



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910090 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 200880123970.3

C04B 35/628(2006.01)

(22) 申请日 2008.10.30

(30) 优先权数据

11/981,097 2007.10.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012337 2008.10.30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/058345 EN 2009.05.07

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 鲁燕霞

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生 周承泽

(51) Int. Cl.

C04B 35/48(2006.01)

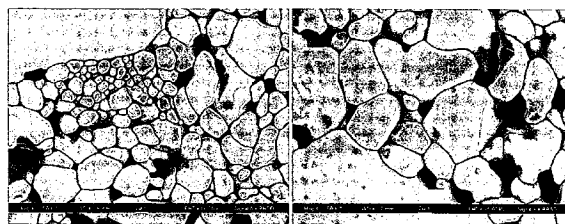
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

低蠕变耐火陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备锆石组合物的方法，该方法包括使锆石粉末与烧结助剂接触，其中所述烧结助剂为液体、溶胶形式或它们的组合。本发明还披露了使所述锆石组合物形成所需形状和将组合物烧制成陶瓷体的方法。本发明还披露了利用所述方法制备的锆石组合物和陶瓷体。



A

B

1. 一种制备陶瓷组合物的方法,该方法包括使锆石粉末与烧结助剂接触,其中所述烧结助剂为液体、溶胶形式或它们的组合。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括液体。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括含有多个悬浮纳米粒子的溶胶。
4. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括含有多个悬浮纳米粒子的溶胶,所述纳米粒子的平均粒径为约 10 纳米至约 200 纳米。
5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括含有多个悬浮纳米粒子的溶胶,所述纳米粒子的平均粒径为约 20 纳米至约 80 纳米。
6. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述锆石粉末的平均粒径在约 0.1 微米至约 150 微米的范围。
7. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述锆石粉末的平均粒径在约 3 微米至约 10 微米的范围。
8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括含钛化合物、含铁化合物或其组合中的至少一种。
9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包含至少一种钛的氧化物或其前体。
10. 如前述权利要求中任一项所述方法,其特征在于,所述烧结助剂包含至少一种铁的氧化物或其前体。
11. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂的含量能使得最终的陶瓷组合物在烧制后包含约 0.01 重量%至约 2 重量%的烧结助剂。
12. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂的含量为约 0.01 重量%至约 0.5 重量%。
13. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述接触包括喷雾干燥技术。
14. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,接触之后,锆石粉末上基本均匀地涂布有烧结助剂。
15. 如前述权利要求中任一项所述的方法,它还包括在接触之后,使接触的锆石粉末和烧结助剂形成所需形状。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述成形步骤包括挤出工艺、等静压工艺、滑移浇铸工艺或其组合中的至少一种。
17. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述成形成步骤包括等静压工艺。
18. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所需形状包括等静压管的形状。
19. 如权利要求 15-18 中任一项所述的方法,它还包括在足够的温度下将所需成形体烧制足够长的时间,形成陶瓷体。
20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述烧制步骤包括在约 1400℃至约 1650℃的温度下将所需成形体加热约 1 小时至约 48 小时。
21. 采用权利要求 1-20 中任一项所述的方法形成的组合物。
22. 采用权利要求 15-20 中任一项所述的方法形成的制品。
23. 如权利要求 22 所述的制品,其特征在于,它是利用权利要求 20 所述方法形成的。

24. 如权利要求 22 所述的制品,其特征在于,它是等静压管。

## 低蠕变耐火陶瓷及其制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2007 年 10 月 31 日提交的序列号为 11/981097 的美国专利申请的优先权,其全部内容作为本文的基础,并通过参考并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及耐火陶瓷材料,以及这种材料在熔制法制造平板玻璃中的应用。

### 背景技术

[0004] 熔制法是生产平板玻璃的基本技术之一,相比于其他方法如浮法和狭缝拉制法(slot drawn process)生产的平板玻璃,熔制法生产的平板玻璃具有优越的表面平整度和光滑度。因此,熔制法可有益地用于生产制造发光显示器如液晶显示器(LCD)所用的玻璃基板。

[0005] 熔制法,具体说是溢流下拉熔制法,包括一根称作等静压管(isopipe)的供料管,用来向耐火体中形成的收集槽供应熔融玻璃。在溢流下拉熔制过程中,熔融玻璃从供料管流到收集槽中,然后在槽的顶部从两侧溢流,从而形成两片玻璃,它们向下流动,然后沿等静压管外表面向内流动。这两片玻璃在等静压管底部或根部相遇,熔合成单片玻璃。然后将该单片玻璃送到拉制设备,通过将玻璃板拉离根部的速率控制玻璃板的厚度。拉制设备正好位于根部下游,该单片玻璃在接触该设备之前即已冷却、变硬。

[0006] 在该过程的任何阶段,成品玻璃板外表面不与等静压管外表面的任何部分接触。这些表面只接触环境大气。形成成品玻璃板的两个一半玻璃板的内表面与等静压管接触,但这些内表面在等静压管根部熔合到一起,从而埋没到成品玻璃板本体当中。这样就使成品玻璃板外表面获得了优越的性质。

[0007] 在玻璃形成过程中,等压槽的尺寸稳定性会影响制造工艺整体上能否成功,并影响所制玻璃板的性质。在溢流下拉熔制法中,等压槽可能要接触约 1000°C 的高温。在处于这样的温度时,等静压管必须能够支撑自重以及等静压管中包含的熔融玻璃和从其两侧溢流的熔融玻璃的重量,至少还要经受熔融玻璃被下拉时回传给等静压管的一些张力。

[0008] 商业和市场因素持续要求增大发光显示器的尺寸,因此需要增大玻璃板的尺寸。根据待生产的玻璃板的宽度,等静压管可具有约 50 英尺或以上的无支承长度。

[0009] 为了经受住这些苛刻的条件,等静压管一般由耐火材料的等静压块体制造(“等静压管”因此而得名)。特别地,等静压压制的锆石耐火材料已用于形成熔制法中采用的等静压管。常规锆石耐火材料包含  $ZrO_2$  和  $SiO_2$  (等同于  $ZrSiO_4$ ) 以及粉化烧结添加剂。即便采用这种高性能材料,等静压管的材料还是可能发生蠕变,导致其尺寸改变,从而限制其使用寿命。特别地,等静压管会发生下垂现象,使管子中间的无支承段下陷到低于其外侧受支撑端部的高度。

[0010] 因此,需要解决常规等静压管的尺寸稳定性问题和其他缺陷,并且需要相应的玻璃板制造方法。本发明的组合物和方法满足了这些需求及其他需求。

## 发明内容

[0011] 本发明涉及低蠕变耐火陶瓷材料,它可在例如溢流下拉熔制法中用于制造平板玻璃,具体涉及在使用过程中控制下垂现象的等静压管。通过采用新型耐火陶瓷组合物及其制备方法,本发明至少部分解决了上述问题。

[0012] 在第一个方面,本发明提供了制备陶瓷组合物的方法,该方法包括使锆石粉末与烧结助剂接触,其中所述烧结助剂为液体、溶胶形式或它们的组合。

[0013] 在第二个方面,本发明提供了锆石与烧结助剂的混合物,其中所述烧结助剂为液体、溶胶形式或它们的组合。

[0014] 在第三个方面,本发明提供了通过上述方法和混合物形成的制品。

[0015] 本发明的其他方面和优点,一部分将在以下详细描述、附图和权利要求书中指出,一部分可从详细描述中推知或者可通过实施本发明而习知。以下描述的优点可利用所附权利要求中特别指出的要素和组合实现和获得。应当理解,前面的概述和下面的详述都仅仅是示例性的和解释性的,不对所揭示的本发明构成限制。

## 附图说明

[0016] 附图包含在本说明书中,构成其一部分,展示了本发明的某些方面,并与文字描述一起,用于解释本发明的原理,但不构成限制。在所有附图中,相同的标记代表相同的部分。

[0017] 图 1 是根据本发明的一个方面,在溢流下拉熔制法中用于制造平板玻璃的等静压管的代表性结构的示意图。

[0018] 图 2A 和 2B 是根据本发明的多个方面,分别由 (A) 不含烧结添加剂的异丙醇和 (B) 异丙氧基钛溶液制备的两个锆石粉末样品的对比照片。

[0019] 图 3A 和 3B 是根据本发明的多个方面,在 (A) 不加烧结添加剂和 (B) 加烧结添加剂的条件下制备的等压锆石棒的显微照片。

[0020] 图 4 是根据本发明的多个方面的锆石颗粒边界的显微照片,显示了单层  $\text{TiO}_2$  涂层。

## 具体实施方式

[0021] 通过参考以下详细描述、附图、实施例、权利要求书以及前后的描述,可以更简单地理解本发明。然而,在披露和描述本发明的组合物、制品、器件和方法之前,应当理解,本发明不受限于所披露的具体组合物、制品、器件和方法,除非另有说明,因为它们理所当然地可以变化。还应理解,本文所用术语仅仅出于描述特定方面的目的,而不是用于限制的目的。

[0022] 以下对本发明的描述是为了能以目前已知的方面揭示本发明的内容。为此,相关领域的技术人员将认识和理解,可对本文描述的本发明的许多方面作出改变,同时仍能获得本发明的有益效果。同样显而易见的是,通过选择本发明的部分特征而不利用其他特征,也可获得本发明的一些有益的结果。因此,本领域的技术人员将认识到,对本发明作出的许多改进和适应性改变都是可能的,在某些情况下甚至正是所需要的,并且也构成本发明的一部分。因此,以下描述用于阐释本发明的原理而不是对本发明构成限制。

[0023] 所披露的材料、化合物、组合物和组分可用于所披露的方法和组合物,可与所披露的方法和组合物联用,可用于制备所披露的组合物,或者是所披露的方法和组合物的产物。本文披露了上述及其他材料,应理解,若披露了这些材料的组合、亚组、相互作用、集合等,而没有明确地具体提及各种个体和集体组合中的每一种组合以及这些化合物的排列方式,则每种情况都逐一包括在本发明的构想之中,并视为在本文中描述。因此,若披露了一类可替换对象 A、B 和 C 以及另一类可替换对象 D、E 和 F,并披露了一个组合实例 A-D,则可单独和整体地设想每一个。因此,在本实例中,具体设想以下组合 A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E 和 C-F 中的每一个组合,应视为因 A、B、C 和 D、E、F 以及组合实例 A-D 的披露而得到披露。类似地,也具体设想并公开了上述的任何亚组或组合。因此,例如,具体设想了 A-E、B-F 和 C-E 亚组,并应视为因 A、B、C 和 D、E、F 以及组合实例 A-D 的披露而得到披露。此规则适用于本文的所有方面,包括但不限于所披露的组合物中的任何组分和组合物的制备方法和使用方法中的任何步骤。因此,若有许多额外步骤可进行,应理解,这些额外步骤中的每一步都可与所披露的方法的任意具体方面或各方面的组合一起进行,并且这样的每种组合都包括在具体构想之中,应视为得到披露。

[0024] 在本说明书和后面的权利要求书中将提到一些术语,其含义如下:

[0025] 本文所用单数形式“一个”“一种”和“该”包括其复指形式,除非上下文另有明确说明。因此,例如,当提到“一种组分”时,它包括具有两种或多种这样的组分的方面,除非上下文另有明确说明。

[0026] “任选的”或“任选地”是指后面描述的事项或情形可能发生,也可能不发生,该描述包括该事项或情形发生的情况和不发生的情况。例如,词组“任选的组分”是指该组分可存在,也可不存在,该描述同时涵盖在本发明中包括和不包括该组分的两个方面。

[0027] 范围可在本文中表达为自“约”一个特定值起和 / 或至“约”另一个特定值止。当表达了这样一个范围时,另一个方面包括自一个特定值起和 / 或至另一个特定值止。类似地,当用先行词“约”将数值表达为近似值时,应理解,该特定值构成另一个方面。还应理解,每个范围的端值既与另一个端值关联又独立于另一个端值,都是有意义的。

[0028] 本文所用一个组分的“重量%”或“重量百分数”或“基于重量的百分数”是指该组分的重量与含该组分的组合物的总重量之比,以百分数表示,除非另有相反的具体说明。

[0029] 本文所用术语“等静压管”是指生产平板玻璃的熔制法中所用的任何玻璃板成形递送系统,其中递送系统的至少一部分正好在玻璃熔合前与玻璃接触,而不管递送系统的构造或其构成部件的数量如何。

[0030] 本文所用术语“孔”或“多个孔”是指耐火材料颗粒内部和 / 或颗粒之间的空穴或空隙。术语“孔”意在描述具有各种尺寸的空穴和 / 或空隙,但不是用于描述材料内原子之间的空间。

[0031] 如上文所简要介绍的,本发明提供了经改进的陶瓷组合物和耐火陶瓷体的制造方法,所述耐火陶瓷体可在制造平板玻璃时用作等静压管。相比于制造平板玻璃时使用的常规等静压管,本发明的等静压管具有提高的尺寸稳定性。

[0032] 虽然下面将结合锆石组合物、等静压管和平板玻璃的制造描述本发明的组合物、耐火体和方法,但应当理解,相同或类似的组合物和方法可用于其他陶瓷组合物例如含氧化铝和氧化锆的陶瓷,以及需要尺寸稳定的耐火材料的应用。因此,本发明不应以限制性方

式加以解读。

[0033] 下面参考附图。图 1 显示了通过例如溢流下拉熔制法制造平板玻璃时所用的典型等静压管的示意图。常规等静压管和平板玻璃制造系统包括供料管 9, 它向称作等静压管的耐火体 13 中形成的收集槽 11 里提供熔融玻璃。在操作过程中, 熔融玻璃可从供料管流到槽中, 然后在槽顶部从两侧溢流, 形成两片玻璃, 它们向下流动, 然后沿等静压管外表面向内流动。这两片玻璃在等静压管底部或根部 15 相遇, 它们在此熔合到一起, 形成单片玻璃。然后, 将单片玻璃送到拉制设备 (用箭头 17 表示), 该拉制设备控制将玻璃板拉离根部的速率, 由此控制玻璃板的厚度。拉制设备通常位于根部下游, 使形成的玻璃板充分冷却, 在接触该设备之前变硬。

[0034] 诸如本文所述的锆石等静压管可由商业可得的预成形锆石材料 [ 美国纽约州彭盐市费罗公司 (Ferro Corporation, Penn Yan, New York, USA) ] 构成。预成形锆石材料可根据粒径分类, 一种或多种锆石材料可混合在一起, 得到用于形成等静压管的锆石。一种或多种常规锆石材料可形成所需形状, 如等静压管的形状, 然后烧制, 得到多晶耐火陶瓷体。形成这种耐火陶瓷体的一个困难是获得抗蠕变的致密结构。本文所用“蠕变”是指材料为释放应力而移动或变形的倾向。这种变形可起因于在例如高温下长期经受各种水平的低于材料屈服强度或极限强度的应力。降低耐火材料如等静压管的蠕变速率, 在使用中可减小下垂。在低密度或高颗粒边界浓度的耐火材料中, 如在颗粒边界和 / 或三相点处具有大量孔的材料中, 蠕变速率会加快。

[0035] 蠕变可以多种形式发生, 如纳巴诺 - 赫林 (Nabarro-Herring) 蠕变 ( 在颗粒内部由应力驱动的本体扩散 ) 和 / 或考伯 (Coble) 蠕变 ( 颗粒边界扩散 )。不受理论限制, 纳巴诺 - 赫林蠕变可与颗粒内部孔的浓度和尺寸关联起来。减小颗粒内部孔的浓度和 / 或尺寸, 可提高抗蠕变性。类似地, 考伯蠕变可与沿多晶材料颗粒边界发生的传质现象关联起来, 还与粒径负相关, 并对粒径更敏感。常规锆石耐火陶瓷包含具有大粒径的锆石材料, 以使颗粒边界最小化, 从而使考伯蠕变最小化。使用具有更大粒径的锆石材料可减小考伯蠕变效应, 但同时会增加耐火体内部孔的浓度和尺寸, 因为烧结和 / 或致密化存在困难。

[0036] 常规等静压管通常用粒径在约 0.1 微米至约 150 微米的范围内的锆石材料制备, 其结构中可包含显著量的孔。

[0037] 本发明提供了制备新型陶瓷组合物的方法, 所述陶瓷组合物包含锆石粉末和烧结助剂, 其中所述烧结助剂为液体、纳米粒子溶胶形式或它们的组合。不受理论限制, 使用液体和 / 或纳米粒子溶胶烧结助剂有利于改善烧结助剂在粉化锆石粒子上的分布和 / 或涂布。这种经改善的分布可为例如陶瓷制品或耐火陶瓷体提供低颗粒边界浓度, 但具有均匀的微结构、低颗粒边界浓度、高颗粒边界强度和低蠕变速率。

[0038] 烧结助剂

[0039] 本发明的烧结助剂可以是适合在陶瓷组合物中用作烧结助剂的任何材料。在多个方面, 所述烧结助剂的形式可以是液体、纳米粒子溶胶形式或它们的组合。在一个方面, 所述烧结助剂是液体形式。在一个具体方面, 所述烧结助剂是液体形式, 其中溶质基本上或完全溶解在溶剂中, 且该液体不含或基本上不含未溶解固体。液体烧结助剂可包含一种或多种独立烧结助剂, 它们溶解或基本上溶解在溶剂中。在一个方面, 液体烧结助剂包含溶解在一种或多种溶剂中的单一烧结助剂。在另一个方面, 烧结助剂包含溶解在一种或多种溶剂

中的两种独立烧结助剂。

[0040] 在另一个方面,所述烧结助剂是溶胶形式,如纳米粒子溶胶。本文所用“溶胶”是指多个粒子在液体中形成的悬浮体。纳米粒子溶胶中任意一种或多种粒子的尺寸、组成和浓度均可以变化。在多个方面,纳米粒子溶胶还可包含悬浮在一种或多种液体中的一种或多种独立烧结助剂材料。在一个方面,烧结助剂是包含悬浮粒子的纳米粒子溶胶,所述悬浮粒子的平均粒径为约 1 纳米至约 1000 纳米,例如约 1、2、3、5、7、9、10、20、25、30、40、50、60、80、100、150、200、250、300、400、500、650、750、800、900 或 1000 纳米。在其他方面,烧结助剂是包含悬浮粒子的纳米粒子溶胶,所述悬浮粒子的平均粒径为约 1 纳米至约 200 纳米,例如约 1、2、3、5、7、9、10、20、25、30、40、50、60、80、100、150 或 200 纳米;约 10 纳米至约 200 纳米,例如约 10、20、25、30、40、50、60、80、100、150 或 200 纳米;或约 20 纳米至约 80 纳米,例如约 20、25、30、40、50、60 或 80 纳米。在一个具体方面,烧结助剂是包含平均粒径为约 50 纳米的悬浮粒子的纳米粒子溶胶。应当指出,悬浮在一种或多种液体中形成纳米粒子溶胶的任意一种或多种独立烧结助剂材料的粒径可具有分布性质,给定烧结助剂材料内的粒径的具体分布可以变化。

[0041] 在其他方面,本发明的烧结助剂可包含一种或多种液体烧结助剂材料与一种或多种纳米粒子溶胶烧结助剂材料的组合。

[0042] 本发明的烧结助剂可任选包含其他组分,例如粘结剂、稳定剂、分散剂和 / 或表面活性剂。若存在任选组分,则其可包含任何与陶瓷和烧结助剂材料相容的材料。在一个方面,所述烧结助剂包含分散剂,所述分散剂有助于例如保持粒子悬浮在溶胶中。

[0043] 在多个方面,独立烧结助剂材料可以是常规或非常规的烧结助剂,只要其形式为液体、纳米粒子溶胶或其组合。在多个方面,独立烧结助剂可包含含钛化合物、含钙化合物、含铁化合物或其组合。在其他方面,独立烧结助剂是氧化物,例如氧化钛、氧化钙、氧化铁或其组合。在一个具体方面,独立烧结助剂是二氧化钛。在另一个具体方面,独立烧结助剂是三氧化二铁。

[0044] 独立烧结助剂也可以是常规或非常规烧结助剂的前体,只要其形式为液体、纳米粒子溶胶或其组合。在一个方面,独立烧结助剂是二氧化钛前体,例如异丙醇中的异丙氧基钛 ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ )。在另一个方面,独立烧结助剂是氧化钙前体,例如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_3$  或其组合。在又一个方面,独立烧结助剂是氧化钇前体,例如  $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或其组合。

[0045] 本发明的烧结助剂可包含任何适用于制备陶瓷组合物的液体。在一个方面,所述烧结助剂包含能够溶解所有或基本上所有位于其中的独立烧结助剂的液体。在另一个方面,所述烧结助剂包含这样的液体,一种或多种如本文所述纳米粒子材料可悬浮在其中形成溶胶。烧结助剂的液体可包含一种或多种独立的液体,它们可起相同和 / 或不同的作用,例如湿润锆石粉末表面,溶解独立烧结助剂材料和 / 或其前体,或者使纳米粒子烧结助剂材料保持悬浮。在一个方面,烧结助剂包含水。在另一个方面,烧结助剂包含醇,例如异丙醇。在又一个方面,烧结助剂包含水和异丙醇的混合物。

[0046] 本发明的烧结助剂可赋予陶瓷组合物一个或多个益处,例如改善陶瓷粒子的烧结,增强颗粒边界,或其组合。任何独立烧结助剂可提供本文所述的一个或多个益处。独立烧结助剂材料提供的具体益处及益处的大小可以变化,对于具体应用,可选择一种或多种

独立烧结助剂材料,对各益处的组合加以平衡或调节。例如,对于锆石材料,二氧化钛烧结助剂材料和 / 或其前体可起烧结和 / 或增强颗粒边界的作用。或者,氧化铁烧结材料可改善陶瓷组合物的烧结。烧结助剂及其前体可以商购。本领域的技术人员不难选择适用于本发明方法的液体和 / 或溶胶烧结助剂。

#### [0047] 陶瓷组合物

[0048] 本发明的陶瓷组合物可包含锆石粉末和本文所述的任意一种或多种烧结助剂。本发明的锆石粉末可以是适用于制备例如陶瓷组合物、耐火陶瓷体和 / 或烧成陶瓷体如等静压管的任何锆石材料。锆石粉末可包含至少约 95 重量%锆石 ( $ZrSiO_4$ ) 和任选其他添加剂和 / 或杂质。在一个方面,烧结添加剂不含或基本上不含可能有害于例如玻璃产品的物质,因为玻璃产品要接触由陶瓷组合物制成的等静压管。这种有害物质可包括离子,例如  $Cl^{-1}$ 、 $F^{-1}$ 、 $P^{-1}$ 、 $N^{-5}$ 、 $S^{-2}$ 、 $Na^{+}$ 、 $K^{+}$  或其组合。在一个优选方面,锆石粉末仅包含  $ZrSiO_4$ 。锆石材料可以制备,也可以商购(美国纽约州彭盐市费罗公司)。

[0049] 在多个方面,所述陶瓷组合物可包含约 90 重量%至约 99.99 重量%的  $ZrSiO_4$ ,例如约 90 重量%、91 重量%、92 重量%、93 重量%、94 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.5 重量%、99.8 重量%、99.9 重量%、99.95 重量%、或 99.99 重量%的  $ZrSiO_4$ 。在其他方面,所述陶瓷组合物可包含小于约 90 重量%或大于约 99.99 重量%的  $ZrSiO_4$ 。

[0050] 具体锆石粉末的平均粒径、中值粒径 ( $D_{50}$ ) 和粒径分布可以变化,本发明不受限于特定粒径或分布。在一个方面,所述锆石粉末的  $D_{50}$  为约 2 微米至约 20 微米,例如约 2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、12、14、16、18 或 20 微米;或者约 3 微米至约 10 微米,例如约 3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5 或 10 微米。在另一个方面,所述锆石粉末具有较宽的粒径分布, $D_{10}$  约为 0.3 微米, $D_{90}$  约为 30 微米。这种锆石粉末可具有较大的平均粒度、较低颗粒边界浓度,可减小烧成的锆石陶瓷制品的考伯蠕变。

[0051] 本发明的陶瓷组合物可包含任意合适量的本文所述的一种或多种烧结助剂。烧结助剂在陶瓷组合物中的具体浓度可随例如烧成的陶瓷制品的例如目标应用和所需性质变化。在多个方面,以固体为基准计,所述陶瓷组合物可包含约 0.01 重量%至约 1 重量%的一种或多种烧结助剂,例如约 0.01 重量%、0.02 重量%、0.03 重量%、0.05 重量%、0.08 重量%、0.10 重量%、0.12 重量%、0.14 重量%、0.16 重量%、0.18 重量%、0.20 重量%、0.24 重量%、0.28 重量%、0.30 重量%、0.35 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、0.5 重量%、0.6 重量%、0.8 重量%、0.9 重量%或 1.0 重量%;或者约 0.01 重量%至约 0.5 重量%的一种或多种烧结助剂,例如约 0.01 重量%、0.02 重量%、0.03 重量%、0.05 重量%、0.08 重量%、0.10 重量%、0.12 重量%、0.14 重量%、0.16 重量%、0.18 重量%、0.20 重量%、0.24 重量%、0.28 重量%、0.30 重量%、0.35 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%或 0.5 重量%。在其他方面,陶瓷组合物可包含小于 0.01 重量%或大于 0.5 重量%的一种或多种烧结助剂。本发明的液体和 / 或溶胶烧结助剂可比传统粉化烧结助剂更有效地涂布和 / 或分布在锆石粉末粒子上,因而与常规方法和材料相比,可减小烧结助剂的浓度。尽管陶瓷组合物中烧结助剂的用量也可以大于约 1 重量%,但在多种应用中,这样的用量会漆到杂质作用和 / 或得到较软的陶瓷制品。在优选的方面,陶瓷组合物中只存在必要量的烧结助剂,以提供烧成陶瓷制品所需的性质。

[0052] 在一个具体方面,陶瓷组合物可包含约 0.5 重量%的二氧化钛烧结助剂,例如来源于含钛前体。在另一个具体方面,陶瓷组合物可包含约 0.05 重量%的三氧化二铁烧结助剂。

[0053] 锆石等静压管固体的制备

[0054] 在多个方面,本发明的陶瓷组合物通过使锆石粉末与液体和 / 或溶胶烧结助剂接触和 / 或混合来制备。在其他方面,具有相同或不同粒径分布的一种或多种锆石粉末可与一种或多种液体和 / 或溶胶烧结助剂接触。混合锆石粉末和烧结助剂的方法可以变化,可以是任何能够将烧结助剂涂布和 / 或基本上均匀地分布在锆石粉末上的合适方法。在一个方面,所述接触方法均匀地分布烧结助剂,从而在每个锆石粉末粒子表面上形成涂层。在另一个方面,所述接触方法可包括球磨过程,该过程中锆石粉末上涂布了液体或溶胶烧结助剂。

[0055] 在其他方面,所述接触方法可进一步包含喷雾干燥过程。与常规锆石材料相比,通过例如喷雾干燥过程形成的本发明的陶瓷组合物可具有改进的分散性。在一个方面,根据本发明方法通过喷雾干燥过程制备的陶瓷组合物不含可见的团聚体。图 2A 和 2B 分别呈现了在加烧结助剂和不加液体烧结助剂的条件下制备的陶瓷锆石粉末。利用烧结助剂通过喷雾干燥过程制备的样品不含可观察到的团聚体。

[0056] 与未经涂布的常规锆石粉末相比,通过喷雾干燥过程制备的陶瓷组合物还具有增加的表面积。在一个具体方面,与异丙氧基钛烧结助剂接触和 / 或涂布有该烧结助剂的锆石粉末的氮表面积 (BET) 从 2.09 米<sup>2</sup>/克增加到 2.63 米<sup>2</sup>/克。

[0057] 形成所需形状

[0058] 所得锆石粉末与液体和 / 或溶胶烧结助剂的混合物可形成具有任何所需形状的生坯体,如等静压管的生坯体。本文所用生坯体包括已形成但未烧制的陶瓷材料。成形步骤可包括任何合适的成形技术,包括耐火陶瓷行业所熟知的技术。成形步骤可包括挤出工艺、等静压工艺、滑移浇铸工艺或其组合。在一个方面,成形步骤是挤出工艺,其中组合物以等静压管棒的形式挤出。在另一个方面,可对预烧制组合物进行等静压压制,形成所需形状。可对预烧制组合物进行振实和 / 或真空处理步骤,使粉末在环境条件下实现高度压紧,然后在约 18000psi 下等静压压制约 0.5 至约 5 分钟。

[0059] 随后,可根据本领域目前已知的技术或者将来开发出来的改进技术制备耐火体。烧制该耐火体,将至少一部分添加剂前体转变为纯的或基本上纯的氧化物,并烧结组合物中的至少一部分锆石。烧制步骤可包括在一定的温度和加热时间条件下对所形成的生坯体加热,足以形成稳定的耐火陶瓷体。在一个方面,烧制步骤可包括在约 1400℃至约 1580℃的电炉中将所形成的生坯体加热约 1 小时至约 48 小时。在另一个方面,烧制步骤可包括在约 1550℃至约 1650℃的电炉中将所形成的生坯体加热约 2 小时至约 24 小时。耐火陶瓷的烧制技术是已知的,本领域的技术人员不难为本发明的耐火陶瓷组合物选择合适的烧制步骤并实施。

[0060] 烧制的耐火陶瓷体

[0061] 由这种组合物制得的陶瓷制品的振实密度比由未经涂布的锆石粉末制备的可比制品大约 10%至约 30%,其机械强度比由未经涂布的锆石粉末制备的可比制品大 20%以上。此外,这种制品的蠕变速率低于约  $1 \times 10^{-6}$ /小时,比常规锆石等静压管材料低约 50%或

以上。图 3A 和 3B 是扫描电子显微照片,分别显示了在不加烧结助剂和根据本发明加 TiO<sub>2</sub> 烧结助剂的情况下制备的等静压陶瓷制品的局部显微照片。图 4 是根据本发明的多个方面制备的等静压锆石陶瓷制品的高分辨率显微照片,显示了锆石颗粒上的 TiO<sub>2</sub> 单涂层。

[0062] 尽管本发明的多个方面已经在附图中展示,并在详细描述部分作了描述,但应当理解,本发明不受限于所披露的方面,而是可以对其作出许多重新设置、改进和替代,只要不背离以下权利要求书所列举和限定的本发明精神。

[0063] 实施例

[0064] 为了进一步阐释本发明的原理,提供以下实施例,向本领域的普通技术人员对本发明要求保护以及评价的制品、器件和方法的完整说明和描述。这些实施例纯粹是本发明的示例,不对本发明人视为其发明的内容的范围构成限制。发明人已尽力保证数据(例如量、温度等)的准确性;然而,应说明存在一些误差和偏差。除非另有说明,否则温度以℃表示,或者是环境温度,压力为大气压或接近大气压。可以采用的工艺条件可具有许多变化和组合,以达到最佳的产品质量和性能。只需合理的常规实验来优化这些工艺条件。

[0065] 实施例 1——制备锆石等静压管棒

[0066] 在第一个实施例中,利用下表 1 所示锆石组合物制备陶瓷制品。在进行成形步骤之前,在量筒中将粉末振实 3 至 5 分钟,直到粉末体积不再减小,然后测量每种锆石组合物的振实密度。然后,在 18000psi 下将粉末等静压压制 30 至 60 秒。在 1600℃烧制 24 小时,制得锆石陶瓷。在锆石等静压棒(iso-bar)(3 毫米×5 毫米×160 毫米棒)上测量几何密度。接着,利用四点断裂模量(MOR)测试法测量它们在环境条件下的机械强度。还利用 1000psi 载荷测量它们在 1180℃下的蠕变速率,该蠕变速率代表材料的第二蠕变阶段(稳定蠕变阶段)。

[0067] 表 1- 含添加剂和不含添加剂的锆石的性质

[0068]

| 样品 | 振实密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) | 几何密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) | MOR<br>(psi) | 蠕变速率<br>(10 <sup>-6</sup> /小时) | 涂层 | 评价   |
|----|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------------|----|--|
| A  | 1.89                         | 3.859                        | 17650        | 1.78                           | 无  | 干混   |
| B  | 2.00                         | 3.837                        | 18350        | 1.74                           | 无  | 自 H <sub>2</sub> O 喷雾干燥  |
| C  | 2.22                         | 3.924                        | 18184        | 1.26                           | 无  | 自 IPA 喷雾干燥   |
| D  | 2.38                         | 4.101                        | 21924        | 0.73                           | 有  | 含 TiO <sub>2</sub> /IPA, 自 IPA<br>喷雾干燥                           |
| E  | 2.33                         | 3.987                        | 18151        | 0.42                           | 有  | 含 TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, 自 H <sub>2</sub> O<br>喷雾干燥 |

[0069] 上表 1 中所列每份样品所用的锆石粉末的 D<sub>50</sub> 为 7 微米 [电磨 (E-milled) 7 微米锆石]。样品 A、B 和 C 不含添加剂, 而样品 D 和 E 含 0.4 重量%的 TiO<sub>2</sub> 添加剂。样品 A 利用锆石粉末的干混物制备, 然后进行等静压压制。样品 B 和 C 通过喷雾干燥分散在 (B) 水中或者 (C) 异丙醇 (IPA) 中的锆石的方式制备。样品 D 通过混合异丙氧基钛和 IPA 制备, 样品 E 利用 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子水溶胶, 根据本发明的多个方面制备。

[0070] 例如从样品 A 到样品 B 的振实密度的改善,可归因于喷雾干燥工艺。此外,从样品 B 和 C 到样品 D 和 E,它们之间的差异(例如密度和 / 或 MOR 增加)可归因于添加剂的使用。更明显的是,样品 D 的蠕变速率约为常规锆石材料(例如样品 A)的蠕变速率的 41%。

[0071] 可以对本文所述的组合物、制品、器件和方法作出各种改进和变化。当考虑本说明书和在实践中应用本文所述的组合物、制品、器件和方法之后,本文所述的组合物、制品、器件和方法的其他方面将变得显而易见。说明书和实施例都应视作示例。

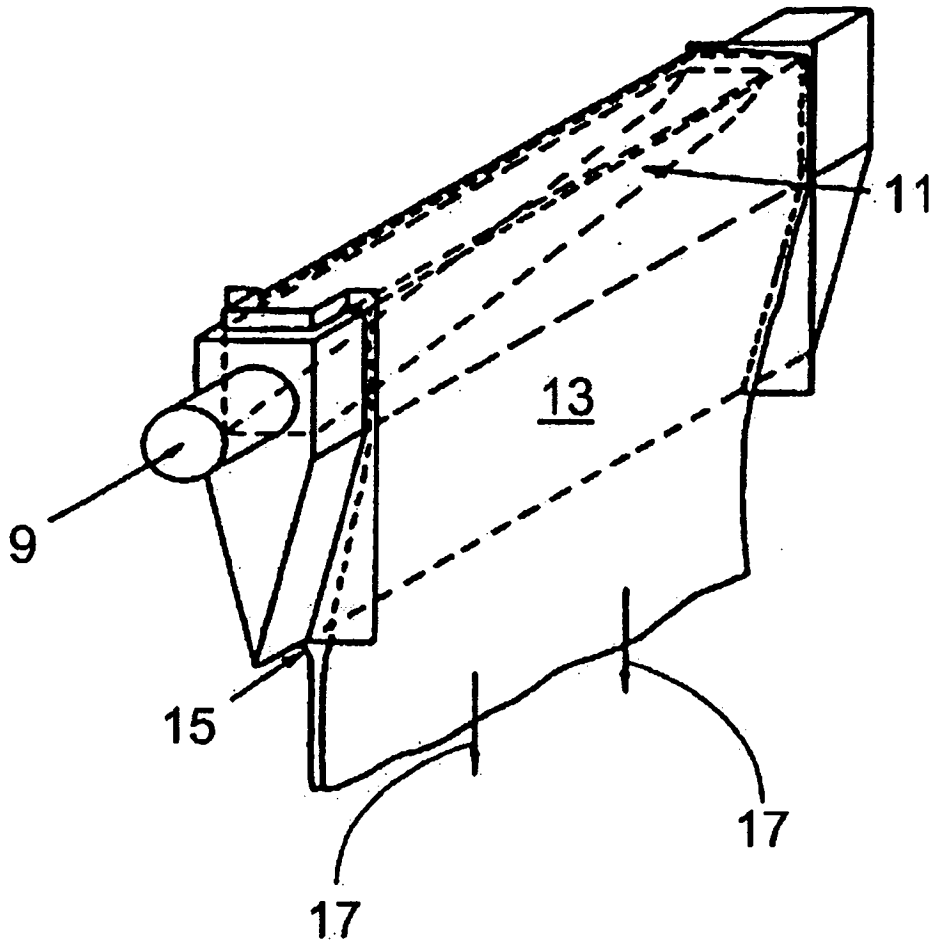
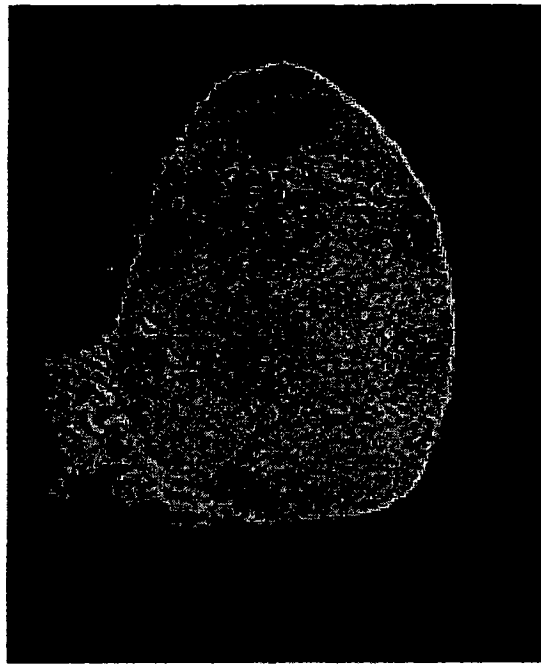


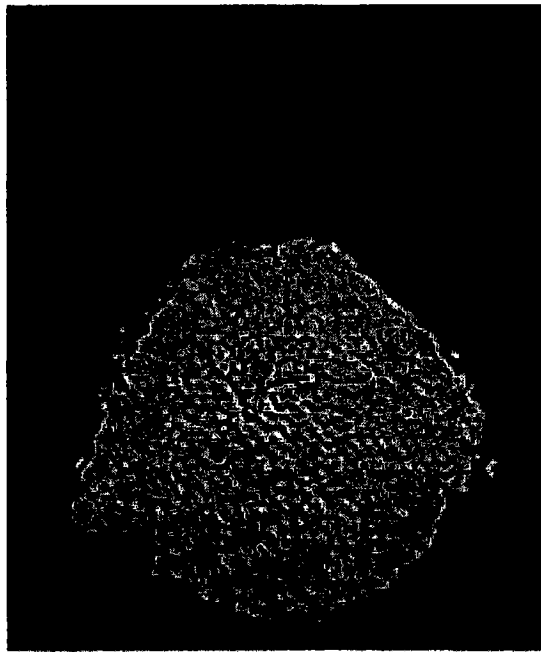
图 1



图 4



**B**



**A**

图 2

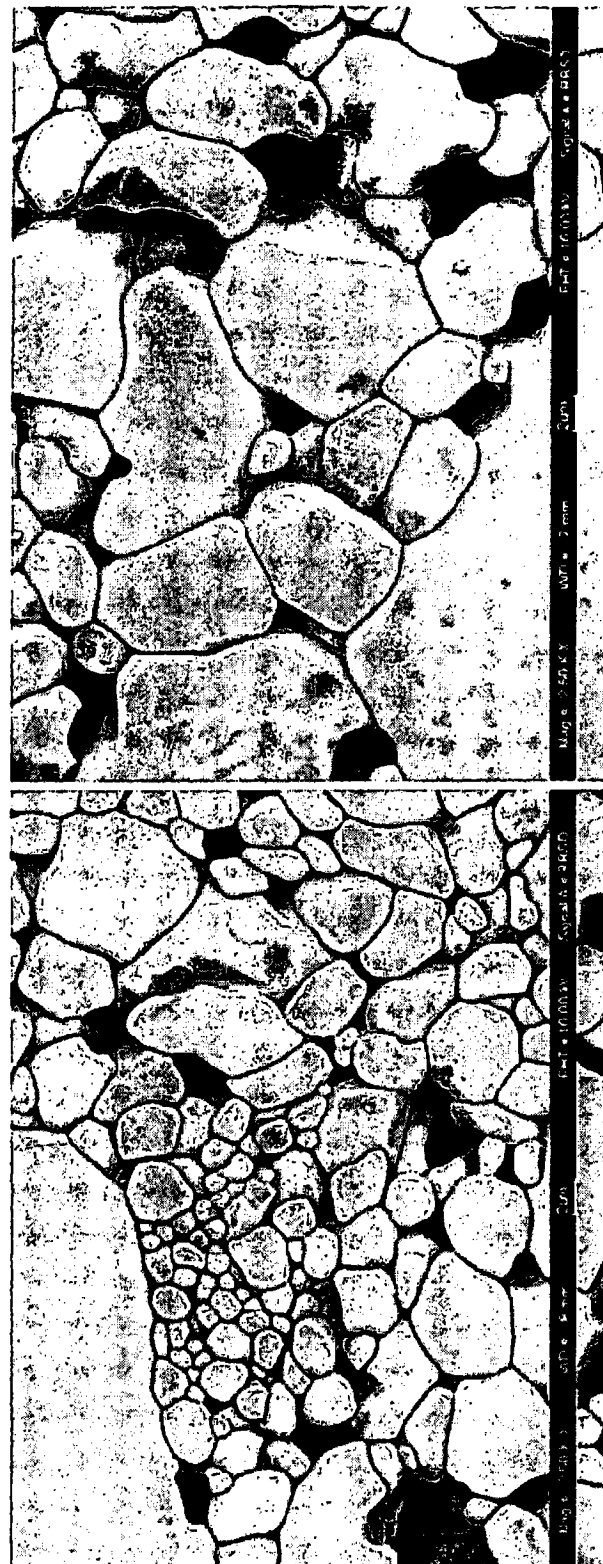


图 3