Brockway 等人编，OH 州 Columbus 的国防部信息分析中心的“金属和陶瓷信息中心”于 1984 年 1 月出版）。一些无定形材料的实施方式还可通过其它工艺制得，如：合适前体的热（包括使用火焰或激光或等离子体）分解、金属前体的物理气相合成（PVS）、以及机械化学加工。

有用的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-REO-ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 组合物包括共晶组合物或近似于共晶组合物的物质（例如，三元共晶组合物）。除了本文中公开的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-REO-ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 组合物以外，其它类似的组合物，包括四元及其它更多元的共晶组合物，在本领域技术人员阅读了本申请后将是而言是显而易见的。

Al_2O_3 源（包括市售，基于理论氧化物）包括：铝土矿（包括天然形成的铝土矿和人工合成的铝土矿）、煅烧的铝土矿、水合氧化铝（如勃姆石和水铝矿）、铝、拜耳法氧化铝、铝矿石、 γ -氧化铝、 α -氧化铝、铝盐、硝酸铝、以及它们的组合。所述氧化铝源可以含有，或者仅提供 Al_2O_3 。或者，所述氧化铝源可以含有，或提供 Al_2O_3 以及一种或多种氧化铝以外的金属氧化物（包括 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物复合物材料或含有 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物的复合物材料（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））。

稀土元素氧化物源（包括市售）包括稀土元素氧化物粉末、稀土元素金属、含稀土元素的矿石（如氟碳铈镧矿和独居石）、稀土元素盐、稀土元素硝酸盐和稀土元素碳酸盐。稀土元素氧化物源可以含有，或者仅提供稀土元素氧化物。或者，所述稀土氧化物源可以含有，或者提供稀土元素氧化物以及一种或多种稀土元素氧化物之外的金属氧化物（包括稀土元素氧化物·其它金属氧化物复合物材料或者包含稀土元素氧化物·其它金属氧化物复合物材料（如 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 等））。

ZrO_2 源（包括市售）（基于理论氧化物）包括氧化锆粉末、锆砂、锆、含锆的矿石、以及锆盐（如锆的碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物、以及它们的组合）。 ZrO_2 源可以含有或仅提供 ZrO_2 ，也可以含有并提供 ZrO_2 以及其它金属氧化物如二氧化锆。 HfO_2 源（包括市售）（基于理论氧化物）包括氧化铪粉末、铪、含铪的矿石、以及铪盐。 HfO_2 原料可以含有或仅提供 HfO_2 ，也可以含有并提供 HfO_2 以及其它金属氧化物如 ZrO_2 。

本发明的陶瓷还可以包含其它金属氧化物（例如，除 Al_2O_3 、稀土元素氧化物

和 ZrO_2/HfO_2 以外的金属氧化物)。其它有用的金属氧化物还包括 (基于理论氧化物): BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、 MgO 、 MnO 、 NiO 、 Na_2O 、 Sc_2O_3 、 SrO 、 TiO_2 、 ZnO 、以及它们的组合。它们的源 (包括市售) 包括氧化物本身、复合氧化物、矿石、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物等。可加入
5 这些金属氧化物来改变所得的陶瓷的物理性能和/或改进操作。根据, 例如所需的性能, 这些金属氧化物的加入量通常为所述陶瓷材料的 0—50 重量%, 在一些实施方式中, 较佳的是 0-25 重量%, 更好的是 0—50 重量%。

在一些实施方式中, 对至少一部分金属氧化物源 (在一些实施方式中, 优选 10、15、20、25、30、35、40、45、或者甚至 50 重量%) 而言, 通过将包括至少
10 一种金属 M (如 Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr、以及它们的组合) (其负氧化物形成焓是负的) 或其合金的颗粒状金属材料, 或者混有其它原料的金属加入到熔体中来制得是有利的。尽管并不希望受到理论的限制, 可以确信由金属氧化的放热反应产生的热有利于形成均匀的熔体和最终的无定形材料。例如, 可以确信由原料的氧化反应产生的额外热量消除或减小了热传递不充分的缺陷, 因此容易形成熔体并且使熔体均匀, 尤其在形成 x、y 和 z 尺寸大于 150 微米的无定形颗粒时。也可以确信利用额外的热量有助于驱动各种化学反应和物理过程 (例如, 致密化和球化) 的完成。此外, 可以确信对一些实施方式而言, 实际上是由于氧化反应产生的额外的热量的存在使得熔体得以形成, 否则对于高熔点材料来说这很难或根本就不可能实现。另外, 实际上是由于氧化反应产生的额外的热量的存在使得
15 无定形材料得以形成, 否则它就无法形成, 或者是无法以所需的尺寸形成。本发明的另一个优点是, 在形成无定形材料的过程中, 许多化学和物理过程 (如熔凝、致密化和球化) 能在短时间内完成, 这样就可以得到非常高的淬冷速率。对于其它的细节, 请参见共同申请的美国专利申请 (专利代理人案卷号: 56931US007), 该申请的申请日与本申请相同, 其公开的内容引用作为参考。

25 加入某些的金属氧化物可以改变本发明陶瓷的性质和/或结晶结构或显微结构, 以及制造陶瓷过程中原料和中间体的加工方法。例如, 观察到加入如 MgO 、 CaO 、 Li_2O 和 Na_2O 这样的氧化物改变了玻璃的 T_g 和 T_x (其中 T_x 是结晶温度)。尽管不希望受到理论的限制, 但是可以确信加入这些物质影响了玻璃的形成。此外, 例如, 加入这些氧化物可降低整个体系的熔制温度 (即, 驱动体系在更低的温度共

熔), 并且使玻璃的形成方便。在多组分(双组分等)体系中的复合共熔体可以产生更好的玻璃成形的能力。在其“工作”范围内液态熔体的粘度和玻璃的粘度也可通过加入除 Al_2O_3 、稀土元素氧化物、和 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 之外的金属氧化物(MgO 、 CaO 、 Li_2O 和 Na_2O) 来调节。

5 一般地, 本发明的无定形材料和玻璃陶瓷具有互相垂直的 x 、 y 和 z 尺寸, 其中, x 、 y 和 z 尺寸各自至少为 $10\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中, x 、 y 和 z 尺寸至少为 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ 、 $2500\mu\text{m}$ 、 1mm 、 5mm 、或者甚至至少 10mm 。材料的 x 、 y 和 z 尺寸或者通过目测, 或者使用显微镜来确定, 依据尺寸的大小确定。报
10 道的 z 尺寸为, 例如球的直径、涂层的厚度或者棱镜形体的最长长度。

无定形材料和包含无定形材料的陶瓷形成玻璃陶瓷的结晶化也受材料加入的影响。例如, 某些金属、金属氧化物(如钛酸盐和锆酸盐)和氟化物可用作成核剂, 产生有益的各种结晶的均匀成核作用。而且, 加入这些氧化物可以改变亚稳定相的性质, 所述亚稳定相会在再加热过程中使玻璃发生析晶。另一方面, 对本发明的包
15 含结晶 ZrO_2 的陶瓷来说, 需要加入金属氧化物(如 Y_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO), 已知这些金属氧化物可以稳定 ZrO_2 的正方晶系/立方晶系结构。

具体选择用来制备本发明陶瓷的金属氧化物源和其它添加剂通常要考虑最终的含有结晶陶瓷的所需的组成和显微结构、所需的结晶度(如果有的话)、最终的陶瓷的所需的物理性质(如硬度或粗糙度)、避免或减少不需要的杂质的存在、最
20 终的陶瓷的所需的特性、和/或用来制备所述陶瓷的具体方法(包括设备以及在熔化和/或固化之前和/或之时对原料的纯化)。

在一些情况下, 优选加入限制量的选自 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_3 、以及它们的组合的金属氧化物。源(包括市售)包括氧化物本身、复合氧化物、矿石、碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、氢氧化物等。例如, 可加入这些金属氧化物来
25 改变所得的磨粒的物理性能和/或改进操作。根据, 例如所需的性能, 这些金属氧化物的加入量通常大于所述玻璃陶瓷的 0—20 重量%, 较佳的是大于 0-5 重量%, 更好的是大于 0—2 重量%。

所述金属氧化物源和其它添加剂可以呈适合用来生产本发明陶瓷的方法和设备的任何形式。原料可以使用制备氧化物玻璃和无定形金属的领域中已知的技术和

设备来进行熔制和淬冷。理想的冷却速率是 50K/s 或更高。在本领域中已知的冷却技术包括辊淬冷。例如，辊淬冷可以是这样进行的，即在通常高于熔点 20—200℃ 的温度下熔化金属氧化物，然后在高压下（例如，使用气体如空气、氩气、氮气等）将其喷射到高速旋转的辊上进行冷却/淬冷。通常，辊由金属做成，是水冷却的。

5 金属盒式模具也可用来冷却/淬冷熔体。

其它用来形成熔体、冷却/淬冷熔体、和/或以其它方式形成玻璃的技术包括：蒸气淬冷、等离子体喷射、熔融挤出、以及气体或离心喷雾。例如，可通过溅射进行蒸气相淬冷，此时用金属合金或金属氧化物源形成所使用的溅射靶。靶固定在溅射装置中固定的位置上，要涂覆的基材置于与靶相对的位置。通常，氧气和氩气的
10 压力为 10^{-3} torr，在靶和基材之间产生放电，并且氩或氧离子撞击靶引起溅射反应，从而在基材上沉积一层组合物膜。有关等离子体喷射的其它细节，可参见，例如待批的美国专利申请（专利代理人案卷号：57890US002），该申请的申请日与本申请相同，将其公开的内容引用作为参考。

气体喷雾包括将原料颗粒熔化转化为熔体。该熔体的细流通过与分裂性喷气
15 口接触产生雾化（即，所述流体分为细小的液滴）。然后回收最终的基本离散的、大致为椭圆形的玻璃颗粒（即，玻璃珠）。玻璃珠的尺寸的例子包括直径约为 $5\mu\text{m}$ -3mm。可以按美国专利 5,605,870（Strom-Olsen 等人）所述进行熔凝挤出。在制备本发明的玻璃时，可以使用利用激光束加热的无容器玻璃形成技术，该技术公开在国际公开号为 WO 01/27046 A1 的 PCT 申请中。

20 认为冷却速率会影响淬冷的无定形材料的性能。例如，玻璃的玻璃转变温度、密度和其它性能通常会随着冷却速率的改变而改变。

也可以在受控的气氛（如还原性、中性、或氧化性气氛）中进行快速冷却，以便在冷却过程中保持和/或影响所需的氧化状态等。通过影响过冷液体的结晶动力学，气氛也能影响玻璃的形成。例如，已经报道了与在空气中相比，在氩气氛中
25 对 Al_2O_3 熔体可进行更高程度的过度冷却而不产生结晶。

材料的显微结构或相组成（玻璃质的/无定形的/结晶的）可使用许多方法来测定。例如，各种信息可通过使用光学显微镜、电子显微镜、差热分析（DTA）和 X 射线衍射（XRD）来获取。

如果使用光学显微镜，无定形材料通常基本上是透明的，因为其中缺少光散

射中心（如晶粒间界），而结晶材料表现出了一种结晶结构，并且是不透明的，因为其中存在光散射效应。

可以使用-100+120 粒度级分（即，150 μ m 和 125 μ m 开口尺寸的两个筛之间收集的级分）计算玻璃珠的无定形产率的百分比。按以下方法进行测定。将一单层玻璃珠散布在玻璃片上。使用光学显微镜观察这些玻璃珠。使用光学显微镜目镜中的十字准线作为导向，根据玻璃珠的光学清晰度，统计沿直线排列的（无定形的或结晶的）玻璃珠的个数。统计出总共 500 个玻璃珠，并由无定形玻璃珠的量除以总的玻璃珠的量确定无定形产率的百分比。

使用 DTA，如果材料的相应 DTA 曲线包含结晶放热现象（ T_x ），那么该材料就归类为无定形材料。如果相同的曲线在低于 T_x 的温度还包含吸热现象（ T_g ），那么可以认为它是由玻璃相构成的。如果材料的 DTA 曲线不包含这些现象，那么可以认为它包含结晶相。

可使用下述方法进行差热分析（DTA）。DTA 试验可使用-140+170 粒度级分（即，在 105 和 90 微米开口尺寸的两个筛网间收集的级分）进行（使用一种仪器，例如商品名为“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”，得自德国 Selb 的 Netzsch Instruments 公司）。将一定量的各个过了筛的试样（通常约 400 毫克（mg））放入 100 微升的 Al_2O_3 试样容器中。以 10 $^{\circ}C$ /分钟的速率，在静态空气中将各个试样从室温（约 25 $^{\circ}C$ ）加热到 1100 $^{\circ}C$ 。

如果使用粉末 X 射线衍射 XRD（使用 X 射线衍射仪，如得自 NJ 州 Mahwah 的 Phillips 公司的商品名为“PHILLIPS XRG 3100”的产品，其具有铜 $K\alpha 1$ 辐射/1.54050 埃），则可以通过比较结晶材料的 XRD 图谱中的峰与 JCPDS（粉末衍射标准联合委员会）数据库（衍射数据国际中心出版）中的结晶相的 XRD 图形得到材料中存在的相。而且，XRD 也可以用来定性地测定相的类型。宽漫射强度峰的存在说明材料的无定形性质。宽峰以及清晰的峰的存在说明在无定形基质中存在结晶物质。初始形成的无定形材料或陶瓷（包括结晶之前的玻璃）的尺寸可大于所需的尺寸。可使用本领域已知的粉碎和/或研磨技术（包括辊式破碎机破碎、金丝雀（canary）研磨、颚式破碎、锤碎、球磨、气流研磨、冲击式研磨等）将无定形材料或陶瓷转变成较小的块。在一些情况中，需要有两步或多步粉碎步骤。例如，陶瓷形成（固化）后，其尺寸会大于所需的尺寸。第一粉碎步骤可包括粉碎这些较大

的物质或“大块”，以形成较小的块。这些大块的粉碎可使用锤碎、冲击式研磨或颞式破碎来完成。然后，粉碎这些较小的块，以得到所需的粒径分布。为了生产所需的粒径分布（有时候称为磨粒尺寸或等级），必须进行多步粉碎步骤。通常，对粉碎条件进行最优化以得到所需的颗粒形状和粒径分布。如果它们太大的话，可以将所得的具有所需尺寸的颗粒进行再粉碎，或者如果它们太小的话，可以“循环”用作再次熔制的原料。

例如，颗粒的形状取决于陶瓷的组成和/或显微结构、冷却时的几何形式、以及陶瓷粉碎的方式（即，使用的粉碎方法）。通常，当优选“块状”的形状时，可使用更多的能量来得到这种形状。相反地，当优选“尖锐”形状时，可使用较少的能量来得到这种形状。也可使用不同的破碎技术来得到所需的不同形状。对某些颗粒而言，通常需要 1:1-5:1 的平均长宽比，在一些实施方式中，为 1.25:1 至 3:1，或者甚至 1.5:1 至 2.5:1。

直接形成所需形状的制品也在本发明的范围之内。例如，所需的制品可通过将熔体倒入模具中形成（包括模制）。

令人吃惊的是，发现可以制得没有尺寸限制的本发明陶瓷。可以在高于玻璃转变温度的温度下进行聚结步骤。该聚结步骤主要是从两个或多个较小的颗粒形成较大尺寸的物体。例如，从图 7 可以明显地看出，本发明的玻璃在发生明显的结晶（ T_x ）之前经历了玻璃转变（ T_g ），这可通过吸热温度（ T_g ）低于放热温度（ T_x ）得到证明。例如，陶瓷（包括结晶之前的玻璃）也可以通过在高于 T_g 的温度加热包含无定形材料和/或纤维的颗粒，从而使这些颗粒等聚结成一形体，然后冷却聚结的颗粒来得到。聚结所用的温度和压力，根据例如无定形材料的组成和所得材料所需的密度来确定。对玻璃而言，聚结温度应大于玻璃转变温度。在一些实施方式中，加热可以在约 850-1100°C（在一些实施方式中，优选 900-1000°C）中的至少一个温度下进行。无定形材料通常在压力（例如，大于 0.1Gpa 或更大）下聚结，这样有助于无定形材料的聚结。在一个实施方式中，将颗粒等的料装入模具，并在高于玻璃转变温度的温度下进行热压，这样玻璃的粘性流动就会使之聚结形成较大的制品。一般的聚结技术的例子包括：热压、热等静压、热挤出等。例如，包含颗粒（例如通过粉碎得到）、纤维等的无定形材料（包括玻璃珠和微球）可形成为较大的粒径。一般而言，总是优选在进一步热处理之前冷却所得的聚结体。在热处理

之后，如果需要，可将聚结体粉碎成较小的粒径或者所需的粒径分布。

进行附加的热处理以进一步改善材料所需的性能，也在本发明的范围之内。例如，可进行热等静压（例如，在约 900-1400℃的温度）除去残余的孔隙，增加材料的密度。还可以对聚结的制品进行热处理以得到玻璃陶瓷、结晶陶瓷、或包含

5 结晶陶瓷的陶瓷。

无定形材料和/或玻璃陶瓷（例如，颗粒）的聚结可使用各种方法完成，包括无压和有压烧结（例如，烧结、等离子体辅助烧结、热等静压、热锻、热挤出等）。

可通过各种方法（包括现有技术已知的热处理玻璃的方法）来进行热处理，以提供玻璃陶瓷。例如，使用电阻、感应或燃气加热炉批量地进行热处理。或者，

10 例如使用旋转炉连续进行热处理。在使用旋转炉的情况下，将材料直接送入在高温下工作的旋转炉中。在高温中的时间范围可以从几秒钟（在一些实施方式中，甚至小于 5 秒）到几分钟、几小时。温度范围为 900-1600℃，通常为 1200-1500℃。以批量方式（如对于成核步骤）和其它连续方式（例如，用于结晶生长步骤并且为了达到所需的密度）进行一些热处理，也包含在本发明的范围内。对于成核步骤，温

15 度通常为约 900-1100℃，在一些实施方式中，优选的范围为约 925-1050℃。同样地，对于致密步骤，温度通常为约 1100-1600℃，在一些实施方式中，优选范围为约 1200-1500℃。例如，可直接把材料装入处于高温的炉子中来开始这种热处理。或者，例如，材料可装入温度较低（如室温）的炉子中，然后以预定的加热速率加热到所需的温度。在气氛而不是空气中进行热处理也包含在本发明的范围内。在某

20 些情况下，甚至需要在还原性气氛中进行热处理。而且，例如，需要在例如热等静压或者气体压力炉中的气体压力下进行热处理。将所得的制品或热处理的制品转化（例如，粉碎）为颗粒（例如，磨粒），也包括在本发明的范围内。

热处理无定形材料以至少部分地使所述无定形材料结晶，得到玻璃陶瓷。对某些玻璃进行热处理形成玻璃陶瓷在本领域中是已知的。成核以及玻璃陶瓷中晶体

25 生长的加热条件对于许多玻璃来说是已知的。或者，本领域技术人员可使用本领域已知的技术由对玻璃的时间-温度-转变（TTT）研究来确定适当的条件。在阅读本发明的内容后，本领域技术人员应该能够得到本发明玻璃的 TTT 曲线，确定适当的成核和/或结晶生长条件以得到本发明的玻璃陶瓷。

通常，玻璃陶瓷要强于形成它们的无定形材料。因此，材料的强度可通过，

30 例如无定形材料转变成结晶陶瓷相的程度来调节。两者择一地，或者另外地，也可以通过产生的成核点的数目（它用来依次影响结晶相中结晶的数量和尺寸）来影响

材料的强度。关于形成玻璃陶瓷的其它细节，可参见，例如《玻璃—陶瓷》(P. W. McMillan, Academic 出版公司, 第二版, 1979 年)。

例如，在热处理一些列举的用来生产本发明的玻璃陶瓷的无定形材料的过程中，形成了一些相，如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，并且，如果存在 ZrO_2 ，则能够在高于约 900°C 的温度观察到立方晶系/四方晶系 ZrO_2 (在某些条件下是单斜晶系 ZrO_2)。尽管并不希望受到理论的限制，但是可以认为，有关氧化锆的相是从无定形材料成核的第一相。认为 Al_2O_3 、 ReAlO_3 (其中 Re 是至少一种稀土元素阳离子)、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等相的形成通常发生在高于约 925°C 的温度。一般地，成核步骤中的晶粒尺寸约几纳米。例如，可观察到小至 10—15 纳米的结晶。对至少一些实施方式而言，在约 1300 $^\circ\text{C}$ 热处理约 1 小时提供了完全的结晶化。一般而言，成核和结晶生长步骤各自的热处理时间可以从几秒钟 (在一些实施方式中，甚至小于 5 秒) 到几分钟、1 小时或更长。

存在于本发明陶瓷中的结晶相的例子包括： Al_2O_3 ·金属氧化物复合物 (例如， Al_2O_3 ·REO 复合物 (如 ReAlO_3 (如 GdAlO_3 、 LaAlO_3)、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ (如 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) 和 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (如 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$))、 Al_2O_3 · Y_2O_3 复合物 (如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 和 ZrO_2 ·REO 复合物 (例如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)、 Al_2O_3 (例如， α - Al_2O_3) 和 ZrO_2 (例如，立方 ZrO_2 和四方 ZrO_2)。

用其它阳离子取代 Al_2O_3 ·金属氧化物复合物 (例如， Al_2O_3 · Y_2O_3 复合物 (例如，铝酸钇显示石榴石的结晶结构)) 中的一部分钇和/或铝阳离子，也在本发明的范围内。例如， Al_2O_3 · Y_2O_3 复合物中的一部分铝阳离子可用至少一种选自 Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si、Co、以及它们的组合的元素的阳离子取代。例如， Al_2O_3 · Y_2O_3 复合物中的一部分钇阳离子可用至少一种选自 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、以及它们的组合的元素的阳离子取代。类似地，取代氧化铝中的一部分铝阳离子也在本发明的范围之内。例如，Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si 和 Co 可以取代氧化铝中的铝。上述阳离子的取代会影响熔凝材料的性能 (例如，硬度、韧性、强度、热导率等)。

用其它阳离子取代 Al_2O_3 ·金属氧化物复合物 (例如， Al_2O_3 ·REO 复合物) 中的一部分稀土元素和/或铝阳离子，也在本发明的范围内。例如， Al_2O_3 ·REO 复合物中的一部分铝阳离子可用至少一种选自 Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si、Co、

以及它们的组合的元素的阳离子取代。例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 复合物中的一部分 Y 阳离子可用至少一种选自 Y、Fe、Ti、Mn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Mg、Ca、Sr、以及它们的组合的元素的阳离子取代。类似地，取代氧化铝中的一部分铝阳离子也在本发明的范围之内。例如，Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si 和 Co 可以取代氧化铝中的铝。上述阳离子的取代会影响熔凝材料的性能（例如，硬度、韧度、强度、热导率等）。

可以根据 ASTM E 112-96 “测定平均晶粒径的标准测试方法”，通过直线截取法测定平均晶粒尺寸。将试样镶装在通常位于直径约 2.5cm、高约 1.9cm 的树脂圆块中的镶装树脂（如商品名为“TRANSOPTIC POWDER”，得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 公司）中。使用抛光机（如商品名为“ECOMET 3”，得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 公司），用常规的抛光技术制备镶装截面。用金刚石砂轮抛光试样约 3 分钟，然后用 45、30、15、9、3 和 $1\mu\text{m}$ 的浆液各自抛光 5 分钟。用一薄层金-钼喷溅镶装及抛了光的试样，并用扫描电子显微镜（如 JEOL SEM 型号：JSM 840A）观察。试样中所见的显微结构的一般背散射电子（BSE）显微照片用来测定平均晶粒尺寸，具体如下。统计显微照片上一随机直线的每单元长度截取的晶粒数量（ N_L ）。使用以下方程式从该数值中确定平均晶粒尺寸。

$$\text{平均晶粒尺寸} = 1.5 / (N_L \cdot M)$$

式中， N_L 是每单元长度截取的晶粒数目， M 是显微照片的放大倍数。

另一方面，本发明的陶瓷（包括玻璃陶瓷）可以包含至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者甚至 100 体积%的晶粒，其中晶粒的平均尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。另一方面，本发明的陶瓷（包括玻璃陶瓷）可以包含小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者甚至 100 体积%的晶粒，其中晶粒的平均尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。另一方面，本发明的陶瓷（包括玻璃陶瓷）可以包含小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者甚至 100 体积%的晶粒，其中晶粒的平均尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。另一方面，本发明的陶瓷（包括玻璃陶瓷）可以包含小于至少 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、或者甚至 100 体积%的

晶粒，其中晶粒的平均尺寸小于 0.15 μm 。

可以存在于本发明的陶瓷中结晶相包括氧化铝（例如， α -氧化铝和过渡型氧化铝）、REO、 HfO_2 、 ZrO_2 、以及例如一种或多种其它金属氧化物，如 BaO、CaO、 Cr_2O_3 、CoO、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、MgO、MnO、NiO、 Na_2O 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 、SrO、
5 TeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_3 、 Y_2O_3 、ZnO、“金属氧化物复合物（包括 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 金属氧化物复合物（例如， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ REO 复合物））”、以及它们的组合。

关于包含 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、以及 ZrO_2 和 HfO_2 中的至少一种的陶瓷的其它细节，包括制法、用途和性质，公开在 2001 年 8 月 2 日提交的美国专利申请 09/922527、09/922528 和 09/922530，以及与本申请一起提交的美国专利申请（专利代理人案
10 卷号 56931US005、56931US006、56931US007、56931US008、56931US009、56931US010、57980US002 和 57981US002，将其公开的内容引用作为参考。

通过热处理无定形材料得到本发明的玻璃陶瓷而形成的结晶可以是，例如针状、柱状或类似于拉平板条的特征。

虽然本发明的无定形材料、玻璃陶瓷等可以是块状材料，但是包含本发明的
15 无定形材料、玻璃陶瓷等的复合物也在本发明的范围内。该复合物可以包含，例如一个相或纤维（连续的或不连续的）、或者颗粒（包括晶须）（例如，金属氧化物颗粒、硼化物颗粒、碳化物颗粒、氮化物颗粒、金刚石颗粒、金属颗粒、玻璃颗粒、以及它们的组合），分散在本发明的无定形材料、玻璃陶瓷等中，或层状复合物结构（即，用来生产玻璃陶瓷和/或不同的玻璃陶瓷组合物层的玻璃陶瓷对于无定形
20 材料的梯度）。

本发明的某些玻璃可以具有，例如约为 750-860 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 。本发明的某些玻璃可以具有，例如约为 110-至少约 150GPa 的杨式模量，本发明的结晶陶瓷的杨式模量约为 200-至少约 300GPa，本发明的包含玻璃和结晶陶瓷的玻璃陶瓷或者陶瓷的杨式模量约为 110-250GPa。本发明的某些玻璃可以具有，例如约为 1-3Mpa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 的平均韧度（即，耐破裂性），本发明的结晶陶瓷具有约为 3-5Mpa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 的平均韧度，
25 本发明的包含玻璃和结晶陶瓷的玻璃陶瓷或者陶瓷具有约为 1-5Mpa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 的平均韧度。

本发明材料的平均硬度可按如下方法确定。将材料的截面镶装在通常位于直径约 2.5cm、高约 1.9cm 的树脂圆块中的镶装树脂（如商品名为“TRANSOPTIC
30 POWDER”，得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 公司）中。使用抛光机（如商品名为

“ECOMET 3”，得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 公司），用常规的抛光技术制备镶嵌截面。用金刚石砂轮抛光试样约 3 分钟，然后用 45、30、15、9、3 和 1 μ m 的浆液各自抛光 5 分钟。用配置了使用 100g 压痕负重的维氏压头的常规显微硬度测试仪（商品名为“MITUTOYO MVK-VL”，得自日本东京 Mitutoyo 公司）测定显微硬度。显微硬度的测定根据 ASTM 测试方法 E384（材料的显微硬度的测试方法）（1991）规定的规则进行。

本发明的某些玻璃的平均硬度至少为 5Gpa（更理想地，至少 6Gpa、7Gpa、8Gpa 或 9Gpa；通常约为 5-10Gpa），本发明的结晶陶瓷的平均硬度至少为 5Gpa（更理想地，至少 6Gpa、7Gpa、8Gpa、9Gpa、10Gpa、11Gpa、12Gpa、13Gpa、14Gpa、15Gpa、16Gpa、17Gpa 或 18Gpa；通常约为 5-18Gpa）。本发明的包含玻璃和结晶陶瓷的玻璃陶瓷或者陶瓷的平均硬度至少为 5Gpa（更理想地，至少 6Gpa、7Gpa、8Gpa、9Gpa、10Gpa、11Gpa、12Gpa、13Gpa、14Gpa、15Gpa、16Gpa、17Gpa 或 18Gpa（或更大）；通常约为 5-18Gpa）。本发明的磨粒的平均硬度至少为 15Gpa，在一些实施方式中，较佳地，至少为 16Gpa、17Gpa、或者甚至 18Gpa。

在温度为至少 25 $^{\circ}$ C 至约 900 $^{\circ}$ C 的范围内，本发明的某些玻璃的热膨胀系数约为 $5 \times 10^{-6}/K$ 至约 $11 \times 10^{-6}/K$ 。

通常，理想的是，本发明陶瓷的（真）密度，有时称为比重，一般至少为理论密度的 70%。更理想地，本发明陶瓷的（真）密度至少为理论密度的 75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或者甚至 100%。本发明磨粒的密度至少为理论密度的 85%、90%、92%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、或者甚至 100%。

可使用本发明的陶瓷生产制品，例如，填料、增强材料和/或基质材料。例如，本发明的陶瓷可以呈颗粒和/或纤维的形式，适于用作复合物（陶瓷、金属或聚合物（热固性或热塑性））中的增强材料。颗粒和/或纤维可以，例如增加基质材料的模量、耐热性、耐磨性和/或强度。虽然用来生产复合物的颗粒和/或纤维的量可以根据，例如具体的基质材料及复合物的用途来确定，但是增强颗粒的尺寸一般约为 0.1-1500 μ m，更一般的是 1-500 μ m，理想的是 2-100 μ m。用于聚合物的颗粒的量一般约为 0.5-75 重量%，更一般的是约 1-50 重量%。热固性聚合物的例子包括：苯酚、密胺树脂、尿素甲醛、丙烯酸酯、环氧树脂、聚氨酯聚合物等。热塑性聚合物

的例子包括：尼龙、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚酯、聚酰胺等。

增强的聚合材料（即，分散在聚合物中的本发明的增强颗粒）的用途的例子包括：保护性涂层，例如用于混凝土、家具、地板、公路、木材、类似木材的材料、涂层等，以及防打滑涂层和注模塑料部件和成分。

5 此外，例如，本发明的陶瓷可用作基质材料。例如，本发明的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。包含这些材料的有用的制品的例子包括：复合物基材涂层、刀具衬套研磨聚集体和粘合磨具如玻璃质砂轮。本发明的陶瓷可用作粘合剂，可增加复合物制品的模量、耐热性、耐磨性和/或强度。

10 本发明的磨粒通常包含结晶陶瓷（例如，至少 75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100 体积%的结晶陶瓷）。另一方面，本发明提供了许多具有从细到粗的粒径分布的颗粒，其中，至少一部分颗粒是本发明的磨粒。另一方面，本发明的磨粒的实施方式一般包含（例如，至少 75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5 或者甚至 100 体积%）结晶陶瓷。

15 可以使用现有技术中熟知的技术对本发明的磨粒进行筛选和分级，包括使用工业上接受的分级标准，如 ANSI（美国国家标准研究院）、FEPA（欧洲磨具生产联合会）、和 JIS（日本工业标准）。本发明的磨粒可以宽范围的粒径使用，一般粒径约为 $0.1\text{-}5000\mu\text{m}$ ，更一般的约为 $1\text{-}2000\mu\text{m}$ ，理想的约为 $5\text{-}1500\mu\text{m}$ ，更理想的约为 $100\text{-}1500\mu\text{m}$ 。

20 在一给定的粒径分布中，具有一个粒径范围，从粗颗粒到细颗粒。在研磨技术中，这种范围有时称作“粗”、“对照”和“细”级。按工业上接受的分级标准进行分级的磨粒规定了数字限定的范围内各个标称级别的粒径分布。这些工业上接受的分级标准（即规定的标称级别）包括已知的美国国家标准研究院（ANSI）标准、欧洲磨具生产联合会（FEPA）标准、以及日本工业标准（JIS）。ANSI 级别名称（即，
25 规定的标称级别）包括：ANSI 4、ANSI 6、ANSI 8、ANSI 16、ANSI 24、ANSI 36、ANSI 40、ANSI 50、ANSI 60、ANSI 80、ANSI 100、ANSI 120、ANSI 150、ANSI 180、ANSI 220、ANSI 240、ANSI 280、ANSI 320、ANSI 360、ANSI 400 和 ANSI 600。优选的包含本发明磨粒的 ANSI 级别是 ANSI 8-220。FEPA 级别名称包括：P8、P12、P16、P24、P36、P40、P50、P60、P80、P100、P120、P150、P180、P220、

P320、P400、P500、P600、P800、P1000 和 P1200。优选的包含本发明磨粒的 FEPA 级别为 P12-P220。JIS 级别名称包括：JIS8、JIS12、JIS16、JIS24、JIS36、JIS46、JIS54、JIS60、JIS80、JIS100、JIS150、JIS180、JIS220、JIS240、JIS280、JIS320、JIS360、JIS400、JIS400、JIS600、JIS800、JIS1000、JIS1500、JIS2500、JIS4000、
5 JIS6000、JIS8000 和 JIS10000。优选的包含本发明磨粒的 JIS 级别为 JIS8-220。

在粉碎和过筛后，一般有许多不同的磨粒尺寸分布或级别。这许多级别也许在某个具体的时间不符合生产商或供应商的需求。为了减少库存，可以将不需要的级别返回熔体以形成玻璃。当尚未筛选为具体分布的颗粒呈大块或小块（有时称作“细块”）时，这种再利用可以是在粉碎步骤以后。

10 另一方面，本发明提供了一种生产磨粒的方法，它包括热处理本发明的玻璃颗粒或含有玻璃的颗粒，以得到包含本发明的玻璃陶瓷的磨粒。或者，例如，本发明提供了一种生产磨粒的方法，它包括热处理本发明的玻璃，并且粉碎热处理的材料以得到包含本发明的玻璃陶瓷的磨粒。在粉碎时，玻璃会形成尖的颗粒而不是粉碎程度很高的结晶玻璃陶瓷或结晶材料。

15 另一方面，本发明提供了聚集的磨粒，它们各自包含许多经粘合剂粘合起来的本发明的磨粒。另一方面，本发明提供的磨具（例如，涂布磨具、粘合磨具（包括玻璃质合成树脂、以及金属粘合的砂轮、切割轮、镶装点和镗磨油石的金属）、非织造磨具和研磨刷）包含粘合剂和许多磨粒，其中至少一部分磨粒是本发明的磨粒（包括聚集的磨粒）。生产这些磨粒的方法以及它们的用途是本领域技术人员所
20 熟知的。此外，本发明的磨粒可用于利用磨粒的用途，如研磨化合物（例如，抛光化合物）的浆液、研磨介质、喷砂介质、振动研磨介质等。

涂布磨具一般包括一个背衬、磨粒、以及至少一种粘合剂将磨粒保持在背衬上。上述背衬可以是任何适宜的材料，包括布料、聚合物膜、纤维、非织造布、纸、以及它们的组合，以及经处理的这些材料。上述粘合剂可以是任何适宜的粘合剂，
25 包括无机或有机粘合剂（包括热固树脂和辐射固化树脂）。磨粒可以存在于涂布磨具的一层或两层中。

图 9 示出了一个涂布磨具的例子。参看图 9，涂布磨具 1 具有背衬（基片）2 和研磨层 3。研磨层 3 包括通过初始结合涂层 5 和胶结涂层 6 固定在背衬 2 的主表面上的本发明磨粒 4。在一些实施方式中，使用了上胶结的涂层（未示出）。

粘合磨具通常是通过有机、金属或玻璃质粘合剂固定在一起的许多磨粒的成形块。该成形块可以，例如呈轮子的形式，如砂轮或切割轮。砂轮的直径一般约为1cm至1m以上；切割轮的直径约为1cm至80cm以上(更一般的是3cm至约50cm)。切割轮的厚度一般约为0.5mm至约5cm，更一般的是约0.5mm至约2cm。成形块也呈，例如镗磨油石、片段、镶装点、圆盘(例如，双圆盘研磨机)的形式，或者其它常规的研磨形状。粘合磨具一般包含约3-50体积%的粘合材料、约30-90体积%的磨粒(或者磨粒的混合物)、50体积%的添加剂(包括研磨助剂)、以及70体积%的孔隙，以粘合磨具的总体积计。

优选的形式是砂轮。参看图10，描述了砂轮10，它包括本发明的磨粒11，所述磨粒模制在砂轮中，砂轮则镶装在轮轴12上。

非织造磨具一般包括敞开多孔稀疏的聚合物纤维结构，该结构具有遍布在结构中并通过有机粘合剂附着在其中的本发明磨粒。纤维的例子包括聚酯纤维、聚酰胺纤维和芳族聚酰胺纤维。在图11中，提供了扩大约100倍的典型非织造磨具的示意图。该非织造磨具包含纤维垫50作为基片，本发明的磨粒52通过粘合剂54附着在其上。

有用的研磨刷包括与背衬一体的许多硬毛的那些研磨刷(参见，例如美国专利No.5,427,595(Pihl等人)、No.5,443,906(Pihl等人)、No.5,679,067(Johnson等人)和No.5,903,951(Ionta等人))。理想地，这些刷子通过聚合物和磨粒的模制成形制得。

用于生产磨具的适宜的有机粘合剂包括热固性有机聚合物。适宜的热固性有机聚合物的例子包括：酚醛树脂、尿素甲醛树脂、密胺甲醛树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、具有侧位 α ， β -不饱和羰基的氨基塑料树脂、环氧树脂、丙烯酸化环氧树脂、以及它们的组合。粘合剂和/或磨具还可以包括添加剂，如纤维、润滑剂、湿润剂、触变材料、表面活性剂、颜料、染料、抗静电剂(例如，炭黑、氧化钒、石墨等)、偶联剂(例如，硅烷、钛酸盐、铝酸锆等)、增塑剂、悬浮剂等。选择这些可用添加剂的用量以得到理想的性能。偶联剂可以改善对磨粒和/或填料的粘合性。粘合剂的化学性质可以是热固化、辐射固化、或者两者的组合。对粘合剂的化学性质的其它详细描述可在美国专利No.4,588,419(Caul等人)、No.4,751,138(Tumey等人)和No.5,436,063(Follett等人)中找到。

对玻璃质粘合磨具、玻璃质粘合材料的更具体的描述（它们显示无定形结构，并且通常是硬的）是本领域所熟知的。在某些情况下，玻璃质粘合材料包括结晶相。本发明的玻璃质粘合磨具可以呈轮子（包括切割轮）、镗磨油石、镶装点的形状或者其它常规粘合磨具的形状。一个优选的本发明的玻璃质粘合磨具是研磨轮。

- 5 用来形成玻璃质粘合材料的金属氧化物的例子包括：氧化硅、硅酸盐、氧化铝、苏打、氧化钙、氧化钾、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化锂、氧化镁、氧化硼、硅酸铝、硅酸硼玻璃、硅酸铝锂、以及它们的组合等。一般地，玻璃质粘合材料可由包含 10-100% 的玻璃粉的组合物形成，虽然更一般的是该组合物包含 20-80% 的玻璃粉，或者 30-70% 的玻璃粉。该玻璃质粘合材料的剩余部分可以是非粉末材料。
- 10 或者，该玻璃质粘合可以得自含有非玻璃料的组合物。玻璃质粘合材料一般在约 700-1500°C，通常约为 800-1300°C，有时约为 900-1200°C，或者甚至在约 950-1100°C 的温度范围内固化。粘合固化的实际温度根据，例如具体的粘合材料的化学性质确定。

- 优选的玻璃质粘合材料可以包括包含氧化硅、氧化铝（理想地，至少 10 重量 % 的氧化铝）和氧化硼（理想地，至少 10 重量 % 的氧化硼）的那些材料。在大多数情况下，玻璃质粘合材料还包含碱金属氧化物（例如， Na_2O 和 K_2O ）（在某些情况下，至少 10 重量 % 的碱金属氧化物）。

- 粘合剂材料可以含有通常呈颗粒材料形式的填料或研磨助剂。一般地，颗粒材料是无机材料。本发明中使用的填料的例子包括：金属碳酸盐（例如，碳酸钙（例如，白垩、方解石、泥灰土、石灰华、大理石和石灰石）、碳酸镁钙、碳酸钠、碳酸镁）、氧化硅（例如，石英、玻璃珠、玻璃泡和玻璃纤维）、硅酸盐（例如，滑石、粘土、（蒙脱石）长石、云母、硅酸钙、偏硅酸钙、硅酸铝钠、硅酸钠）、金属硫酸盐（例如，硫酸钙、硫酸钡、硫酸钠、硫酸钠铝、硫酸铝）、石膏、蛭石、木材粉、三水合铝、碳黑、金属氧化物（例如，氧化钙（石灰）、氧化铝、二氧化钛）、以及
- 25 金属亚硫酸盐（例如，亚硫酸钙）。

通常，研磨助剂的加入会增加磨具的使用寿命。研磨助剂是一种对研磨的化学和物理过程产生显著影响的材料，导致性能的改善。虽然不想受到理论的限制，但是可以认为研磨助剂将（a）减小磨粒与被研磨的工件之间的摩擦力，（b）防止磨粒“盖帽”（即，防止金属颗粒熔接在磨粒的顶部），或者至少减少磨粒盖帽的趋

势，(c)降低磨粒与工件之间的界面温度，或者(d)减小研磨力。

研磨助剂可以是各种不同的材料，可以是无机的或有机的。研磨助剂的化学基团的例子包括：蜡、有机卤化物、卤化物盐、金属及其合金。有机卤化物一般在研磨过程中分解，释放氢卤酸或卤化物气体。这些材料的例子包括氯化的蜡，如四氯化萘、五氯化萘和聚氯乙烯。卤化物盐的例子包括：氯化钠、钾冰晶石、钠冰晶石、铵冰晶石、四氟硼酸钠、氟化硅、氯化钾和氯化镁。金属的例子包括：锡、铅、铋、钴、铈、镉和铁钛。其它研磨助剂包括：硫、有机硫化合物、石墨和金属硫化物。使用不同研磨助剂的组合也在本发明的范围内，在某些情况下，这样可以产生协同效果。优选的研磨助剂是冰晶石；最优选的研磨助剂是四氟硼酸钾。

10 研磨助剂对涂布磨具和粘合磨具特别有用。在涂布磨具中，研磨助剂一般用在上胶结涂层中，该涂层施加在磨粒的表面上。但是，有时研磨助剂加入胶结涂层中。一般地，加入涂布磨具中的研磨助剂的量约为 $50-300\text{g/m}^2$ （理想地，约为 $80-160\text{g/m}^2$ ）。在玻璃质粘合磨具中，研磨助剂一般浸渍进磨具的孔隙中。

磨具可以含有 100%的本发明的磨粒，或者这些磨粒与其它磨粒和/或稀释颗粒的混合物。但是，所述磨具中至少约 2 重量%，理想的是至少约 5 重量%，更理想的是约 30-100 重量%的磨粒应为本发明的磨粒。在某些情况下，本发明的磨粒可与其它磨粒和/或稀释颗粒以 5-75 重量%、约 25-75 重量%、约 40-60 重量%、或者约 50-50 重量%（即，以相等的重量）的比例混合。适宜的常规磨粒的例子包括：熔凝氧化铝（包括白色熔凝氧化铝、热处理氧化铝和褐色氧化铝）、碳化硅、20 碳化硼、碳化钛、金刚石、立方氮化硼、熔凝氧化铝-氧化锆和得自溶胶-凝胶的磨粒等。得自溶胶-凝胶的磨粒可以是加了晶种或不加晶种的。同样地，所述得自溶胶-凝胶的磨粒可以是混乱形状的或者具有一定形状，如杆形或三角形。溶胶-凝胶磨粒的例子包括描述在美国专利 No.4,314,827（Leitheiser 等人）、No.4,518,397（Leitheiser 等人）、No.4,623,364（Cottringer 等人）、No.4,744,802（Schwabel）、25 No.4,770,671（Monroe 等人）、No.4,881,951（Wood 等人）、No.5,011,508（Wald 等人）、No.5,090,968（Pellow 等人）、No.5,139,978（Wood）、No.5,201,916（Berg 等人）、No.5,227,104（Bauer）、No.5,366,523（Rowenhorst 等人）、No.5,429,647（Larmie）、No.5,498,269（Larmie）、No.5,551,963（Larmie）和 No.5,551,963（Larmie）中的例子。有关通过使用氧化铝粉末作为原料制备烧结的氧化铝磨粒的其它细节可以在，

例如美国专利 No.5,259,147(Falz)、No.5,593,467(Monroe)和 No.5,665,127(Moltgen) 中找到。有关熔凝磨粒的其它细节可以在, 例如美国专利 No.1,161,620 (Coulter)、
No.1,192,709 (Tone)、No.1,247,337 (Saunders 等人)、No.1,268,533 (Allen) 和
No.2,424,645 (Baumann 等人)、No.3,891,408 (Rowse 等人)、No.3,781,172 (Pett
5 等人)、No.3,893,826 (Quinan 等人)、No.4,126,429 (Watson)、No.4,457,767 (Poon
等人)、No.5,023,212 (Dubots 等人)、No.5,143,522 (Gibson 等人) 和 No.5,336,280
(Dubots 等人), 以及提交于 2000 年 2 月 2 日的美国专利申请 No.09,495,978、
09/496,422、09/496,638 和 09/496,713, 提交于 2000 年 7 月 19 日的美国专利申请
No.09/618,876、09/618,879、09/619,106、09/619,191、09/619,192、09/619,215、
10 09/619,289、09/619,563、09/619,729、09/619,744 和 09/620,262, 以及提交于 2001
年 1 月 30 日的美国专利申请 No.09/772,730 中找到。在某些情况下, 磨粒的混合物
可以导致磨具显示与包含 100%任一类型磨粒的磨具相比改善的研磨性能。

如果用磨粒的混合物, 形成混合物的磨粒类型可以具有相同的尺寸。或者,
不同类型磨粒可以具有不同的尺寸。例如, 较大尺寸的磨粒可以是本发明的磨粒,
15 较小尺寸的磨粒可以是另一种磨粒类型。相反地, 例如, 较小尺寸的磨粒可以是本
发明的磨粒, 较大尺寸的磨粒可以是另一种磨粒类型。

适宜的稀释颗粒的例子包括: 大理石、石膏、燧石、氧化硅、氧化铁、硅酸
铝、玻璃(包括玻璃泡和玻璃珠)、氧化铝泡、氧化铝珠和稀释的聚集体。本发明
的磨粒也可以结合进入磨粒聚集体中或与之结合。磨粒聚集体颗粒一般包含许多磨
20 粒、粘合剂和可用的添加剂。粘合剂可以是有机和/或无机的。磨粒聚集体可以是
混乱形状或具有一定形状。形状可以是块状、圆柱状、棱形、锥形、正方柱形等。
磨粒聚集体颗粒的粒径一般约为 100-5000 μm , 通常约为 250-2500 μm 。有关磨粒聚
集体颗粒的其它细节可以在, 例如美国专利 No.4,311,489 (Kressner)、No.4,652,275
(Bloecher 等人)、No.4,799,939 (Bloecher 等人)、No.5,549,962 (Holmes 等人) 和
25 No.5,975,988 (Christianson 等人), 以及提交于 2000 年 10 月 16 日的美国专利申请
No.09/688,444 和 No.09/688,484 中找到。

磨粒可以均匀地分布在磨具中或集中在磨具的选定区域或部分中。例如, 在
涂布磨具中, 有两层磨粒。第一层包含不是本发明磨粒的磨粒, 第二层(外层)包
含本发明磨粒。同样地, 在粘合磨具中, 有两个不同的砂轮截面。外部截面可以包

含本发明的磨粒，而内部截面不包含。或者，本发明的磨粒可以均匀地遍布在整个粘合磨具中。

有关涂布磨具的进一步的细节可以在，例如美国专利 No.4,734,104 (Broberg)、No.4,737,163 (Larkey)、No.5,203,884 (Buchanan 等人)、No.5,152,917 (Pieper 等人)、No.5,378,251 (Culler 等人)、No.5,417,726 (Stout 等人)、No.5,436,063 (Follett 等人)、No.5,496,386 (Broberg 等人)、No.5,609,706 (Benedict 等人)、No.5,520,711 (Helmin)、No.5,594,844 (Law 等人)、No.5,961,674 (Gagliardi 等人) 和 No.5,975,988 (Christinason 等人) 中找到。有关粘合磨具的进一步的细节可以在，例如美国专利 No.4,543,107 (Rue)、No.4,741,743 (Narayanan 等人)、No.4,800,685 (Haynes 等人)、No.4,898,587 (Hay 等人)、No.4,997,461 (Markhoff-Matheny 等人)、No.5,037,453 (Narayanan 等人)、No.5,110,332 (Narayanan 等人) 和 No.5,863,308 (Qi 等人) 中找到。有关玻璃质粘合磨具的进一步的细节可以在，例如美国专利 No.4,543,107 (Rue)、No.4,898,597 (Hay 等人)、No.4,997,461 (Markhoff-Matheny 等人)、No.5,094,672 (Giles Jr. 等人)、No.5,118,326 (Sheldon 等人)、No.5,131,926 (Sheldon 等人)、No.5,203,886 (Sheldon 等人)、No.5,282,875 (Wood 等人)、No.5,738,696 (Wu 等人) 和 No.5,863,308 (Qi 等人) 中找到。有关非织造磨具的进一步的细节可在，例如美国专利 No.2,958,593 (Hoover 等人) 中找到。

本发明提供了对表面研磨的方法，它包括将至少一种本发明的磨粒与工件的表面接触；移动至少一种磨粒或接触表面，用磨粒研磨至少一部分表面。用本发明的磨粒进行研磨的方法从打磨（即，高压高磨削量）到抛光（即，用涂布研磨带对医学植入物进行抛光），其中后者一般用较细级别（例如，小于 ANSI 220 及更细）的磨粒进行。磨具还可用于精密研磨用途，如用玻璃质粘合砂轮对凸轮轴进行研磨。用于具体的研磨用途的磨粒的尺寸对本领域技术人员而言是显而易见的。

用本发明的磨粒可以进行干磨或湿磨。对湿磨而言，液体可以以轻喷雾直至完全溢流的形式引入，以形成完整的液流。普遍使用的液体的例子包括：水、水溶性油、有机润滑剂和乳液。所述液体可用来减少研磨产生的热量，和/或作为润滑剂。所述液体可以含有少量的添加剂，如杀菌剂、抗起泡剂等。

本发明的磨粒可用来研磨工件，如铝金属、碳钢、软钢、工具钢、不锈钢、硬化钢、钛、玻璃、陶瓷、木材、类似木材的材料、油漆、上漆的表面、有机涂布

的表面等。在研磨过程中施加的力通常约为 1-100kg。

本发明的优点和实施方式将通过以下一些实施例进一步说明，但是这些实施例中采用的具体的材料及其用量，以及其它条件和细节，不应解释为对本发明的不恰当的限制。除非另有说明，所有的份和百分数是重量的。除非另有说明，所有
5 实施例不包含大量的 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 As_2O_3 和 V_2O_5 。

实施例

实施例 1

在聚乙烯瓶中装入 132.36g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”，得自 AZ 州
10 Tucson 的 Condea Vista 公司）、122.64g 氧化镧颗粒（得自 Molycorp 公司）、45g 氧化锆颗粒（标称组分为 100 重量%的 $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$ ，商品名为“DK-2”，得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司）、以及 150.6g 蒸馏水。将约 450g 氧化铝研磨介质（直径为 10mm，99.9%的氧化铝，得自 OH 州 Akron 的 Union Process 公司）加入瓶中，以 120 转/分钟（rpm）的转速研磨混合物 4 小时以彻底混合所有成分。研
15 磨之后，除去研磨介质，将浆液倾倒在—玻璃（“PYREX”）板上，使用热气枪干燥。用研钵和研杵研磨干燥的混合物并用 70 目的筛网（ $212\mu\text{m}$ 开口尺寸）过筛。

将少量干燥的颗粒在电弧炉（型号：5T/A 39420，得自 NH 州 Nashua 的 Centorr Vacuum Industries 公司）中熔化。将约 1g 干燥并过筛的颗粒放置在位于炉腔内部的急冷铜板上。抽空炉腔，然后在 13.8kPa（2 磅/英寸（psi））的压力下用氩气回
20 填。电弧在电极与铜板之间放电。电弧放电所产生的温度高得足以快速熔化经干燥并过筛的颗粒。熔化完成后，将材料保持在熔凝状态约 10 秒钟使熔体均匀。通过关闭电弧以及让熔体自由冷却，使所得的熔体快速冷却。快速冷却是因为使用的试样较少，用水冷却的铜板的巨大的散热能力来确保。在电弧炉的电源关闭之后，于
25 1 分钟内从炉中取出熔凝材料。虽然不想受到理论的限制，估计在水冷却的铜板表面上熔体的冷却速率超过 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。熔凝材料是透明的玻璃珠（测得玻璃珠的最大直径为 2.8mm）

图 1 是实施例 1 的玻璃珠的 X 射线衍射图案。宽的扩散峰表示该材料的无定形性质。

比较例 A

除了在聚乙烯瓶中装入 229.5g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”）、40.5g 氧化镧颗粒（得自 Molycorp 公司）、30g 氧化锆颗粒（“DK-2”）、0.6g 分散剂（“DURAMAXD-30005”）、以及 150.6g 蒸馏水之外，按实施例 1 所述制备比较例 A 的熔凝材料。

图 2 是比较例 A 的熔凝材料的抛光截面（按实施例所述制备）扫描电子显微照片。该显微照片显示了一个包含许多群集的共晶晶体的显微结构。群集的尺寸约为 5-20 μm 。根据一部分比较例 A 材料的粉末 X 射线衍射，以及以背散射模式使用 SEM 对抛光试样的观察，可以认为显微照片中的阴暗部分为结晶 Al_2O_3 ，灰色部分为结晶 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ，白色部分为单斜 ZrO_2 的结晶。

实施例 2

除了在聚乙烯瓶中装入 109g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”）、101g 氧化镧颗粒（得自 Molycorp 公司）、9g 氧化钇颗粒（得自 MA 州 Newton 的 H.C.Starck 公司）81g 氧化锆颗粒（“DK-2”）、0.6g 分散剂（“DURAMAXD-30005”）、以及 145g 蒸馏水之外，按实施例 1 所述制备实施例 2 的熔凝材料。所得的熔凝材料是透明的青玻璃。

将若干实施例 2 的玻璃球放置在一炉子中，两个 Al_2O_3 平板之间。使用总负载重量 300g 的重物施加在上面的板上。在空气中于 930 $^\circ\text{C}$ 加热玻璃球 1.5 小时。经热处理后玻璃球变形，其两个面上生成了巨大的平坦部分，表明玻璃球在受热过程中发生了粘性流动。参看图 3，右边是电弧熔制的样品球，左边是该样品球经受压热处理变形后的球。

实施例 3

除了在聚乙烯瓶中装入 20.49g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”）、20.45g 氧化镧颗粒（得自 Molycorp 公司）、9.06g 氧化钇稳定的氧化锆颗粒（标称组分为 94.6 重量%的 $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$ 和 5.4 重量%的 Y_2O_3 ，商品名为“HSY-3”，得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司）、以及 80g 蒸馏水之外，按实施例 1 所述制备实施例 3 的熔凝材料。所得的熔凝材料是透明玻璃。

实施例 4

除了在聚乙烯瓶中装入 21.46g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”）、21.03g 氧化铈（IV）（ CeO_2 ）颗粒（得自 WI 州 Milwaukee 的 Aldrich 化学品公司）、7.5g 氧化锆颗粒（“DK-2”）、以及 145g 蒸馏水之外，按实施例 1 所述制备实施例 4 的
5 熔凝材料。所得的熔凝材料是暗褐色半透明的。

实施例 5

除了在聚乙烯瓶中装入 20.4g 氧化铝颗粒（商品名为“APA-0.5”）、22.1g 氧化钇颗粒（得自 WI 州 Milwaukee 的 Aldrich 化学品公司）、7.5g 氧化锆颗粒（“DK-2”）、
10 以及 24.16g 蒸馏水之外，按实施例 1 所述制备实施例 5 的熔凝材料。所得的熔凝材料是透明的。

实施例 6

除了用衬里为聚氨酯的磨代替聚乙烯瓶，并向其中装入 819.6g 氧化铝颗粒
15 （“APA-0.5”）、818g 氧化镧颗粒（得自 Molycorp 公司）、362.4g 氧化钇稳定的氧化锆颗粒（标称组分为 94.6 重量%的 $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$ 和 5.4 重量%的 Y_2O_3 ，商品名为“HSY-3”，得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司）、1050g 蒸馏水、以及约 2000g 氧化锆研磨介质（商品名为“YTZ”，得自 NJ 州 Bound Brook 区的 Tosoh 陶瓷公司）之外，按实施例 1 所述制备实施例 6 的材料。

20 在研磨和过筛之后，将一些颗粒输入氢/氧火炬焰中。用来熔化颗粒生成的熔凝的玻璃珠的火炬是 Bethlehem 台式燃烧器 PM2D 之型号 B，得自 PA 州 Hellertown 的 Bethlehem 设备公司，以下列速率通入氢和氧。对内环而言，氢气的流量为 8 标准升/分钟（SLPM），氧气的流量为 3 SLPM。对外环而言，氢气的流量为 23 SLPM，氧气的流量为 9.8 SLPM。将干燥并过筛的颗粒直接放入火炬焰中熔化，并让其输
25 送到倾斜的不锈钢表面（约 51cm（20 英寸）宽，倾斜角为 45° ），用冷水浇该表面（约 8 升/分钟）以形成玻璃珠。

将约 50g 玻璃珠放置在石墨模中，用单轴压机（商品名为“HP-50”，得自 CA 州 Brea 的热技术公司）进行热压。热压在 960°C 、于氩气氛和 13.8MPa（2000 磅/平方英寸（2ksi））的压力下进行。热压得到的半透明圆盘直径约 48mm，厚约 5mm。

另外进行一些热压以试验制得另外一些圆盘。图 4 是热压材料的截取棒 (2mm 厚) 的光学显微照片, 证明了其透明性。

使用阿基米德法测定所得的热压玻璃材料的密度, 约为 $4.1-4.4\text{g/cm}^3$ 。使用超声波测试系统 (商品名为 “NDT-140”, 得自 WA 州 Richland 的 Nortek 公司) 测定
5 所得的热压玻璃材料的杨式模量 (E), 约为 130-150Gpa。

所得的热压材料的平均显微硬度测定结果如下。热压材料块 (尺寸约为 2-5mm) 镶嵌在镶嵌树脂 (商品名为 “EPOMET”, 得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 有限公司) 中。所得的树脂圆块的直径约为 2.5cm (1 英寸), 高约 1.9cm (0.75 英寸)。使用常规的研磨机/抛光机 (商品名为 “EPOMET”, 得自 Buehler 有限公司)
10 和常规的金刚石浆液 (使用 $1\mu\text{m}$ 的金刚石浆液 (商品名为 “METADI”, 得自 Buehler 有限公司) 进行最后的抛光步骤) 对镶嵌的试样进行抛光, 以得到试样的抛光截面。

用配置了使用 500g 压头负重的维氏压头的常规显微硬度测试仪 (商品名为 “MITUTOYO MVK-VL”, 得自日本东京 Mitutoyo 公司) 测定显微硬度。显微硬度的测定根据 ASTM 测试方法 E384 (材料的显微硬度的测试方法) (1991) 规定的
15 的规则进行。显微硬度值为 20 次测定结果的平均值。所述热压材料的平均显微硬度约为 8.3Gpa。

热压材料的平均压痕韧度通过使用显微硬度测试仪 (商品名为 “MITUTOYO MVK-VL”, 得自日本东京 Mitutoyo 公司) 测定延伸自维氏压痕的顶点的由 500g 负重导致的裂缝的长度来计算。压痕韧度 (K_{IC}) 根据以下方程式来计算:

$$20 \quad K_{IC}=0.016 (E/H)^{1/2} (P/c)^{3/2}$$

式中: E=材料的杨式模量;

H=维氏硬度;

P=作用于压头的力 (牛顿);

c=从压痕的中心到其末端的裂缝长度。

25 如同进行显微硬度测试一样, 按上述方法制备韧度试样。报道的压痕韧度值为 5 次测定的平均值。裂缝 (c) 用数字测量仪测定, 并使用扫描电子显微镜 (“JEOL SEM” (型号: JSM 6400)) 拍摄显微照片。热压材料的平均压痕韧度为 $1.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

使用热分析仪 (商品名 “PERKIN ELMER 热分析仪”, 得自 CT 州 Shelton 的 Perkin Elmer 公司) 测定热压材料的热膨胀系数。平均热膨胀系数为 $7.6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

根据 ASTM 标准“D 5470-95, 测试方法 A”(1995)测定热压材料的导热系数。平均导热系数为 1.15W/m*K。

按如下方法在炉子(电子加热炉(商品名为“型号 KKSK-666-3100”, 得自 CA 州 Pico Rivera 的 Keith Furnaces 公司))中对热压的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 玻璃的半透明圆盘进行热处理。首先, 以约 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将圆盘从室温(约 25°C)加热至约 900°C , 并保持在 900°C 约 1 小时。接着, 在切断炉子电源冷却回室温前, 以约 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将圆盘从约 900°C 加热至约 1300°C , 并保持在 1300°C 约 1 小时。用同样的热处理程序另外进行处理, 以制得另外的圆盘。

图 5 是实施例 6 的经热处理的材料的抛光截面的扫描电子显微镜(SEM)照片, 显示了材料的细晶粒特性。该抛光截面是使用常规的镶装和抛光工艺制备的。使用一种抛光器(商品名“ECOMET 3 型抛光器-研磨器”, 得自 IL 州 Lake Bluff 的 Buehler 公司)进行抛光。使用金刚石砂轮抛光试样约 3 分钟, 然后用 45、30、15、9 和 $3\mu\text{m}$ 的金刚石浆液各抛光 3 分钟。用一薄层金-钯层涂覆该抛光试样, 并使用 JEOL SEM(型号: JSM 840A)进行观察。

根据一部分实施例 6 的热处理材料的粉末 X 射线衍射, 以及以背散射模式使用 SEM 对抛光试样的观察, 可以认为显微照片中的阴暗部分为结晶 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, 灰色部分为结晶 LaAlO_3 , 白色部分为结晶立方/四方 ZrO_2 。

使用阿基米德法测定热处理材料的密度, 约为 $5.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。使用超声波测试系统(商品名为“NDT-140”, 得自 WA 州 Richland 的 Nortek 公司)测定热处理材料的杨式模量(E), 约为 260Gpa。按上述测定实施例 6 的玻璃珠的方法测定热处理材料的平均显微硬度, 为 18.3Gpa。按上述测定实施例 6 的热压材料的方法测定热处理材料的平均断裂韧度(K_{ic}), 为 $3.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

实施例 7-40

按实施例 6 所述制备实施例 7-40 的玻璃珠, 不同的是使用下表 1 中列出的原材料及其含量, 并且以 120rpm 在 90ml 异丙醇和 200g 氧化锆磨介(商品名为“YTZ”, 得自 NJ 州 Bound Brook 区的 Tosoh 陶瓷公司)研磨原材料 24 小时。使用的原材料的来源列于下表 2 中。

表 1

| 实施例 | 各组分的重量% | 批料量 g |
|-----|--|--|
| 7 | La ₂ O ₃ : 45.06 Al ₂ O ₃ : 34.98 ZrO ₂ : 19.96 | La ₂ O ₃ : 22.53 Al ₂ O ₃ : 17.49 ZrO ₂ : 9.98 |
| 8 | La ₂ O ₃ : 42.29 Al ₂ O ₃ : 38.98 ZrO ₂ : 8.73 | La ₂ O ₃ : 21.15 Al ₂ O ₃ : 19.49 ZrO ₂ : 9.37 |
| 9 | La ₂ O ₃ : 39.51 Al ₂ O ₃ : 42.98 ZrO ₂ : 17.51 | La ₂ O ₃ : 19.76 Al ₂ O ₃ : 21.49 ZrO ₂ : 8.76 |
| 10 | La ₂ O ₃ : 36.74 Al ₂ O ₃ : 46.98 ZrO ₂ : 16.28 | La ₂ O ₃ : 18.37 Al ₂ O ₃ : 23.49 ZrO ₂ : 8.14 |
| 11 | La ₂ O ₃ : 38.65 Al ₂ O ₃ : 38.73 ZrO ₂ : 22.62 | La ₂ O ₃ : 19.33 Al ₂ O ₃ : 19.37 ZrO ₂ : 11.31 |
| 12 | La ₂ O ₃ : 40.15 Al ₂ O ₃ : 40.23 ZrO ₂ : 19.62 | La ₂ O ₃ : 20.08 Al ₂ O ₃ : 20.12 ZrO ₂ : 9.81 |
| 13 | La ₂ O ₃ : 43.15 Al ₂ O ₃ : 43.23 ZrO ₂ : 13.62 | La ₂ O ₃ : 21.58 Al ₂ O ₃ : 21.62 ZrO ₂ : 6.81 |
| 14 | La ₂ O ₃ : 35.35 Al ₂ O ₃ : 48.98 ZrO ₂ : 15.66 | La ₂ O ₃ : 17.68 Al ₂ O ₃ : 24.49 ZrO ₂ : 7.83 |
| 15 | La ₂ O ₃ : 32.58 Al ₂ O ₃ : 52.98 ZrO ₂ : 14.44 | La ₂ O ₃ : 16.2 Al ₂ O ₃ : 26.49 ZrO ₂ : 7.22 |
| 16 | La ₂ O ₃ : 31.20 Al ₂ O ₃ : 54.98 ZrO ₂ : 13.82 | La ₂ O ₃ : 15.60 Al ₂ O ₃ : 27.49 ZrO ₂ : 6.91 |
| 17 | La ₂ O ₃ : 28.43 Al ₂ O ₃ : 58.98 ZrO ₂ : 12.59 | La ₂ O ₃ : 14.22 Al ₂ O ₃ : 29.49 ZrO ₂ : 6.30 |
| 18 | La ₂ O ₃ : 26.67 Al ₂ O ₃ : 55.33 ZrO ₂ : 18.00 | La ₂ O ₃ : 13.34 Al ₂ O ₃ : 27.67 ZrO ₂ : 9.00 |

| | | |
|----|---|---|
| 19 | La ₂ O ₃ : 86.5 Al ₂ O ₃ : 8.5 ZrO ₂ : 5 | La ₂ O ₃ : 43.25 Al ₂ O ₃ : 4.25 ZrO ₂ : 2.5 |
| 20 | La ₂ O ₃ : 81.9 Al ₂ O ₃ : 8.1 ZrO ₂ : 10 | La ₂ O ₃ : 40.95 Al ₂ O ₃ : 4.05 ZrO ₂ : 5.00 |
| 21 | CeO ₂ : 41.4 Al ₂ O ₃ : 40.6 ZrO ₂ : 18 | CeO ₂ : 20.7 Al ₂ O ₃ : 20.3 ZrO ₂ : 9.00 |
| 22 | Al ₂ O ₃ : 41.0 ZrO ₂ : 17.0 Eu ₂ O ₃ : 41.0 | Al ₂ O ₃ : 20.5 ZrO ₂ : 8.5 Eu ₂ O ₃ : 20.5 |
| 23 | Al ₂ O ₃ : 41.0 ZrO ₂ : 18.0 Gd ₂ O ₃ : 41.0 | Al ₂ O ₃ : 20.5 ZrO ₂ : 9.0 Gd ₂ O ₃ : 20.5 |
| 24 | Al ₂ O ₃ : 41.0 ZrO ₂ : 18.0 Dy ₂ O ₃ : 41.0 | Al ₂ O ₃ : 20.45 ZrO ₂ : 9.0 Dy ₂ O ₃ : 20.5 |
| 25 | Al ₂ O ₃ : 40.9 Er ₂ O ₃ : 40.9 ZrO ₂ : 18.2 | Al ₂ O ₃ : 20.45 Er ₂ O ₃ : 20.45 ZrO ₂ : 9.1 |
| 26 | La ₂ O ₃ : 35.0 Al ₂ O ₃ : 40.98 ZrO ₂ : 18.12 Nd ₂ O ₃ : 5.0 | La ₂ O ₃ : 17.5 Al ₂ O ₃ : 20.49 ZrO ₂ : 9.06 Nd ₂ O ₃ : 2.50 |
| 27 | La ₂ O ₃ : 35.0 Al ₂ O ₃ : 40.98 ZrO ₂ : 18.12 CeO ₂ : 5.0 | La ₂ O ₃ : 17.5 Al ₂ O ₃ : 20.49 ZrO ₂ : 9.06 CeO ₂ : 2.50 |
| 28 | La ₂ O ₃ : 35.0 Al ₂ O ₃ : 40.98 ZrO ₂ : 18.12 Eu ₂ O ₃ : 5.0 | La ₂ O ₃ : 17.5 Al ₂ O ₃ : 20.49 ZrO ₂ : 9.06 Eu ₂ O ₃ : 2.50 |
| 29 | La ₂ O ₃ : 35.0 Al ₂ O ₃ : 40.98 ZrO ₂ : 18.12 Er ₂ O ₃ : 5.0 | La ₂ O ₃ : 17.5 Al ₂ O ₃ : 20.49 ZrO ₂ : 9.06 Er ₂ O ₃ : 2.50 |
| 30 | HfO ₂ : 35.5 Al ₂ O ₃ : 32.5 La ₂ O ₃ : 32.5 | HfO ₂ : 17.75 Al ₂ O ₃ : 16.25 La ₂ O ₃ : 16.25 |

| | | |
|----|---|--|
| 31 | La ₂ O ₃ : 41.7 Al ₂ O ₃ : 35.4 ZrO ₂ : 16.9 MgO: 6.0 | La ₂ O ₃ : 20.85 Al ₂ O ₃ : 17.7 ZrO ₂ : 8.45 MgO: 3.0 |
| 32 | La ₂ O ₃ : 39.9 Al ₂ O ₃ : 33.9 ZrO ₂ : 16.2 MgO: 10.0 | La ₂ O ₃ : 19.95 Al ₂ O ₃ : 16.95 ZrO ₂ : 8.10 MgO: 5.0 |
| 33 | La ₂ O ₃ : 43.02 Al ₂ O ₃ : 36.5 ZrO ₂ : 17.46 Li ₂ CO ₃ : 3.0 | La ₂ O ₃ : 21.51 Al ₂ O ₃ : 18.25 ZrO ₂ : 8.73 Li ₂ CO ₃ : 1.50 |
| 34 | La ₂ O ₃ : 41.7 Al ₂ O ₃ : 35.4 ZrO ₂ : 16.9 Li ₂ CO ₃ : 6.0 | La ₂ O ₃ : 20.85 Al ₂ O ₃ : 17.70 ZrO ₂ : 8.45 Li ₂ CO ₃ : 3.00 |
| 35 | La ₂ O ₃ : 38.8 Al ₂ O ₃ : 40.7 ZrO ₂ : 17.5 Li ₂ CO ₃ : 3 | La ₂ O ₃ : 19.4 Al ₂ O ₃ : 20.35 ZrO ₂ : 8.75 Li ₂ CO ₃ : 1.50 |
| 36 | La ₂ O ₃ : 43.02 Al ₂ O ₃ : 36.5 ZrO ₂ : 17.46 TiO ₂ : 3 | La ₂ O ₃ : 21.51 Al ₂ O ₃ : 18.25 ZrO ₂ : 8.73 TiO ₂ : 1.50 |
| 37 | La ₂ O ₃ : 43.02 Al ₂ O ₃ : 36.5 ZrO ₂ : 17.46 NaHCO ₃ : 3.0 | La ₂ O ₃ : 21.51 Al ₂ O ₃ : 18.25 ZrO ₂ : 8.73 NaHCO ₃ : 1.50 |
| 38 | La ₂ O ₃ : 42.36 Al ₂ O ₃ : 35.94 ZrO ₂ : 17.19 NaHCO ₃ : 4.5 | La ₂ O ₃ : 21.18 Al ₂ O ₃ : 17.97 ZrO ₂ : 8.60 NaHCO ₃ : 2.25 |
| 39 | La ₂ O ₃ : 43.02 Al ₂ O ₃ : 36.5 ZrO ₂ : 17.46 MgO: 1.5 NaHCO ₃ : 1.5 TiO ₂ : 1.5 | La ₂ O ₃ : 21.51 Al ₂ O ₃ : 18.25 ZrO ₂ : 8.73 MgO: 0.75 NaHCO ₃ : 0.75 TiO ₂ : 0.75 |
| 40 | La ₂ O ₃ : 43.0 Al ₂ O ₃ : 32.0 ZrO ₂ : 12 SiO ₂ : 13 | La ₂ O ₃ : 21.50 Al ₂ O ₃ : 16.0 ZrO ₂ : 6 SiO ₂ : 6.5 |

表 2

| 原材料 | 来源 |
|------------------------------------|--|
| 氧化铝颗粒 (Al_2O_3) | 商品名为“APA-0.5”, 得自 AZ 州 Tucson 的 Condea Vista 公司 |
| 氧化钙颗粒 (CaO) | 得自 MA 州 Ward Hill 的 Alfa Aesar 公司 |
| 氧化铈颗粒 (CeO_2) | 得自法国的 Rhone-Poulenc 公司 |
| 氧化铒颗粒 (Er_2O_3) | 得自 WI 州 Milwaukee 的 Aldrich 化学品公司 |
| 氧化铈颗粒 (Eu_2O_3) | 得自 Aldrich 化学品公司 |
| 氧化钆颗粒 (Gd_2O_3) | 得自 CA 州 Mountain Pass 的 Molycorp 公司 |
| 氧化铪颗粒 (HfO_2) | 得自 OR 州 Albany 的 Teledyne Wah Chang Albany 公司 |
| 氧化镧颗粒 (La_2O_3) | 得自 Molycorp 公司 |
| 碳酸锂颗粒 (Li_2CO_3) | 得自 Aldrich 化学品公司 |
| 氧化镁颗粒 (MgO) | 得自 Aldrich 化学品公司 |
| 氧化钕颗粒 (Nd_2O_3) | 得自 Molycorp 公司 |
| 氧化硅颗粒 (SiO_2) | 得自 Alfa Aesar 公司 |
| 碳酸氢钠颗粒 (NaHCO_3) | 得自 Aldrich 化学品公司 |
| 二氧化钛颗粒 (TiO_2) | 得自 GA 州 Savannah 的 Kemira 公司 |
| 氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ) | 商品名为“HSY-3”, 得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司) |
| 氧化镝颗粒 (Dy_2O_3) | 得自 Aldrich 化学品公司 |

按以下方法测定一些实施例 6-40 材料的各种性能/特征。使用粉末 X 射线衍射 (使用 X 射线衍射计 (商品名为“PHILLIPS XRG 3100”, 得自 NJ 州 Mahwah 的 PHILLIPS 公司) 和铜 K (1 辐射/1.54050 埃)) 定性地测定实施例材料中出现的相态。宽的扩散的强度峰的出现表示材料的玻璃特性。宽的峰和清晰的峰的共存表示玻璃基质中存在结晶物质。下表 3 列出了各个实施例中测得的相态。

表 3

| 实施例 | 由 X 射线衍射测得的相态 | 颜色 | T _g (°C) | T _x (°C) | 热压温度 (°C) |
|-----|---------------|---------|---------------------|---------------------|-----------|
| 6 | 无定形* | 透明 | 834 | 932 | 960 |
| 7 | 无定形* | 透明 | 837 | 936 | 960 |
| 8 | 无定形* | 透明 | 831 | 935 | — |
| 9 | 无定形* | 透明 | 843 | 928 | — |
| 10 | 无定形* | 透明 | 848 | 920 | 960 |
| 11 | 无定形* | 透明 | 850 | 923 | — |
| 12 | 无定形* | 透明 | 849 | 930 | — |
| 13 | 无定形* | 透明 | 843 | 932 | — |
| 14 | 无定形* | 透明 | 856 | 918 | 960 |
| 15 | 无定形*和结晶 | 透明/乳白色 | 858 | 914 | 965 |
| 16 | 无定形*和结晶 | 透明/乳白色 | 859 | 914 | — |
| 17 | 无定形*和结晶 | 透明/乳白色 | 862 | 912 | — |
| 18 | 无定形*和结晶 | 透明/乳白色 | 875 | 908 | — |
| 19 | 结晶和无定形 | 乳白色/透明 | | | — |
| 20 | 结晶和无定形 | 乳白色/透明 | | | — |
| 21 | 无定形*和结晶 | 褐色 | 838 | 908 | 960 |
| 22 | 无定形* | 亮黄/芥末黄 | 874 | 921 | 975 |
| 23 | 无定形* | 透明 | 886 | 933 | 985 |
| 24 | 无定形* | 浅绿色 | 881 | 935 | 985 |
| 25 | 无定形* | 亮粉红色 | 885 | 934 | |
| 26 | 无定形* | 蓝色/粉红色 | 836 | 930 | 965 |
| 27 | 无定形* | 黄色 | 831 | 934 | 965 |
| 28 | 无定形* | 黄色/金色 | 838 | 929 | — |
| 29 | 无定形* | 粉红色 | 841 | 932 | — |
| 30 | 无定形* | 浅绿色 | 828 | 937 | 960 |
| 31 | 无定形* | 透明 | 795 | 901 | 950 |
| 32 | 无定形* | 透明 | 780 | 870 | — |
| 33 | 无定形* | 透明 | 816 | 942 | 950 |
| 34 | 无定形* | 透明 | 809 | 934 | 950 |
| 35 | 无定形* | 透明/浅绿色 | 840 | 922 | 950 |
| 36 | 无定形* | 透明 | 836 | 934 | 950 |
| 37 | 无定形* | 透明 | 832 | 943 | 950 |
| 38 | 无定形* | 透明 | 830 | 943 | 950 |
| 39 | 无定形* | 透明/有些绿色 | 818 | 931 | 950 |
| 40 | 无定形* | 透明 | 837 | 1001 | — |

*玻璃，因为该实施例的样品具有 T_g

对差热分析 (DTA) 而言, 将材料进行过筛以保留尺寸为 90-125 μm 的玻璃珠。运行 DTA (使用商品名为“NETZSCH STA 409 DTA/TGA”, 得自德国 Selb 的 Netzsch 仪器公司的仪器)。放置在一个 100 μl Al_2O_3 试样容器中的各个过筛试样的量为 400mg。在静止的空气中以 10 $^\circ\text{C}$ /分钟的速率将各个试样从室温 (约 25 $^\circ\text{C}$) 加热至

5 1200 $^\circ\text{C}$ 。

参看图 6, 曲线 801 是实施例 6 材料的 DTA 数据图。参看图 6 中的曲线 801, 该材料在约 840 $^\circ\text{C}$ 的温度时显示出吸热现象, 如曲线 801 中的向下弯曲所证明的。可以认为这种现象是由该材料的玻璃转变温度 (T_g) 所产生的。在约 934 $^\circ\text{C}$ 时, 观察到放热现象, 如曲线 801 中的尖峰所证明的。可以认为这种现象是由该材料的结晶温度 (T_x) 所产生的。上表 3 中列出了其它实施例的 T_g 和 T_x 值。

10

各实施例中产生显著的玻璃流动的热压温度, 如上述热压设备的位移控制单元所表示的, 列在上表 3 中。

实施例 41

除了在聚乙烯瓶中装入 20.49g 氧化铝颗粒 (“APA-0.5”)、20.45g 氧化镧颗粒 (得自 Molycorp 公司)、9.06g 氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (标称组分为 94.6 重量%的 $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$ 和 5.4 重量%的 Y_2O_3 , 商品名为 “HSY-3”, 得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司)、以及 80g 蒸馏水之外, 按实施例 5 所述制备实施例 41 的熔凝材料。

15

将所得的无定形玻璃珠以及约 200g 2mm 的氧化锆研磨介质 (商品名为 “YTZ”, 得自 NJ 州 Bound Brook 区的 Tosoh 陶瓷公司) 放置在聚乙烯瓶中。向瓶中加入 300g 蒸馏水, 以 120rpm 研磨混合物 24 小时以将玻璃珠磨成粉末。使用热气枪干燥研磨的材料。按实施例 6 中所述, 将 15g 干燥的颗粒放置在石墨模中, 在 960 $^\circ\text{C}$ 热压。所得的圆盘是半透明的。

20

25

实施例 42

按实施例 5 所述制备实施例 42 的熔凝无定形玻璃珠。除了石墨模的下模冲有 2mm 深的一些凹槽以外, 按实施例 5 所述热压约 15g 玻璃珠。所得的材料复制了那些凹槽, 表明在加热过程中, 在施加压力作用下玻璃具有良好的流动性。

比较例 B

除了在聚乙烯瓶中装入 27g 氧化铝颗粒 (“APA-0.5”)、23g 氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (标称组分为 94.6 重量%的 $ZrO_2(+HfO_2)$ 和 5.4 重量%的 Y_2O_3 , 商品名为 “HSY-3”, 得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司)、以及 80g 蒸馏水之外, 按

5 实施例 5 所述制备比较例 B 的熔凝材料。本例中的组合物对应于 $Al_2O_3-ZrO_2$ 二元体系中的共晶组合物。所得的 100-150 μm 直径的球是部分无定形的, 具有相当多的结晶部分, 如 X 射线衍射分析所证明的。

实施例 43

10 将按实施例 6 中所述制备的无定形玻璃珠试样 (31.25g) 和按比较例 B 中所述制备的 18.75g 玻璃珠放置在聚乙烯瓶中。在向瓶中加入 80g 蒸馏水和 300g 氧化锆研磨介质 (商品名为 “YTZ”, 得自 NJ 州 Bound Brook 区的 Tosoh 陶瓷公司) 之后, 以 120rpm 对混合物研磨 24 小时。使用热气枪干燥研磨的材料。按实施例 6 中所述热压 20g 干燥的颗粒。图 7 示出了实施例 43 材料抛光截面 (按实施例 6 中

15 所述制备) 的 SEM 显微照片。比较例 B 材料 (阴暗区域) 和实施例 6 材料 (光亮区域) 之间界面上出现的裂缝表明具有良好的粘结性。

实施例 44-48

除了使用各种添加剂 (见下表 4) 代替比较例 B 的玻璃珠以外, 按实施例 43

20 中所述 (包括热压) 制备实施例 44-48 的材料。下表 5 中列出了原材料的来源。

表 4

| 实施例 | 添加剂 | 批料量 g |
|-----|-------------------|--|
| 44 | $\alpha -Al_2O_3$ | LAZ (见实施例 6): 35 $\alpha -Al_2O_3$: 15 |
| 45 | PSZ(ZrO_2) | LAZ (见实施例 6): 35 PSZ: 15 |
| 46 | Si_3N_4 | LAZ (见实施例 6): 35 Si_3N_4 : 5 |
| 47 | 金刚石 (30 μm) | LAZ (见实施例 6): 35 金刚石: 15 |
| 48 | Al_2O_3 微细磨粒 | LAZ (见实施例 6): 35 Al_2O_3 微细磨粒: 15 |

表 5

| 原材料 | 来源 |
|--|---|
| 氧化铝颗粒 (α - Al_2O_3) | 商品名为“APA-0.5”, 得自 AZ 州 Tucson 的 Condea Vista 公司 |
| 氧化钇稳定的氧化锆颗粒 (Y-PSZ) | 商品名为“HSY-3”, 得自 GA 州 Marietta 的 Zirconia Sales 公司 |
| 氮化硅颗粒 (Si_3N_4) | 商品名为“E-10”, 得自日本 UBE 工业公司 |
| 金刚石颗粒 (30 微米) | 得自 St. Paul 的 3M 公司 |
| Al_2O_3 微细磨粒 (50 微米) | 商品名为“321 CUBITRON”, 得自 3M 公司 |

观察到实施例 44-48 中得到的热压材料是强复合材料, 如目测和处理所知的。图 8 是实施例 47 材料的抛光截面的 SEM 显微照片, 证明金刚石和玻璃之间很好的粘合。

实施例 49-53

在空气中热处理 15g 实施例 6 玻璃珠的批料 (温度为 1000-1300°C) 60 分钟, 制备实施例 49-53 的材料。在电炉中进行热处理 (商品名为“型号 KKSK-666-3100”, 得自 CA 州 Pico Rivera 的 Keith Furnaces 公司)。按实施例 6-40 中所述, 使用粉末 X 射线衍射分析所得的热处理材料。结果示于下表 6。

按实施例 6 中所述测定实施例 49-53 的玻璃珠 (尺寸约为 125 μm) 的平均显微硬度。

表 6

| 实施例 | 热处理温度 °C | 由 X 射线衍射测定的相态 | 颜色 | 硬度 (Gpa) |
|-----|----------|---|--------|----------------|
| 49 | 900 | 无定形 | 透明 | 7.5 \pm 0.3 |
| 50 | 1000 | LaAlO_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 透明/乳白色 | 8.4 \pm 0.2 |
| 51 | 1100 | LaAlO_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 立方/四方 ZrO_2 | 透明/乳白色 | 10.3 \pm 0.2 |
| 52 | 1200 | LaAlO_3 ; 立方/四方 ZrO_2 ; $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ | 透明/乳白色 | 11.8 \pm 0.2 |
| 53 | 1300 | LaAlO_3 ; 立方/四方 ZrO_2 ; $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ | 不透明 | 15.7 \pm 0.4 |

实施例 6 和 6A 以及比较例 C-E 材料的研磨性能

使用“Chipmunk”颚式粉碎机（类型：VD，由 CA 州 Burbank 的 BICO 公司生产）将实施例 6 的热压材料粉碎成为磨粒，并且分级以保留-25+30 粒度级分（即，25 μ m 和 30 μ m 开口尺寸的筛之间收集的级分）和-30+35 粒度级分（即，30 μ m 和 35 μ m 开口尺寸的两个筛之间收集的级分）（美国标准试验筛）。这两个粒度级分结合起来提供一个 50/50 的混合物。按实施例 6 中所述热处理该混合材料。将 30g 所得的玻璃陶瓷磨粒制成一个涂布研磨圆盘。该涂布研磨圆盘根据常规的工序制造。使用常规的充有碳酸钙的酚醛树脂（48%可溶性酚醛树脂，52%碳酸钙，用水和乙二醇醚稀释为 81%的固体）的初始接合涂层和常规的充有冰晶石的酚醛树脂（32%可溶性酚醛树脂，2%氧化铁，66%冰晶石，用水和乙二醇醚稀释为 78%的固体）的胶结涂层，将玻璃陶瓷磨粒粘结在直径为 17.8cm、厚 0.8mm 的硫化纤维背衬上。潮湿树脂初始接合涂层的重量约为 185g/m²。在施加了初始接合涂层后，立即对玻璃陶瓷磨粒进行静电涂布。在 88℃预固化初始接合涂层树脂 120 分钟。然后，将充有冰晶石的酚醛树脂涂布在初始接合涂层树脂和磨粒上成为胶结涂层。潮湿胶结涂层的重量约为 850g/m²。在 99℃固化胶结涂层树脂 12 小时。在试验前对此涂布研磨圆盘进行弯曲。

按实施例 6 中所述制备实施例 6A 的涂布研磨圆盘，不同的是通过粉碎热压和热处理的实施例 6 材料，而不是先粉碎后热处理，得到实施例 6A 的磨粒。

除了使用热处理的熔凝氧化铝磨粒（商品名为“ALODUR BFRPL”，得自澳大利亚 Villach 的 Triebacher 公司）代替实施例的玻璃陶瓷磨粒以外，按实施例 6 中所述制备比较例 C 的涂布研磨圆盘。

除了使用氧化铝-氧化锆磨粒（具有 53%Al₂O₃ 和 47%ZrO₂ 的共晶组成，商品名为“NORZON”，得自 MA 州 Worcester 的 Norton 公司）代替实施例的玻璃陶瓷磨粒以外，按实施例 6 中所述制备比较例 D 的涂布研磨圆盘。

除了用得自溶胶-凝胶的磨粒（商品名为“321 CUBITRON”，得自 MN 州 St.Paul 的 3M 公司）代替实施例 6 的玻璃陶瓷磨粒以外，按上述方法制备比较例 E 的涂布研磨圆盘。

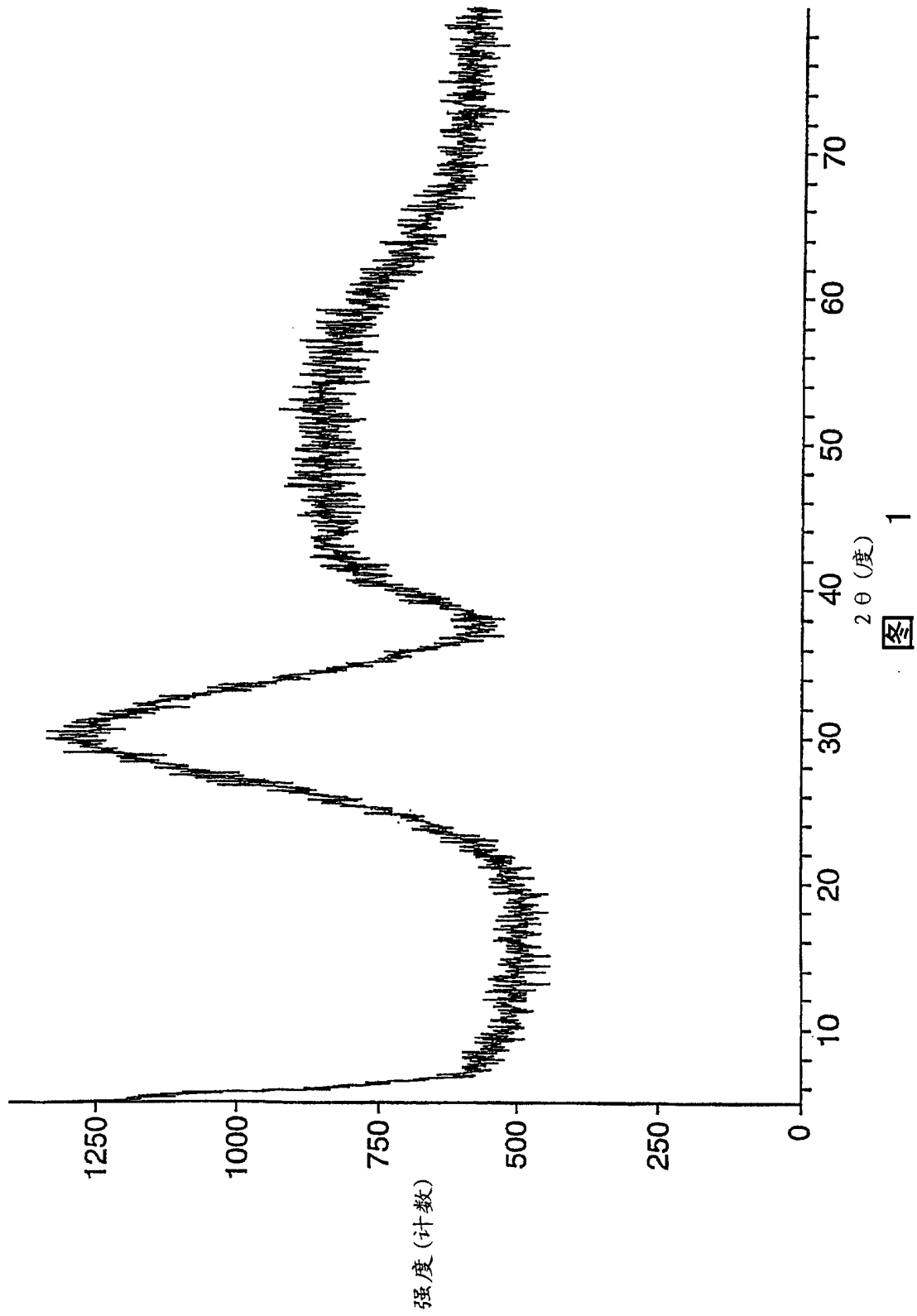
按如下方法测定实施例 6 和比较例 C-E 的涂布的研磨圆盘的研磨性能。将各个涂布的研磨圆盘安装在有斜面的铝支撑垫上，用来研磨预称重的 1.25cm×18cm

×10cm 的 1018 软钢工件的表面。以 5000rpm 驱动圆盘，同时覆盖支撑垫的有斜面的边缘圆盘部分以 8.6kg 的负重与工件接触。各个圆盘依次（间隔 1 分钟）研磨一个工件。总磨削量是在试验阶段从工件上除去的材料量之和。下表 6 中列出了研磨了 12 分钟后各个试样的总磨削量以及第 12 分钟时的磨削量（即，最终一次磨削量）。实施例 6 的结果是两个圆盘的平均值，而每个圆盘都用于实施例 6A 和比较例 C-E 中的试验。

表 6

| 实施例 | 总磨削量 g | 最终一次磨削量 g |
|-------|--------|-----------|
| 6 | 1163 | 92 |
| 6A | 1197 | 92 |
| 比较例 C | 514 | 28 |
| 比较例 D | 689 | 53 |
| 比较例 E | 1067 | 89 |

10 不偏离本发明的范围和精神对本发明进行各种修改和改变对本领域技术人员而言是显而易见的，应当明白，本发明不应不恰当地限定于本文中列出的说明性的实施例。



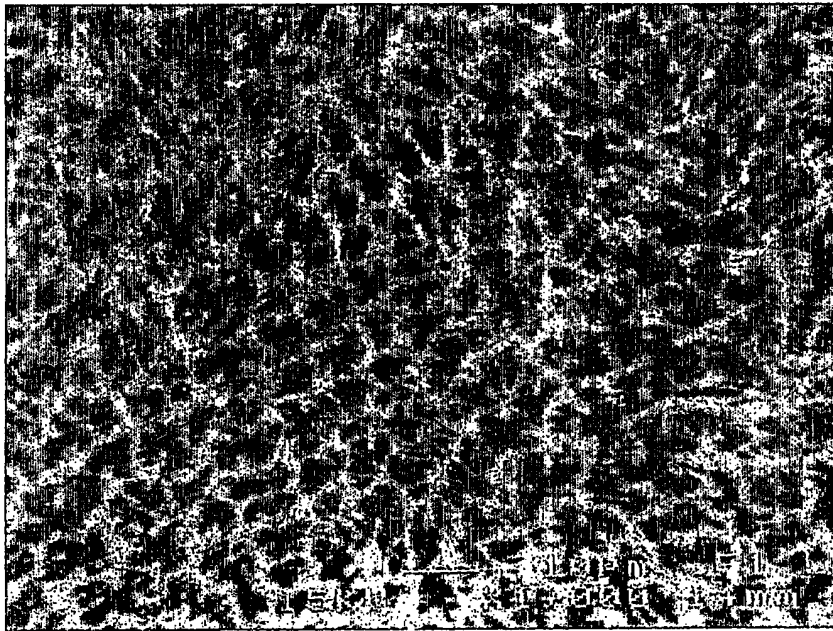


图 2

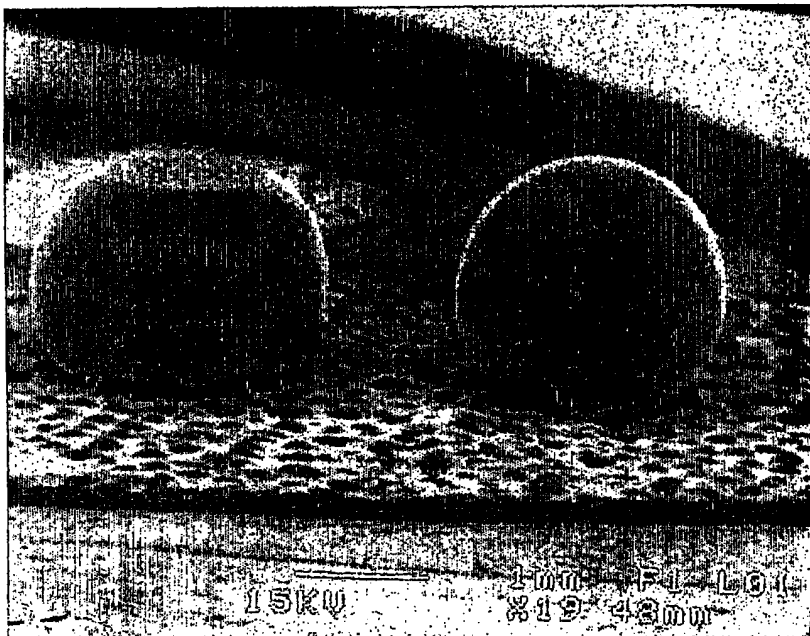


图 3



图 4

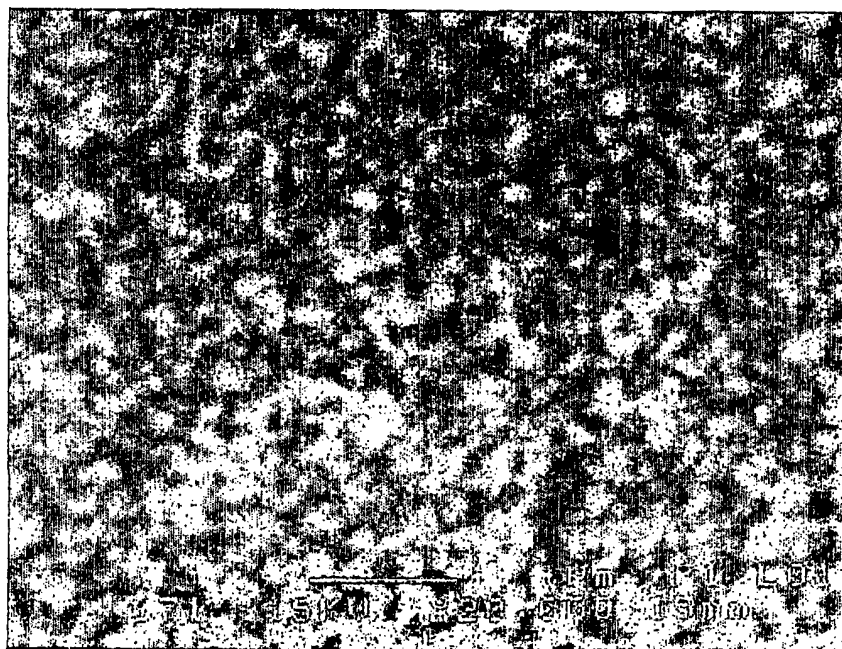


图 5

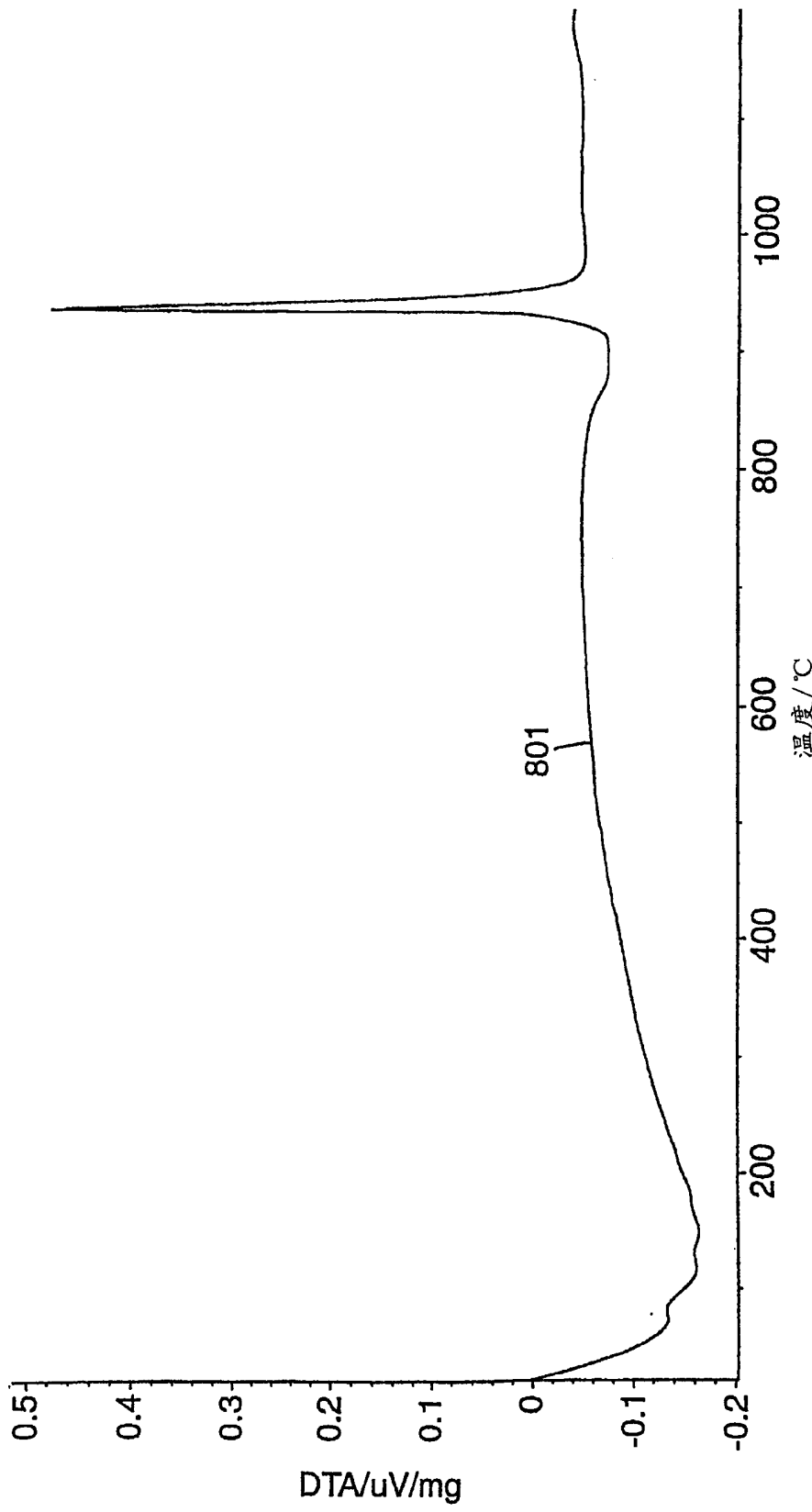


图 6

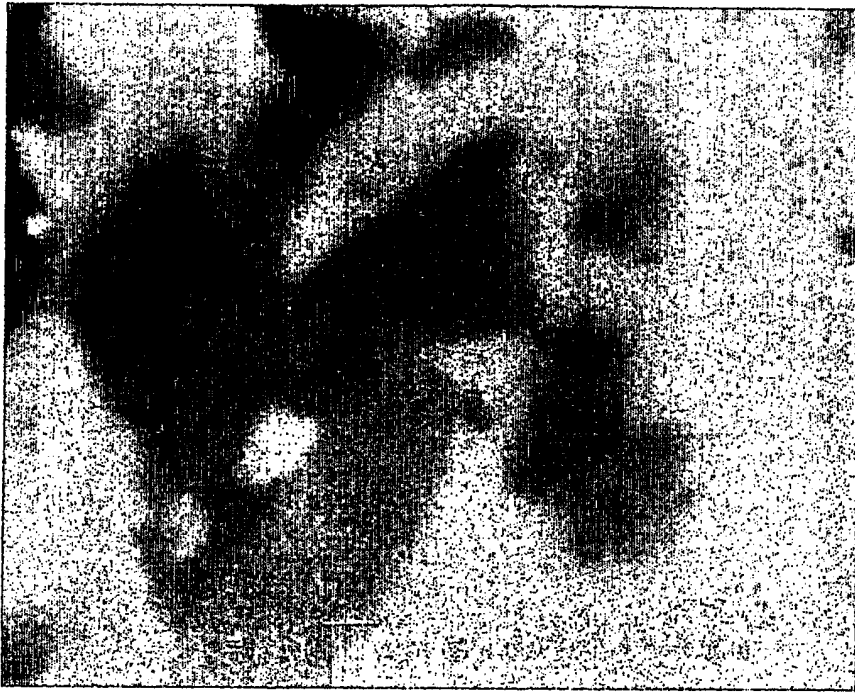


图 7



图 8

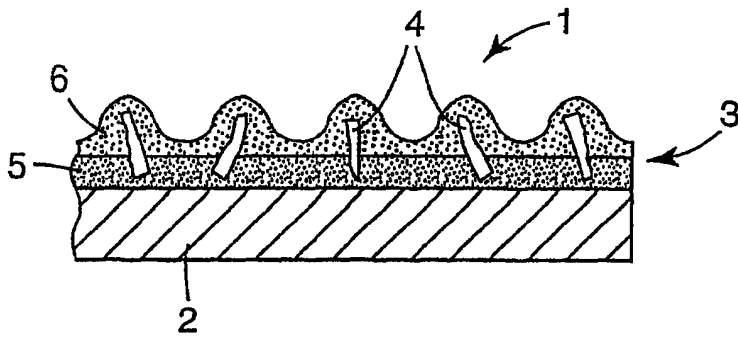


图 9

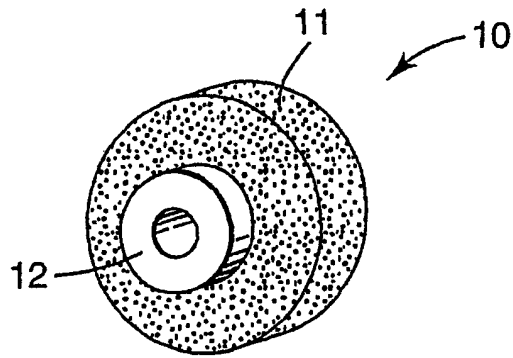


图 10

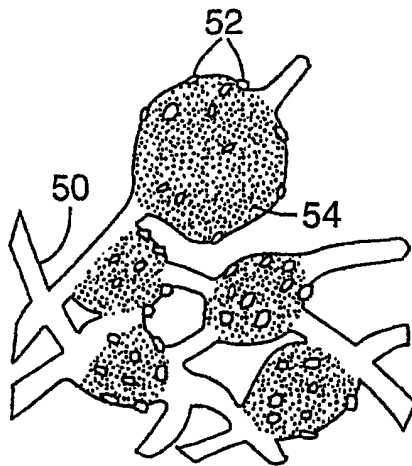


图 11