



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103857625 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280049605. 9

(22) 申请日 2012. 08. 03

(30) 优先权数据

61/545, 243 2011. 10. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/049505 2012. 08. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/055432 EN 2013. 04. 18

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 B·U·科尔布 B·C·费塞尔

M·果兹格尔 P·S·霍尔

H·豪普特曼 M·J·亨德里克森

K·M·汗帕尔 J·W·朗加巴赫

J·P·马特斯 R·R·诺乔克

P·D·彭宁顿 G·舍希纳

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 陈长会

(51) Int. Cl.

C01G 25/00(2006. 01)

C01G 25/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101132989 A , 2008. 02. 27, 权利要求 1-20.

CN 101456569 A , 2009. 06. 17, 说明书第 1-7 页.

CN 102224106 A , 2011. 10. 19, 权利要求 1-35.

W0 2005/091972 A2 , 2005. 10. 06, 权利要求 1-51.

审查员 刘艳

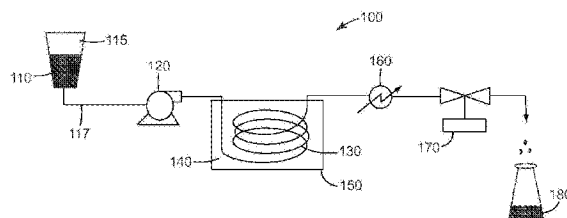
权利要求书2页 说明书87页 附图4页

(54) 发明名称

气凝胶、煅烧和结晶制品以及制备它们的方法

(57) 摘要

气凝胶、煅烧的制品和包含 ZrO_2 的结晶制品。结晶金属氧化物制品的示例性用途包括牙科制品(例如修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物和龋齿衬剂、以及牙桥框架)、和矫正器具(例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)。



1. 一种块状气凝胶, 所述块状气凝胶包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒, 其中所述结晶金属氧化物颗粒以所述块状气凝胶的总体积计在 3 至 20 体积% 的范围内, 其中至少 70 摩尔% 的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 。

2. 根据权利要求 1 所述的块状气凝胶, 其中所述结晶金属氧化物颗粒具有 1 至 15 摩尔% 范围内的为 Y_2O_3 的所述结晶金属氧化物。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的块状气凝胶, 其中所述结晶金属氧化物颗粒包含第一多个颗粒和第二多个不同颗粒。

4. 一种制备无裂缝煅烧的金属氧化物制品的方法, 所述制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度, 30 至 95% 理论密度范围内的密度, 以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸, 其中至少 70 摩尔% 的所述金属氧化物为结晶 ZrO_2 , 并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸, 所述方法包括将根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的块状气凝胶在至少一个温度下加热一段时间, 所述加热足以提供所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 所述方法还包括化学处理所述煅烧的金属氧化物制品以移除挥发性离子。

6. 一种制备包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒的气凝胶的方法, 其中所述结晶金属氧化物颗粒以所述气凝胶的总体积计在 3 至 20 体积% 的范围内, 其中至少 70 摩尔% 的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 所述方法包括:

提供第一氧化锆溶胶, 所述第一氧化锆溶胶包含具有不大于 50 纳米平均原生粒度的结晶金属氧化物颗粒, 其中至少 70 摩尔% 的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ;

任选地, 浓缩所述第一氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶;

将自由基反应性表面改性剂加入到所述第一氧化锆溶胶或所述浓缩的氧化锆溶胶中以提供可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶;

将自由基引发剂加入到所述可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶中;

在至少一个温度下加热一段时间以形成凝胶, 所述加热足以使所述自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合, 所述自由基表面改性的氧化锆溶胶包含所述自由基引发剂;

任选地, 如果存在水, 则经由醇交换从所述凝胶中移除水以提供至少部分脱水的凝胶; 以及

如果存在醇, 则经由超临界提取从所述凝胶中提取醇以提供所述气凝胶。

7. 一种无裂缝煅烧的金属氧化物制品, 所述制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度, 30 至 95% 理论密度范围内的密度, 以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸, 其中至少 70 摩尔% 的所述金属氧化物为结晶 ZrO_2 , 并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

8. 根据权利要求 7 所述的无裂缝煅烧的金属氧化物, 其中所述金属氧化物包含 1 至 15 摩尔% 范围内的为 Y_2O_3 的所述金属氧化物。

9. 一种制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法, 所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度, 以及至少 98.5% 理论密度的密度, 其中至少 70 摩尔% 的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 并且其中所述 ZrO_2 具有小于 400 纳米的平均晶粒尺寸, 所述方法包括将权利要求 7 或 8 的无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间, 所述加热足以提供所述无裂缝结晶金属氧化物制品。

10. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5%理论密度的密度,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸。

11. 根据权利要求 10 所述的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为牙科制品。

12. 根据权利要求 10 所述的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为矫正器具。

13. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5%理论密度的密度,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 1 至 5 摩尔%范围内的所述结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 175 纳米的平均晶粒尺寸。

14. 一种制备权利要求 13 的无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述方法包括将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供所述无裂缝结晶金属氧化物制品,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95%理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔%的所述无裂缝煅烧的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 1 至 5 摩尔%范围内的所述结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

15. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5%理论密度的密度,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔%范围内的所述结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 100 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸。

16. 一种制备权利要求 15 的无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述方法包括将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供所述无裂缝结晶金属氧化物制品,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95%理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔%的所述无裂缝煅烧的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔%范围内的所述结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

17. 一种制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5%理论密度的密度,其中至少 70 摩尔%的所述结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,并且其中所述 ZrO_2 具有小于 300 纳米的平均晶粒尺寸,所述方法包括在空气中将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下无压加热一段时间,所述加热足以提供所述无裂缝结晶金属氧化物制品,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度,至少 30%理论密度的密度,其中至少 70 摩尔%的所述金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸,其中所述方法在不大于 1400℃下实施。

气凝胶、煅烧和结晶制品以及制备它们的方法

背景技术

[0001] 通常由称为烤瓷熔附金属的方法进行牙齿修复如牙冠和牙桥。金属牙内冠或支撑结构覆有具有不同半透明度的玻璃层。不透明层覆盖金属以掩蔽其颜色,随后覆盖更加半透明的层以改善美观的外观。近年来,呈现全陶瓷牙齿修复的趋势;牙冠、牙桥、镶体等。具体地讲,向牙冠和牙桥提供结构支撑的金属牙内冠正在被高强度陶瓷取代。这些材料具有更好匹配天然牙齿的颜色和半透明性特征,并且产生更美观的外观。

[0002] 氧化锆由于其高强度和韧性而成为本专利申请的优选材料。使得它们不转变回裂缝尖端应力区域内的单斜晶相。随着四方形式氧化钇稳定剂的含量减少,四方形式变得热力学较不稳定,并且临界晶粒尺寸减小。单斜从室温至至多约 950-1200℃ 是稳定的,四方从 1200℃ 至约 2370℃ 是稳定的,而立方在 2370℃ 以上是稳定的。将氧化锆烧结至高密度一般需要 1100℃ 以上的温度。单斜晶相在烧结期间通常转变成四方,然后在冷却时转变回单斜。遗憾的是,该转变伴随体积膨胀,这造成陶瓷开裂,并且通常断裂分离。可将稳定剂如氧化钇加入到氧化锆中以避免该破坏性的转变。通常,当加入大于约 2 摩尔 % 的氧化钇时,四方晶相可在冷却期间保持为亚稳相。当加入大于约 8 摩尔 % 氧化钇时,在烧结温度下形成立方晶相,并且在冷却期间保持。介于这些氧化钇的含量之间,在烧结期间形成四方和立方晶相的混合,并且在冷却期间通常保持。在快速冷却条件下,可使立方晶相变形形成称为四方柱的另一种四方晶相。

[0003] 用 2-3 摩尔 % 氧化钇稳定的氧化锆作为结构陶瓷尤其有吸引力,因为它可表现出大幅相变增韧度。在该氧化钇含量下,所述材料主要由亚稳四方晶体组成,剩余为立方或四方柱。当裂缝经过所述材料时,它触发开裂末端附近的四方晶体转变成单斜形式,伴有相关联的体积膨胀。这种用作增韧机制的局部膨胀阻止了裂缝延伸。

[0004] 增韧量取决于晶粒尺寸、氧化钇含量、和基体束缚。随着晶粒尺寸的减小,四方形式变得更加稳定。当晶粒尺寸恰好低于四方晶相亚稳时的临界晶粒尺寸时,获得最佳的增韧度。如果晶粒尺寸超过临界尺寸,则四方晶相可自发地贯穿整个材料转变成单斜形式,造成广泛开裂。如果晶粒尺寸远低于临界尺寸,则四方晶体稳定。使得它们不转变回裂缝尖端应力区域内的单斜晶相。随着四方形式氧化钇稳定剂的含量减少,四方形式变得热力学较不稳定,并且临界晶粒尺寸减小。

[0005] 如 *Scripta Materialia* (材料快报) 34 (5) 809-814 (1996) 中一般论述的,在 3 摩尔 % 氧化钇的总组成下,获得优异的增韧性,晶粒尺寸接近 500nm,但是在晶粒尺寸接近 100nm 下,韧性降低。虽然总组成为 3 摩尔 % 氧化钇,但是四方晶相包含约 2 摩尔 % 的氧化钇,剩余的在也存在的立方晶相中。随着整体氧化钇含量在四方晶相和立方晶相共存范围中从 2-9 摩尔 % 变化,四方晶相自身的氧化钇含量是恒定的。因此,临界晶粒尺寸在该范围也是恒定的。则应预计,当两相材料的晶粒尺寸降低至接近 100nm 的数值时,相变增韧的效果也降低。对可提供增韧效应的绝对最小晶粒尺寸的一些认识可见于纯四方材料的研究,此时氧化钇的量可降至更低程度。此外,如 *Journal of Acta Materialia* (材料学报期刊), 50, 第 4555-62 页 (2002) 中一般论述的,如果氧化钇的量降至 1 摩尔 %,则在 90nm 下可获得

优异的增韧性,而在低于约 75nm 时快速下降。

[0006] 随着四方加立方范围内总体氧化钇组成的提高,存在的四方晶相的量将降低。因此将预计,随着材料中四方晶相的量的减少,材料的韧性和强度下降。

[0007] 基体束缚是四方晶体试图抵抗其周围环境转变(膨胀)时邻近晶体施加在其上的阻力。在完全致密的材料中,邻近晶粒提供高度的基体束缚。多孔材料为局部膨胀提供空间,因此基体束缚较低。

[0008] 概括地说,对于给定的氧化钇含量,当晶粒尺寸恰好低于临界晶粒尺寸时,预计增韧度和强度最佳,所述材料是完全致密的,并且包含高份数的四方晶相。因晶粒尺寸的减少实现的光学半透明性改善必须与晶粒尺寸低于 100nm,尤其低于 75nm 时预计的韧性损失保持平衡。较高立方含量下可预计的透光性改善还必须与较少四方晶粒时预计的韧性损失保持平衡。

[0009] 氧化锆的高强度和韧性使得很难将完全致密的材料铣削成复杂的形状。铣削操作缓慢,并且工具磨损高。为克服该限制,可使用部分致密(煅烧)的主体(称为铣块)将氧化锆铣削成形。所述铣块通常是 50% 致密的。它具有足够的处理强度,并且易于铣削,工具磨损最小。然后可将成型修复物加热(烧结)以形成完全致密的制品,所述制品结实并且稍微半透明。在烧结过程中,所述材料在线性维度上收缩约 20%,因为它变得更致密。可通过使用光学扫描仪和计算机设计说明该收缩,从而获得修复物的三维图像。可将该图像文件拉伸以补偿烧结收缩,然后传送至计算机控制的铣削机械,以制备修复物。高温下烧结,制得最终致密的修复物。

[0010] 虽然氧化锆具有有限的半透明度,但是期望更高的半透明度,以实现甚至更好的牙科应用外观。由于陶瓷孔对光的散射,陶瓷外观通常是不透明的。为了实现甚至是有限的半透明度,陶瓷密度通常大于理论值的 99%。较高的透明度可能需要 99.9% 以上或甚至 99.99% 的水平。本领域中已知的获得非常高的陶瓷材料密度的两种方法是热等静压和放电等离子烧结。然而,这些方法所需的设备相对昂贵,并且不是很好的适用于在大多数牙齿修复实验室的使用。而且,该设备中所用的保护性气氛和 / 或石墨模具可能导致氧化锆因化学还原而变色(氧化锆失氧)。

[0011] 能够限制陶瓷半透明度的另一个因素是具有不同折射率的两个或更多个固相的存在。在该情况下,为改善透明性,需要降低这些相的尺寸至显著低于可见光波长,以避免过度散射。如果材料显示出双折射(即在不同的晶向具有不同的折射率),即使在单相材料中也可能发生散射。然后当光从一个晶体穿过晶界至具有不同取向的另一个晶体时,光折射并且反射(散射)。在这种情况下,也需要晶体尺寸小于可见光波长,以实现高半透明度。由于这些原因,高度半透明的陶瓷通常由不表现出双折射的单相立方材料加工成形。然而,在氧化锆陶瓷的情况下,由于氧化锆立方形式不相变增韧,因此强度受损。

[0012] 烧结纳米颗粒(10-100nm)是制备陶瓷中小晶粒的一种方式。小尺寸增加压实的动力(即表面积减少)。遗憾的是,纳米颗粒趋于形成牢固的附聚物,其不易于在压制操作期间分解。附聚物中的颗粒一般比周围颗粒填充更致密,在最终烧结主体中产生不一致的孔结构。已证明,不使用高压工艺获得完全致密、高度半透明的制品是困难的。

[0013] 纳米尺寸颗粒的溶胶-凝胶加工是避免附聚并且获得强度和半透明度两者所期望的高密度和小晶粒尺寸的一种途径。该工艺方法的困难在于,它自身不适于制备较大制

品。它已成功地应用于纤维、小珠和磨料的生产中,但是它不是很好的适于制备尺寸大于约 1mm 的大体积制品。问题发生在干燥凝胶时,此时毛细管力造成高度收缩和开裂,除非使用较长的干燥工艺。此外,对于具有有机稳定剂以保持颗粒均匀分散的纳米颗粒溶胶,难以在加热期间移除这些有机物,而不形成裂缝。纳米颗粒致密填充于干燥主体内,意味着移除挥发性物质所需的开放性孔通道较小,造成主体内压力聚集。而且,如果有机物将干燥主体内的单独颗粒分隔,则移除有机物时将发生收缩。由于接近表面的有机物最易挥发,因此可能发生不一致的收缩。

[0014] 已知,从整体凝胶中超临界提取液体,可消除干燥期间的开裂,因为不存在毛细管力。此外,缺乏将颗粒拉在一起的毛细管力,趋于获得更多相对开放的结构,通常称为气凝胶。气凝胶可具有 90% 或更大的孔体积。气凝胶更多的开放结构预计将有助于任何存在的有机物的均匀挥发。然而,气凝胶的相对密度低(通常 <10% 的理论值)呈现出问题,因为一般已知,为在烧结期间压实,期望高堆积密度的颗粒。虽然二氧化硅气凝胶已成功烧结至完全致密,但未认为将结晶气凝胶烧结至完全致密是可能的。由粘稠流体方法烧结二氧化硅,所述方法比造成结晶固体烧结的固态扩散机制快得多。

发明内容

[0015] 在一个方面,本公开描述了气凝胶(在一些实施例中,块状气凝胶(即具有至少 1mm (在一些实施例中,至少 1.5mm, 2mm, 3mm, 4mm, 5mm, 6mm, 7mm, 8mm, 9mm, 或甚至至少 10mm) 的 x、y 和 z 维度)),所述气凝胶包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒,其中所述结晶金属氧化物颗粒以所述气凝胶的总体积计在 3 至 20 体积 % 的范围内,其中至少 70 (在一些实施例中,至少 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 或甚至至少 99; 在 70 至 99, 75 至 99, 80 至 99, 或甚至 85 至 99 范围内)摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。本文所述气凝胶实施例的优点在于,尽管事实是它们具有较低密度并且由结晶颗粒构成,但是它们可被烧结成完全致密的材料。

[0016] 在另一方面,本公开提供了制备本文所述气凝胶的方法,所述方法包括:

[0017] 提供第一氧化锆溶胶,所述第一氧化锆溶胶包含具有不大于 50 纳米平均原生粒度的结晶金属氧化物颗粒,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ;

[0018] 任选地,浓缩所述第一氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶;

[0019] 将自由基反应性表面改性剂加入到氧化锆溶胶中(或如果适用,理解为浓缩的氧化锆溶胶)以提供可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶;

[0020] 将自由基引发剂加入到可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶中;

[0021] 在至少一个温度下加热一段时间以形成凝胶,所述加热足以使自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合,所述自由基表面改性的氧化锆溶胶包含所述自由基引发剂;

[0022] 任选地,经由醇交换从所述凝胶中移除水以提供至少部分脱水的凝胶;以及

[0023] 经由超临界提取从所述凝胶(或如果适用,理解为至少部分脱水的凝胶)中提取醇以提供所述气凝胶。

[0024] 在另一方面,本公开提供了无裂缝煅烧的金属氧化物制品(例如具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度),所述制品具有 30 至 95% 理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 , 并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

[0025] 在另一方面,本公开提供了制备本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品的方法,所述方法包括将本文所述气凝胶在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝煅烧的金属氧化物制品。

[0026] 在另一方面,本发明提供了无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 1 至 15 摩尔 % (在一些实施例中 1 至 9 摩尔 %) 的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸。在计算理论密度时,由 XRD 计算每种组合物的单位晶胞的体积,或经由离子半径和晶型来计算。

[0027]

$$\rho_{\text{理论}} = \frac{N_c A}{V_c N_A}$$

[0028] 其中

[0029] N_c = 单位晶胞中的原子数;

[0030] A = 原子量 [kg mol^{-1}];

[0031] V_c = 单位晶胞体积 [m^3];并且

[0032] N_A = 阿伏伽德罗数 [原子摩尔⁻¹]。

[0033] 在另一方面,本公开提供了制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,其中 1 至 5 摩尔 % (在一些实施例中 3.5 至 4.5 摩尔 %) 的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有 75 纳米至 175 纳米范围内的平均晶粒尺寸,所述方法包括将本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品。

[0034] 在另一方面,本发明提供了无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 1 至 5 摩尔 % (在一些实施例中,3.5 至 4.5 摩尔 %) 的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 175 纳米范围内(在一些实施例中,100 纳米至 165 纳米范围内)的平均晶粒尺寸。

[0035] 在另一方面,本公开提供了制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,其中 1 至 15 摩尔 % (在一些实施例中 1 至 9 摩尔 %) 的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有 75 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸,所述方法包括将本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品。

[0036] 在另一方面,本发明提供了无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理

论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔 % (在一些实施例中,7 至 8 摩尔 %) 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 100 纳米至 400 纳米范围内 (在一些实施例中,200 纳米至 300 纳米范围内) 的平均晶粒尺寸。

[0037] 在另一方面,本公开提供了制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔 % (在一些实施例中 7 至 8 摩尔 %) 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有 100 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸,所述方法包括将本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品。

[0038] 在另一方面,本公开提供了制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,并且其中所述 ZrO_2 具有小于 300 纳米的平均晶粒尺寸,所述方法包括在空气无压中将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下无压加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95% 理论密度范围内的密度,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸,其中所述方法在不大于 1400°C 下 (在一些实施例中,在 1000°C 至 1400°C,1000°C 至 1350°C,或甚至 1200°C 至 1300°C 范围内的至少一个温度下) 实施。

[0039] 在本申请中:

[0040] “聚集”是指两个或更多个原生颗粒的强缔合。例如,原生颗粒彼此可以化学结合。聚集体分裂成较小颗粒 (例如原生颗粒) 通常是难以实现的。

[0041] “气凝胶”是指三维低密度 (即小于 20% 理论密度) 的固体。气凝胶通常通过溶剂移除由凝胶形成,例如超临界条件下溶剂移除。在此过程期间,所述网络基本上不收缩,并且可获得高度多孔、均质、低密度的材料。

[0042] “附聚”是指两个或更多个原生颗粒的弱缔合。例如,原生颗粒可以由电荷或极性保持在一起。附聚体分裂成较小颗粒 (例如原生颗粒) 比聚集体分裂成较小颗粒的难度要小。

[0043] “缔合的”指聚集和 / 或附聚的两个或更多个原生颗粒的集合。类似地,术语“非缔合”指没有或基本上没有聚集和 / 或附聚的两个或更多个原生颗粒。

[0044] “煅烧”是指加热固体材料以驱除至少 90 重量 % 的挥发性化学结合组分 (例如有机组分) (相对于例如干燥,其中物理结合的水通过加热驱除) 的过程。煅烧通常在比进行预烧结步骤所需温度低的温度下进行。

[0045] “无裂缝”是指当以 20-20 视力距离 15cm (6 英寸) 观察时没有可见裂缝 (如果需要,可使用显微镜,其中使用透射偏振光观察样品);

[0046] “开裂”是指材料分离或分开 (即缺陷),其中两个维度上分离或分开的比率为约 1:10,其中对于未热处理的材料,一个维度单位高于约 40 μm 。一个最大维度小于 40 μm 的表面缺陷不认为是开裂。

[0047] “陶瓷”是指通过应用热制备的无机非金属材料。陶瓷通常坚硬、多孔并易碎,而且

与玻璃或玻璃陶瓷不同,它显示基本上完全结晶的结构。

[0048] “结晶”是指由在三个维度上周期性图案排列的原子组成的固体(即由 X 射线衍射测得,具有长范围晶体结构)。

[0049] “牙科研磨块”是指材料的实心块(三维制品),由其可加工出牙科制品、牙科工件、牙科支撑结构或牙科修复物。牙科研磨坯在两个维度上可具有约 20mm 至约 30mm 的尺寸,例如,可具有位于该范围内的直径,并且在第三维度上可具有特定长度。用于制造单个牙冠的坯料可具有约 15mm 至约 30mm 的长度,以及用于制造牙桥的坯料可具有约 40mm 至约 80mm 的长度。当被用于制造单个牙冠时,坯料的典型尺寸具有约 24mm 的直径和约 19mm 的长度。另外,当被用于制造牙桥时,坯料的典型尺寸具有约 24mm 的直径和约 58mm 的长度。除了上述维度以外,牙科研磨坯还可具有立方体、圆柱体或长方体形状。如果由一个坯料应该制造多于一个的牙冠或牙桥,则较大的研磨坯料可能是有利的。对于这些情况,圆柱体或立方体形状的研磨坯料的直径或长度可在约 100 至约 200mm 范围内,厚度在约 10 至约 30mm 范围内。

[0050] “牙科用陶瓷制品”是指可用于或待用于牙齿或口腔正畸领域,尤其用于制作或用作牙齿修复物、牙齿模型和其部件的任何制品

[0051] 牙齿制品的例子包括牙冠(包括单牙冠)、牙桥、镶体、高嵌体、镶面、牙套、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基牙、矫正器具(例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)以及它们的部件。牙齿表面不认为是牙科制品。

[0052] “水热”指把水性介质加热到水性介质标准沸点以上温度的方法,加热时的压力等于或大于防止水性介质沸腾所需的压力。

[0053] “在...范围内”包括范围的端点以及介于端点之间的所有数值。例如,1 至 10 的范围包括数值 1 和 10 以及介于 1 与 10 之间的所有数值。

[0054] “有机基质”是指任何有机化合物或此类化合物的混合物。有机基质常常包括一种或多种有机溶剂、一种或多种单体、一种或多种低聚物、一种或多种聚合物材料或者它们的组合。在多个实施例,有机基质为有机溶剂和可聚合组合物或聚合的组合物。

[0055] “原生粒度”是指非缔合单晶氧化锆颗粒的尺寸。通常采用本文所述的技术用 X 射线衍射(XRD)测定原生粒度。

[0056] “溶胶”是指包含尺寸在 1nm 至 100nm 范围内的离散颗粒的连续液相。

[0057] 关于溶胶的“稳定”是指溶胶在室温(如 20℃至 25℃)下保存至少一周后,溶胶沉淀中的颗粒不超过 5 重量%。例如,在这样的储存条件下,溶胶沉淀中存在的颗粒为小于 5 重量%、小于 4 重量%、小于 3 重量%、小于 2 重量%、小于 1 重量%或小于 0.5 重量%。

[0058] “渗滤”是采用超滤膜以从包含有机分子的溶液中完全移除、替换或降低盐或溶剂浓度的工艺。所述方法选择性地利用可渗透(多孔)的膜过滤器,以将溶液和悬浮液中的组分基于它们的分子尺寸而分开。

[0059] 本领域中已知,当常规 YTZP(氧化钇稳定化的四方)氧化锆与水(包括包含水的生物流体)长时间接触时(可采用下文例子部分中的水解稳定性测试,加速其效应),YTZP 表面处的相组成可变化(有时称“低温降解”)。即常规 YTZP 不具有良好的水解稳定性。四方晶相部分地转变成单斜晶相,这可能伴随材料表面糙化。对于例如生物医学应用,期望氧化锆材料在润湿条件下(分别水热处理)几乎不表现或不表现出四方至单斜的转变。其它详情可

见于例如 J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville 的 Annu. Rev. Mater. Res. (材料研究年评) 2007, 37, 1-32, 和 J. Chevalier, L. Gremillard, A. Virkar, D. R. Clarke 的 J. Am. Ceram. Soc. (美国陶瓷学会期刊) 2009, 92[9], 1901-1920 中。令人惊奇的是, 本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品的实施例具有良好的水解稳定性, 并且甚至在一些实施例中, 当本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品在 135°C 和 0.2MPa 压力下暴露于饱和蒸汽中 5 个小时, 额外一次、两次、三次、四次或甚至至少五次通过下文实例部分中的水解稳定性测试。

[0060] 本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品的示例性用途包括光学窗口、植入物(例如牙齿植入物、人造髋关节、和人造膝关节)、和牙齿制品, 尤其是牙齿陶瓷制品(例如修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架)、和矫正器具(例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)。其它应用可包括期望的高强度, 半透明度、高温稳定性、低至无水热降解、高折射率和/或低烧结温度的组合的应用。

附图说明

[0061] 图 1 为示例性连续水热反应器系统;

[0062] 图 2 为各个例子和比较例的相对于波长的总透射率;

[0063] 图 3 为各个例子和比较例的相对于波长的扩散透射率; 并且

[0064] 图 4 为示例性牙齿修复物的剖视图。

具体实施方式

[0065] 溶胶

[0066] 氧化锆溶胶为氧化锆基陶瓷颗粒分散体。氧化锆基陶瓷颗粒中的氧化锆是结晶的, 并且已观察为立方、四方、单斜、或它们的组合。由于立方晶相和四方晶相很难用 X 射线衍射技术来区分, 因此通常将这两相组合起来进行定量, 并将其称作立方 / 四方晶相。“立方 / 四方”或“C/T”在涉及立方加四方结晶相时互换使用。可通过(例如)测量每一种晶相的 X 射线衍射峰的峰面积并使用公式 (I) 来确定立方 / 四方晶相的百分比。

[0067] $\%C/T = 100(C/T) \div (C/T + M)$ (I)

[0068] 在公式 (I) 中, C/T 是指立方 / 四方晶相衍射峰的峰面积, M 是指单斜晶相衍射峰的峰面积, %C/T 是指立方 / 四方晶相的重量 %。X 射线衍射测量的细节在下文的例子部分中有更全面的描述。

[0069] 通常, 至少 50 (在一些实施例中, 至少 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 或至少 95) 重量 % 的氧化锆基颗粒以立方或四方晶体结构(即立方晶体结构、四方晶体结构、或它们的组合)存在。通常期望立方 / 四方晶相的含量更大。

[0070] 例如, 已观测到, 立方 / 四方晶体与在电子显微镜下观察时具有立方形状的低纵横比原生颗粒的形成相关联。该颗粒形状趋于较易分散在液体基质中。通常, 氧化锆颗粒具有至多 50nm (在一些实施例中, 至多 40nm, 30nm, 25nm, 20nm, 或甚至至多 15nm) 的平均原生粒度, 然而更大的尺寸也是可用的。平均原生粒度是指氧化锆颗粒的非缔合粒度, 可由例子部分所述的 x 射线衍射测定。本文所述的氧化锆溶胶通常具有 2nm 至 50nm (在一些实施例中, 5nm 至 50nm, 2nm 至 25nm, 5nm 至 25nm, 2nm 至 15nm, 或甚至 5nm 至 15nm) 范围内的原

生粒度。

[0071] 在一些实施例中,溶胶中的颗粒是非缔合的。在一些实施例中,所述颗粒聚集或附聚至至多 500nm 的尺寸。原生颗粒之间的缔合程度可以由体积平均粒度决定。如下文例子部分中所详述,可通过光子相关光谱法来测量体积平均粒度。简而言之,测量颗粒的体积分布(对应于给定粒度范围的总体积的百分比)。颗粒的体积与直径的三次方成比例。体积平均尺寸是对应于平均体积分布的颗粒尺寸。如果氧化锆基颗粒是缔合的,那么体积平均粒度提供了一种原生颗粒聚集体和 / 或附聚体的尺寸量度。如果氧化锆的颗粒是非缔合的,那么体积平均粒度提供了一种原生颗粒的尺寸量度。氧化锆基颗粒通常具有至多 100nm(在一些实施例中,至多 90nm, 80nm, 75nm, 70nm, 60nm, 50nm, 40nm, 30nm, 25nm, 20nm, 或甚至至多 15nm) 的体积平均尺寸。

[0072] 氧化锆溶胶中的原生颗粒之间的缔合度的定量尺度是分散指数。如本文所用,“分散指数”定义为体积平均粒度除以原生粒度。利用 X 射线衍射技术测定原生粒度(如加权平均微晶尺寸),利用光子相关光谱法测定体积平均粒度。随着原生颗粒之间缔合的减少,分散指数值趋近 1,但可以略高或略低。氧化锆基颗粒通常具有 1 至 7(在一些实施例中,1 至 5, 1 至 4, 1 至 3, 1 至 2.5, 或甚至 1 至 2) 范围内的分散指数。

[0073] 还可利用光子相关光谱法来计算 Z 平均原生粒度。Z 平均粒度用累积量分析由散射光强度的波动来计算,并且与粒径的六次方成比例。体积平均粒度的值通常为小于 Z 平均粒度。氧化锆颗粒趋于具有至多 100 纳米(在一些实施例中,至多 90nm, 80nm, 70nm, 60nm, 50nm, 40nm, 35nm, 或甚至至多 30nm) 的 Z- 平均尺寸。

[0074] 根据氧化锆基颗粒的制备方法,所述颗粒除无机氧化物之外还可包含至少一些有机材料。例如,如果所述颗粒采用水热方法制备,则一些有机材料可附接到氧化锆基颗粒的表面。虽然不愿受理论的束缚,据信有机材料源自给料中包含的羧化物物质(阴离子、酸、或二者),或作为水解和缩合反应的副产物而形成(即有机材料通常吸附在氧化锆基颗粒的表面)。例如,在一些实施例中,氧化锆基颗粒包含以所述颗粒重量计至多 15(在一些实施例中,至多 12, 10, 8, 或甚至至多 6) 重量 % 的有机材料。

[0075] 虽然可使用多种已知方法中的任一种来提供氧化锆基颗粒,但是优选采用水热技术来制备它们。在一个示例性实施例中,氧化锆基溶胶通过水热处理含水金属盐(例如锆盐、钇盐和任选的镧系元素盐或铝盐)溶液、悬浮液或它们的组合来制备。

[0076] 被选为可溶于水中的含水金属盐通常溶于含水介质中。含水介质可为水或水与其它水溶性或与水混溶性材料的混合物。此外,通常选择在后续加工步骤中可移除并且非腐蚀性的含水金属盐和可能存在的其它水溶性或水混溶性材料。

[0077] 给料中溶解的盐的至少大部分通常为羧酸盐而非卤盐、卤氧化物盐、硝酸盐或含氧硝酸盐。虽然不愿受理论的束缚,但是据信给料中的卤离子和硝酸根阴离子趋于致使形成主要为单斜晶相而不是更期望的四方或立方晶相的氧化锆基颗粒。此外,与卤化物和硝酸盐相比,羧酸盐和 / 或其酸与有机基质材料往往更相容。虽然可使用任何羧酸根阴离子,但是羧酸根阴离子通常具有不大于 4 个碳原子(例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、或它们的组合)。溶解态盐通常为乙酸盐。给料还可包含例如羧酸根阴离子的对应羧酸。例如,由乙酸盐制备的给料通常含有乙酸。

[0078] 一种示例性锆盐为乙酸锆盐,由式如 $\text{ZrO}_{((4-n)/2)}^{n+}(\text{CH}_3\text{COO}-)_n$ 表示,其中 n 在 1 至 2

范围内。锆离子可以多种结构存在,取决于(例如)给料的pH。制备乙酸锆的方法描述于例如W.B.Blumenthal的“The Chemical Behavior of Zirconium”(锆的化学行为),第311-338页,新泽西州普林斯顿的D.Van Nostrand公司(D.Van Nostrand Company, Princeton, NJ)(1958)中。适宜的乙酸锆水溶液是可从例如新泽西州弗莱明顿的伊利可创镁业公司(Magnesium Elektron, Inc., Flemington, NJ)商购获得,其包含例如以所述溶液的总重量计至多17重量%的锆,至多18重量%的锆,至多20重量%的锆,至多22重量%,至多24重量%,至多26重量%,和至多28重量%的锆。

[0079] 相似地,示例性钇盐、镧系元素盐和铝盐通常具有羧酸根阴离子,并且是可商购获得的。然而,由于这些盐通常以比锆盐低得多的浓度水平使用,因此也可使用不是羧酸盐(例如乙酸盐)的盐(例如硝酸盐)。

[0080] 溶解于给料中的各种盐的总量可以很容易地以给料所选定的总固体百分比来确定。可计算出各种盐的相对量,从而为氧化锆基颗粒提供选定的组成。

[0081] 通常,给料的pH为酸性。例如,pH通常小于6,小于5,或甚至小于4(在一些实施例中,在3至4范围内)。

[0082] 给料的液相通常主要是水(即,所述液相是水基介质)。优选将水去离子化,以最大程度地减少向给料中引入的碱金属离子、碱土离子或二者。任选地,与水混溶的有机共溶剂在所述液相中的含量以所述液相的重量计为例如至多20重量%。适宜的共溶剂包括1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、和N-甲基吡咯烷酮。

[0083] 虽然给料通常为溶液并且不包含分散或悬浮的固体(例如晶种颗粒通常不存在于给料中),但是所述给料通常包含大于5(在一些实施例中,大于10,11,12,13,14,15,或至多19,20,21,22,23,24,或25;在一些实施例中,在10至25,12至22,14至20重量%,或甚至15至19范围内)重量%的固体,并且这些固体通常溶解。如本文所用,“固体重量%”是按在120℃下干燥样品计算的,并且是指给料中不是水、不是水混溶性共溶剂或不是可在至多120℃的温度下蒸发的另一种化合物的部分。固体重量%等于

[0084] $100(\text{干重}) \div (\text{湿重})$ 。

[0085] 在该公式中,术语“湿重”指给料样品在干燥前的重量,术语“干重”指样品干燥(例如在120℃下干燥至少30分钟)后的重量。经受水热处理时,给料中的各种溶解态盐类发生水解和缩合反应,以形成氧化锆基颗粒。这些反应通常伴随有酸性副产物的释放。即,副产物通常为对应于羧酸锆盐加上给料中的任何其他羧酸盐的一种或多种羧酸。例如,如果所述盐类为乙酸盐,则水热反应形成的副产物为乙酸。

[0086] 任何合适的水热反应器都可用于制备氧化锆基颗粒。反应器可为间歇式或连续式反应器。与在间歇式水热反应器中相比,在连续式水热反应器中加热时间通常更短,温度通常更高。水热处理的时间可根据例如反应器的类型、反应器的温度和给料的浓度而有所不同。反应器内的压力可以是自生的(即,水在反应器温度下的蒸汽压)、可以是液力的(即,由对抗约束抽吸流体造成的压力),或者可由添加诸如氮或氩之类的惰性气体产生。适宜的间歇式水热反应器得自例如伊利诺伊州莫林的帕尔仪器公司(Parr Instruments Co., Moline, IL)。一些适宜连续式水热反应器描述于例如美国专利5,453,262(Dawson等人)和5,652,192(Matson等人);Adschiri等人的J. Am Ceram Soc.(美国陶瓷学会期刊)75,1019-1022(1992);以及Dawson的Ceramic Bulletin(陶瓷公告),67(10),1673-1678

(1988) 中。

[0087] 如果使用间歇反应器来形成氧化锆基颗粒,则温度通常在 160℃至 275℃(在一些实施例中,160℃至 250℃,170℃至 250℃,175℃至 250℃,200℃至 250℃,175℃至 225℃,180℃至 220℃,180℃至 215℃,或甚至例如 190℃至 210℃)范围内。通常,给料通常在室温下放置在间歇式反应器中。将间歇反应器中的给料加热至指定温度,并且在该温度下保持至少 30 分钟(在一些实施例中,至少 1 小时,至少 2 小时,或甚至至少 4 小时)至至多 24 小时(在一些实施例中,至多 20 小时,至多 16 小时,或至多 8 小时)。例如,可在 0.5 至 24 小时范围内(在一些实施例中,在 1 至 18 小时,1 至 12 小时,或甚至 1 至 8 小时范围内)保持温度。可使用多种尺寸间歇反应器中的任一种。例如,间歇反应器的体积可在数毫升至数升或更大的范围内。

[0088] 在一些实施例中,使给料通过连续式水热反应器。如本文所用,关于水热反应器系统的术语“连续式”意指连续地引入给料,并且从受热区连续地移除流出物。给料的引入和流出物的移除通常发生在反应器的不同位置。连续的引入和移除可以是持续的或脉冲的。

[0089] 图 1 中示意性地示出了一种示例性连续式水热反应器系统 100。给料 110 容纳在给料槽 115 内。给料槽 115 用管子或管道 117 连接至泵 120。类似的管子或管道可用于连接管式反应器系统的其它部件。管子或管道 117 可由任何适宜的材料构成,例如金属、玻璃、陶瓷或聚合物。管子或管道 117 可以是例如在连续式水热反应器系统 100 的不受热且不处于高压的部分中的聚乙烯管或聚丙烯管。受热或处于压力下的任何管子往往由金属(例如不锈钢、碳钢、钛、镍等)制成,或者具有金属外壳。泵 120 用于将给料 110 引入管式反应器 130 中。也就是说,泵 120 连接至管式反应器 130 的入口。可以使用能够靠管式反应器 130 内的压力泵送的任何类型的泵 120。

[0090] 如本文所用,术语“管式反应器”是指加热的连续水热反应器系统的部分(即,加热区)。虽然图 1 所示的管式反应器 130 为盘管,但管式反应器可为任何适宜的形状。管式反应器的形状通常基于管式反应器的所需长度和用于加热管式反应器的方法来选择。例如,管式反应器可是直形的、U 形的或盘管形的。管式反应器的内部部分可以是空的,或可以包括挡板、球或其它已知的混合技术。

[0091] 如图 1 所示,将管式反应器 130 放置在加热介质容器 150 内的加热介质 140 中。加热介质 140 可为例如能够被加热至锆水解和缩合温度以上的温度的油、沙土、盐等。适宜的油包括植物油(例如花生油和卡诺拉油)。为防止或将油的氧化减至最小,一些植物油加热时最好保持在氮气下。其它适宜的油包括聚二甲基硅氧烷,如可以商品名“DURATHERM S”从纽约路易斯顿的耐热膜扩展流体公司(DurathermExtended Fluids, Lewiston, NY)商购获得的那些。适宜的盐包括例如硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钾、或它们的混合物。加热介质容器 150 可以是能够保持加热介质并且能够承受用于管式反应器 130 的加热温度的任何适宜的容器。可以使用任何适宜的装置来加热介质容器 150。在许多实施例中,将加热介质容器 150 定位于电加热线圈内。可用于替代加热容器 150 和 / 或加热介质 140 的其它类型加热器包括感应加热器、微波加热器、燃料加热器、加热带和蒸汽盘管。

[0092] 管式反应器 130 可由能够经受用于制备氧化锆颗粒的温度和压力的任何材料制成。管式反应器 130 优选由在酸性环境中可耐溶解的材料构成。例如,羧酸可存在于给料中,或者可作为连续式水热反应器系统内的反应副产物产生。在一些示例性的实施例中,管

式反应器由不锈钢、镍、钛或碳钢制成。

[0093] 在其它示例性实施例中,管式反应器的内表面包含氟化聚合物材料。该氟化聚合物材料可包括氟化聚烯烃。在一些实施例中,聚合物材料是聚四氟乙烯(PTFE),如以商品名“TEFLON”购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)的那些。一些管式反应器在金属壳体如不锈钢编织壳体内具有 PTFE 软管。这些羧酸可将金属从一些已知的水热反应器诸如那些由不锈钢构成的反应器浸析出。

[0094] 管式反应器 130 的第二末端通常连接至冷却装置 160。可使用任何合适的冷却装置 160。在一些实施例中,冷却装置 160 是包含管子或管道部分的换热器,所述管子或管道具有填充有冷却介质如冷却水的外护套。在其它实施例中,冷却装置 160 包含放置在含有冷却水的容器中的管子或管道的盘绕段。在这些实施例的任一者中,管式反应器流出物穿过管子部分,并且从管式反应器温度冷却至不大于 100℃(在一些实施例中,不大于 80℃, 60℃,或甚至不大于 40℃)的温度。还可使用其他含有干冰或制冷盘管的冷却装置。冷却后,可将反应器流出物排入产物收集容器 180 中。在将反应器流出物排入产物收集容器 180 中之前,优选不将其冷却至凝固点以下。

[0095] 管式反应器内部的压力至少部分可由背压阀 170 控制,所述背压阀 170 通常设置在冷却装置 160 和样品收集容器 180 之间。背压阀 170 控制连续式水热反应器系统 100 出口处的压力,并且帮助控制管式反应器 130 内的压力。背压通常为至少 100 磅/平方英寸(0.7MPa)(在一些实施例中,至少 200 磅/平方英寸(1.4MPa),300 磅/平方英寸(2.1MPa), 400 磅/平方英寸(2.8MPa),500 磅/平方英寸(3.5MPa),600 磅/平方英寸(4.2MPa),或甚至至少 700 磅/平方英寸(4.9MPa))。背压应该足够高,以防止管式反应器里面沸腾。

[0096] 管式反应器 130 的尺寸可变化,并可结合给料的流速进行选择来为管式反应器内的反应物提供合适的停留时间。可使用任何合适长度的管式反应器,前提条件是停留时间和温度足以使给料中的锆转化成氧化锆基颗粒。管式反应器通常具有至少 0.5 米(在一些实施例中,至少 1 米,2 米,5 米,10 米,15 米,20 米,30 米,40 米,或甚至至少 50 米)的长度。在一些实施例中,管式反应器的长度小于 500 米(在一些实施例中,小于 400 米,300 米,200 米,100 米,80 米,60 米,40 米,或甚至小于 20 米)。

[0097] 较小内径的管式反应器通常是优选的。例如,通常使用内径不大于约 3 厘米的管式反应器,因为用这些反应器可实现给料的快速加热。另外,与较大内径的那些反应器相比,对于较小内径的反应器来说,通过管式反应器的温度梯度较小。管式反应器的内径越大,这种反应器就越与间歇式反应器相似。然而,如果管式反应器的内径太小,则在操作期间由于材料在反应器壁上沉积而堵塞或部分地堵塞反应器的可能性增大。管式反应器的内径通常为至少 0.1cm(在一些实施例中,至少 0.15cm,0.2cm,0.3cm,0.4cm,0.5cm,或甚至至少 0.6cm)。在一些实施例中,管式反应器的直径不大于 3cm(在一些实施例中,不大于 2.5cm,2cm,1.5cm,或甚至大于 1 厘米;在一些实施例中,在 0.1 至 2.5cm,0.2cm 至 2.5cm, 0.3cm 至 2cm,0.3cm 至 1.5cm,或甚至 0.3cm 至 1cm 范围内)。

[0098] 在连续式水热反应器中,通常结合管式反应器的尺寸选择温度和停留时间,从而利用单一的水热处理使给料中至少 90 摩尔%的锆转化成氧化锆基颗粒。即,在单次穿过连续式水热反应器系统期间,给料中至少 90 摩尔%的溶解的锆转化成氧化锆基颗粒。

[0099] 作为另外一种选择,可使用例如多步水热方法。例如,给料可通过第一次水热处理

形成含锆中间体和副产物(例如羧酸)。通过从含锆中间体中除去第一次水热处理中产生的副产物的至少一部分,可形成第二给料。然后可对第二给料进行第二次水热处理,以形成含有氧化锆基颗粒的溶胶。该方法的其它详情描述于例如美国专利 7, 241, 437 (Davidson 等人) 中。

[0100] 如果使用两步骤式水热方法,则包含锆的中间体的转化百分比通常在 40 至 75 摩尔 % 范围内。可调整第一次水热处理中所用的条件,从而得到在该范围内的转化率。可使用任何合适的方法来除去第一次水热处理的副产物的至少一部分。例如,可通过多种方法如蒸发、渗析、离子交换、沉淀和过滤,除去羧酸如乙酸。

[0101] 当涉及连续式水热反应器时,术语“停留时间”意指给料处于连续式水热反应器系统的受热部分内的平均时间长短。对于图 1 中描述的反应器,停留时间为给料处于管式反应器 130 内的平均时间,并且等于管式反应器的体积除以给料通过管式反应器的流量。可通过改变管式反应器的长度或直径以及通过改变给料的流速来改变在管式反应器中的停留时间。在一些实施例中,停留时间为至少 1 分钟(在一些实施例中,至少 2 分钟,4 分钟,6 分钟,8 分钟,或甚至至少 10 分钟),通常不大于 240 分钟(在一些实施例中,不大于 180 分钟,120 分钟,90 分钟,60 分钟,45 分钟,或甚至不大于 30 分钟)。在一些实施例中,停留时间在 1 至 240 分钟,1 至 180 分钟,1 至 120 分钟,1 至 90 分钟,1 至 60 分钟,10 至 90 分钟,10 至 60 分钟,20 至 60 分钟,或甚至 30 至 60 分钟范围内。

[0102] 给料可以任何合适的流速通过管式反应器,只要停留时间的长度足以使溶解的锆转化成氧化锆基颗粒即可。即,通常根据使给料中的锆转化成氧化锆基颗粒所需的停留时间来选择流速。较高的流速对于增加生产能力以及对于最大程度地减少材料在管式反应器壁上的沉积是可取的。当增加反应器的长度时,或者当增加反应器的长度以及直径时,往往采用较高的流速。通过管式反应器的流动可是层流或湍流。

[0103] 在一些示例性连续式水热反应器中,反应器温度在 170 °C 至 275 °C,170 °C 至 250 °C,170 °C 至 225 °C,180 °C 至 225 °C,190 °C 至 225 °C,200 °C 至 225 °C,或甚至 200 °C 至 220 °C 范围内。如果温度大于约 275 °C,则对于一些水热反应器系统,压力可能不可接受地高。然而,如果温度低于约 170 °C,则采用典型的停留时间,给料中的锆向氧化锆基颗粒的转化率可小于 90 重量 %。

[0104] 水热处理的流出物(即,水热处理的产物)为氧化锆基溶胶。溶胶含有的氧化锆基颗粒为至少 3 重量 %,所述氧化锆基颗粒在水性介质中为分散的、悬浮的或它们的组合。在一些实施例中,氧化锆基颗粒可包含(a)以氧化锆基颗粒中的无机氧化物总摩尔数计 0 至 5 摩尔 % 的镧系元素氧化物,和(b)以氧化锆基颗粒中的无机氧化物总摩尔数计 1 至 15 摩尔 % 的氧化钇。氧化锆基颗粒为晶体,且平均原生粒度为不大于 50 纳米。在一些实施例中,氧化铈、氧化镁、氧化镱和 / 或氧化钙可与氧化钇一起使用或替代氧化钇。

[0105] 水热处理的溶胶流出物通常含有非缔合的氧化锆基颗粒。流出物通常为透明的或轻度浑浊的。相比之下,包含附聚或聚集颗粒的氧化锆基溶胶通常趋于具有乳状或浑浊的外观。由于氧化锆基溶胶中的原生氧化锆颗粒具有小尺寸和非缔合形式,所以氧化锆基溶胶通常具有高透光率。在制备透明或半透明的复合材料时,溶胶的高透光率是可取的。本文所用的“透光率”是指透过样品(即氧化锆基溶胶)的光量除以入射到样品上的总光量。可以用下述公式计算透光百分率

[0106] $100(I/I_0)$

[0107] 其中 I 是透过样品的光强度, I_0 是入射到样品上的光强度。可使用设置在 600 纳米波长的紫外 / 可见光分光光度计 (波程长度 1 厘米) 测定透光率。透光率是由溶胶中的氧化锆量决定的。对于具有约 1 重量 % 氧化锆的氧化锆基溶胶, 透光率通常为至少 70% (在一些实施例中, 至少 80%, 或甚至至少 90%)。对于具有约 10 重量 % 氧化锆的氧化锆基溶胶, 透光率通常为至少 20% (在一些实施例中, 至少 50%, 或甚至至少 70%)。

[0108] 在一些实施例中, 从氧化锆基溶胶中除去至少一部分水基介质。可采取去除水基介质的任何已知的方法。这种水基介质包含水, 并且往往包含溶解的羧酸和 / 或其阴离子, 这些羧酸和 / 或其阴离子是存在于给料中, 或者是水热反应器内发生的反应的副产物。如本文所用, 术语“羧酸和 / 或其阴离子”指羧酸、这些羧酸的羧酸根阴离子或它们的混合物。在一些实施例中, 从氧化锆基溶胶中除去至少一部分这些溶解的羧酸和 / 或其阴离子的方法是可取的。氧化锆基溶胶可经历例如蒸发、干燥、离子交换、溶剂交换、渗滤或渗析中的至少一种, 以例如浓缩、移除杂质、或与溶胶中存在的其它组分相容。

[0109] 在一些实施例中, 将氧化锆溶胶 (由水热方法或其它方法制得) 浓缩。随着去除流出物中存在的水的至少一部分, 浓缩或干燥过程往往导致溶解的羧酸的至少一部分蒸发。

[0110] 在其它实施例中, 氧化锆基溶胶可例如经历渗析或渗滤。渗析和渗滤均有助于除去至少一部分溶解的羧酸和 / 或其阴离子。对于渗析, 可以将流出物的样品放置在封闭的隔膜袋内, 然后放入到水浴内。羧酸和 / 或羧酸根阴离子会从隔膜袋内的样品中扩散出去。也就是说, 这些物质将从流出物中向外扩散, 穿过隔膜袋进入水浴, 以平衡隔膜袋内的浓度与水浴中的浓度。通常更换若干次浴中的水以降低袋内物质的浓度。通常选择的隔膜袋容许羧酸和 / 或其阴离子扩散, 但不容许氧化锆基颗粒从隔膜袋向外扩散。

[0111] 对于渗滤, 使用渗透膜过滤样品。如果适当地选择过滤器的孔径, 可以通过过滤器保留氧化锆颗粒。溶解的羧酸和 / 或其阴离子穿过过滤器。用新水更换穿过过滤器的任何液体。在不连续的渗滤处理中, 通常将样品稀释至预定的体积, 然后通过超滤浓缩回到初始体积。重复稀释和浓缩步骤一次或多次, 直至羧酸和 / 或其阴离子被除去或降低到可接受的浓度水平。在通常被称为等体积渗滤处理的连续渗滤处理中, 按与滤除液体相同的速率加入新水。溶解的羧酸和 / 或其阴离子在被除去的液体中。

[0112] 虽然大部分钇和镧 (如果存在的话) 掺入到结晶氧化锆颗粒中, 但是这些金属中有一部分可在渗滤或渗析过程期间被除去。渗滤后溶胶的实际组成可能不同于渗析之前的组成。例如, 观测到, 具有 $97.5:2.3:2\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}_2\text{O}_3$ 组成的所得溶胶在渗析后形成具有 $96.6:2.2:1.3\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}_2\text{O}_3$ 组成的溶胶。又如, 观测到, 具有 $88:12\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 组成的所得溶胶在渗析后形成具有 $90.7:9.3\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 组成的溶胶。最终溶胶和由这些制得的复合物的实际组成可由这些混合物数据和比例计算出来。

[0113] 氧化锆基溶胶包含分散和 / 或悬浮 (即分散、悬浮、或它们的组合) 于含水 / 有机基质中的氧化锆基颗粒。在一些实施例中, 氧化锆基颗粒可分散和 / 或悬浮于有机基质中, 而无任何其它表面改性。可将有机基质直接加入到氧化锆基溶胶中。而且, 例如, 可在处理以去除至少一部分水之后、在处理以去除至少一部分羧酸和 / 或其阴离子之后、或者在两个处理之后, 将有机基质加入到氧化锆基溶胶中。加入的有机基质通常包含可聚合组合物, 所述组合物随后聚合和 / 或交联形成凝胶。

[0114] 在一些实施例中,氧化锆基溶胶可经历溶剂交换过程。可将沸点高于水沸点的有机溶剂添加到流出物。适用于溶剂交换方法中的有机溶剂的例子包括 1- 甲氧基 -2- 丙醇和 N- 甲基吡咯烷酮。然后可经由方法如蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥,除去水。根据用于除水的条件,至少一部分溶解的羧酸和 / 或其阴离子也可以被除去。可将其他有机基质材料添加到处理过的流出物(即,可将其他有机基质材料添加到悬浮在溶剂交换处理中所用的有机溶剂中的氧化锆基颗粒)。

[0115] 在一些实施例中,用表面改性剂处理氧化锆基溶胶,以改善与有机基质材料的相容性。表面改性剂可由式 A-B 表示,其中 A 基团能够附着到氧化锆基颗粒的表面,而 B 是相容性基团。基团 A 可通过吸附、形成离子键、形成共价键或它们的组合附着到表面。基团 B 可为反应性的或非反应性的,并且通常往往赋予氧化锆基颗粒与有机溶剂、其他有机基质材料(如单体、低聚物或聚合物材料)或这两者相容(即,可混溶)的特性。例如,如果溶剂是非极性的,则基团 B 通常也选择为非极性的。合适的 B 基团包括芳族、脂族或既是芳族又是脂族的直链或支链烃。所述表面改性剂包括羧酸和 / 或其阴离子、磺酸和 / 或其阴离子、磷酸和 / 或其阴离子、膦酸和 / 或其阴离子、硅烷、胺和醇。适宜的表面改性剂还描述于例如 PCT 专利申请公开 W02009/085926 (Ko1b 等人)中,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0116] 可采用常规技术,将表面改性剂加入到氧化锆基颗粒中。可在任何从氧化锆基溶胶中除去羧酸和 / 或其阴离子的至少一部分之前或之后添加表面改性剂。可在从氧化锆基溶胶中除去水之前或之后添加表面改性剂。可在表面改性之前、之后或在表面改性的同时,加入有机基质。加入表面改性剂的各种方法还描述于例如 W02009/085926 (Ko1b 等人)中,其公开内容以引用的方式并入本文。

[0117] 可在室温(例如,20℃至 25℃)或在高温(例如高达约 95℃)下发生表面改性反应。当表面改性剂是酸如羧酸时,通常可以在室温下对氧化锆基颗粒进行表面改性。当表面改性剂是硅烷时,通常在高温下对氧化锆基颗粒进行表面改性。

[0118] 所述有机基质通常包含聚合物材料或聚合物材料的前体(如具有可聚合基团的单体或低聚物)以及溶剂。可采用常规技术,将氧化锆基颗粒与有机基质组合。例如,如果有有机基质是聚合物材料的前体,则可以在聚合反应之前添加氧化锆基颗粒。包含聚合物材料前体的复合材料通常在聚合之前成形。

[0119] 单体的代表性例子包括(甲基)丙烯酸酯基单体、苯乙烯基单体、和环氧基单体。反应性低聚物的代表性例子包括具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚酯、具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚氨酯、具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚醚、或丙烯酸类树脂。聚合材料的代表性例子包括聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、和聚苯乙烯。

[0120] 凝胶

[0121] 氧化锆基溶胶通常通过胶凝固化。优选地,胶凝过程允许形成大凝胶而无开裂,并且允许进一步加工凝胶而不导致开裂。例如,优选地,所述胶凝过程获得具有移除溶剂时不坍塌的结构凝胶。凝胶结构与超临界提取可能需要的多种溶剂和条件相容,并且在所述溶剂和条件下是稳定的。此外,所述凝胶结构需要与超临界提取流体(例如超临界 CO₂)相容。换言之,所述凝胶应稳定并且牢固,足以经受干燥,以制得稳定的凝胶,并且获得可加热以烧除有机物、预烧结以及硬化而不造成开裂的材料。优选地,所得凝胶具有相对小而均匀的孔尺寸,以有助于在低烧结温度下将它们烧结成高密度。然而优选地,凝胶的孔足够

大,以允许有机燃耗产物气体逸出,而不造成凝胶开裂。此外,胶凝步骤允许控制所得凝胶的密度,有助于后续的凝胶加工如超临界提取、有机燃耗和烧结。优选的是,所述凝胶包含最少量的有机材料或聚合物改性剂。

[0122] 本文所述凝胶包含氧化锆基颗粒。在一些实施例中,所述凝胶包含至少两类在结晶相、组成或粒度方面不同的氧化锆基颗粒。我们已发现,与由醇盐制得的凝胶相比,颗粒基凝胶可产生较少的收缩,在进一步加工期间,由醇盐制得的凝胶经历显著并且复杂的缩合和结晶反应。结晶性质允许不同纳米级晶体相的组合。申请人已观测到,通过这些反应性颗粒的聚合形成凝胶,获得有回弹力的强效凝胶。申请人还发现,使用溶胶与结晶颗粒的混合物,允许形成更强效和回弹力更大的凝胶以供进一步加工。例如,申请人观测到,包含立方和四方氧化锆颗粒的混合物的凝胶在超临界提取和有机燃耗步骤期间较不易于开裂。

[0123] 所述凝胶包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒,其中所述结晶金属氧化物颗粒的含量以所述凝胶总体积计在 3 至 20 体积 % 范围内,其中至少 70(在一些实施例中,至少 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 或甚至至少 99 ;在 70 至 99, 75 至 99, 80 至 99, 或甚至 85 至 99 范围内) 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。任选地,所述凝胶还可包含无定形非结晶氧化物源。

[0124] 在一些实施例中,对于本文所述凝胶,结晶金属氧化物颗粒具有 5 纳米至 50 纳米范围内(在一些实施例中,在 5 纳米至 25 纳米, 5 纳米至 15 纳米, 或甚至 5 纳米至 10 纳米范围内) 的平均原生粒度。通常,通过使用 X 射线衍射技术测定平均原生粒度。优选地,所述颗粒不附聚,但是也可使用具有一定聚集度的颗粒。

[0125] ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Al_2O_3 的示例性来源包括由任何适宜方法制得的结晶氧化锆基溶胶。上述溶胶是尤其适宜的。 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Al_2O_3 可存在于氧化锆基颗粒,和 / 或以单独的胶态颗粒或可溶性盐形式存在。

[0126] 在一些实施例中,对于本文所述凝胶,所述结晶金属氧化物颗粒包含第一多个颗粒和第二多个不同颗粒(即因平均组成、一个或多个相、微观结构和 / 或尺寸而可分辨)。

[0127] 通常,本文所述凝胶具有以所述凝胶总重量计至少 3 (在一些实施例中,至少 4, 5, 10, 15 或甚至至少 20) 重量 % 的有机内容物。在一些实施例中,本文所述凝胶具有以所述凝胶总重量计 3 至 30, 10 至 30, 或甚至 10 至 20 重量 % 范围内的有机内容物。

[0128] 任选地,本文所述凝胶包含 Y_2O_3 (例如 1 至 15, 1 至 9, 1 至 5, 6 至 9, 3.5 至 4.5, 或甚至 7 至 8 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3)、 La_2O_3 (例如至多 5 摩尔 % 的 La_2O_3)、或 Al_2O_3 (例如至多 0.5 摩尔 % 的 Al_2O_3) 中的至少一种。在一种示例性凝胶中,所述结晶金属氧化物包含 1 至 5 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 和 0 至 2 摩尔 % 范围内的 La_2O_3 , 以及 93 至 97 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。在另一种示例性凝胶中,所述结晶金属氧化物包含 6 至 9 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 和 0 至 2 摩尔 % 范围内的 La_2O_3 , 以及 89 至 94 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。在另一种示例性凝胶中,所述结晶金属氧化物包含 3.5 至 4.5 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 和 0 至 2 摩尔 % 范围内的 La_2O_3 , 以及 93.5 至 96.5 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。在另一种示例性凝胶中,所述结晶金属氧化物包含 7 至 8 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 和 0 至 2 摩尔 % 范围内的 La_2O_3 , 以及 90 至 93 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。可存在于本文所述凝胶中的其它任选的氧化物包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。可向所得无裂缝结晶金属氧化物制品添

加所期望着色的添加剂包括至少一种 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、 V_2O_5 、 W_2O_5 、或 CeO_2 。在一些实施例中,一种或多种任选氧化物的含量在约 10ppm 至 20,000ppm 范围内。在一些实施例中,希望存在足量的氧化物,使得无裂缝结晶金属氧化物制品具有牙齿的着色。

[0129] 制备本文所述凝胶的一种示例性方法包括提供第一氧化锆溶胶,所述溶胶包含具有不大于 15 纳米(在一些实施例中,在 5 纳米至 15 纳米范围内)平均原生粒度的结晶金属氧化物颗粒,其中至少 70(在一些实施例中,至少 75,80,85,90,95,96,97,98,或甚至至少 99;在 70 至 99,75 至 99,80 至 99,或甚至 85 至 99 范围内)摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。任选浓缩所述溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶。加入共溶剂、表面改性剂和任选的单体,同时搅拌以获得均匀分散的溶胶。而且,将自由基引发剂(例如紫外(UV)或热引发剂)加入到可自由基聚合的表面改性氧化锆溶胶中。任选用 N_2 气吹扫所得溶胶以移除氧气。所得溶胶可通过光化辐射或在至少一个温度下加热一段时间来胶凝以形成凝胶,所述光化辐射或加热足以使包含自由基引发剂的自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合。通常,所得凝胶为半透明的强固凝胶。

[0130] 在一些实施例中,用于制备本文所述气凝胶的溶胶包含氧化锆基颗粒,所述颗粒用可自由基聚合的表面处理剂/改性剂表面改性。所述溶胶可通过例如自由基(热引发或光引发)聚合胶凝。示例性的可自由基聚合的表面改性剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、和琥珀酸-2-(甲基丙烯酰氧基乙基)酯。向包含氧化锆的纳米颗粒赋予极性特征和反应性的示例性改性剂为琥珀酸-1-(甲基丙烯酰氧基聚乙二醇)酯。示例性的可聚合表面改性剂可为含羟基可聚合单体与环状酸酐如琥珀酸酐、马来酸酐和邻苯二甲酸酐的反应产物。示例性聚合含羟基单体包括丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、和甲基丙烯酸羟丁酯。丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基官能化聚环氧乙烷和聚环氧丙烷也可用作可聚合的含羟基单体。示例性可聚合硅烷包括烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷(例如 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、和 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷;3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、和 3-(丙烯酰氧丙基)甲基二甲氧基硅烷);甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷(如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷);巯烷基三烷氧基硅烷(例如 3-巯丙基三甲氧基硅烷);芳基三烷氧基硅烷(例如苯乙基乙基三甲氧基硅烷);乙烯基硅烷(例如乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)。

[0131] 在一些实施例中,用于制备本文所述气凝胶的溶胶包含氧化锆基颗粒,所述颗粒用非反应性表面改性剂表面改性,所述表面改性剂可向有机基质赋予附加的相容性。示例性非反应性表面改性剂包括 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)和 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸(MEAA)。其它示例性非反应性表面改性剂包括脂肪族或芳族酸酐与聚环氧烷单醚的反应产物(例如琥珀酸-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯、马来酸-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯、和戊二酸-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙基]酯)。在一些实施例中,所述表面改性剂为羧酸和/或其阴离子,而相容性基团向包含氧化锆的纳

米颗粒赋予非极性特征。例如,表面改性剂可以是具有直链或支链芳基或脂族烃基团的羧酸和/或其阴离子。示例性非极性表面改性剂包括辛酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸、以及它们的组合。示例性硅烷表面改性剂包括如氨基甲酸 N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯、氨基甲酸 N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(以商品名“SILQUESTA-1230”从俄亥俄州哥伦布的迈图特殊化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Columbus, OH) 购得)、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、和丙基三甲氧基硅烷、以及它们的组合。

[0132] 将表面改性剂加入到包含氧化锆的纳米颗粒中的方法是本领域已知的。可在例如任何从包含氧化锆的溶胶中除去至少一部分羧酸和/或其阴离子之前或之后添加表面改性剂。可在例如从包含氧化锆的溶胶中除去水之前或之后添加表面改性剂。可在例如表面改性之后或在表面改性的同时,加入有机基质。

[0133] 任选地,可将自由基反应性共聚单体掺入到所述溶胶中以共聚成凝胶。所述单体可为单官能的、双官能的或多官能的。所述单体可具有甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或苯乙烯官能团。所用单体类型可取决于所用的溶剂体系。所述单体可以是刚性的或柔性的。示例性单体包括甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、和丙烯酸丁酯。其它示例性单体包括二官能和多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(例如四丙烯酸季戊四醇酯和三丙烯酸季戊四醇酯(例如以商品名“SARTOMER SR444”和“SARTOMER SR295”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、乙氧基化四丙烯酸季戊四醇酯(例如以商品名“SARTOMER SR494”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、聚乙二醇(400)二(甲基丙烯酸酯)(例如以商品名“SARTOMER SR603”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、三丙烯酸乙氧基化(3)三羟甲基丙酯(例如以商品名“SARTOMER SR454”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、三丙烯酸乙氧基化(9)三羟甲基丙酯(例如以商品名“SARTOMER502”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、三丙烯酸乙氧基化(15)三羟甲基丙酯(例如以商品名“SARTOMER9035”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、以及它们的混合物。

[0134] 在一个示例性实施例中,所述凝胶通过表面改性颗粒与任选单体的自由基聚合反应而形成。所述聚合反应可由任何适宜的方法如热或光辐射或紫外引发剂引发。示例性热引发剂包括(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(例如以商品名“VAZ067”得自特拉华州威明顿的杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE))、偶氮双异丁腈(例如以商品名“VAZ064”得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company))、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)(例如以商品名“VAZ052”得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company))、和1,1'-偶氮双(环己腈)(例如以商品名“VAZ088”得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company))。也可使用过氧化物和氢过氧化物(例如过氧化苯甲酰和月桂基过氧化物)。引发剂的选择可受例如溶剂选择、溶解度和所期望的聚合温度的影响。优选的引发剂为以商品名“VAZ067”得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)的2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。

[0135] 示例性紫外引发剂包括1-羟基环己基二苯甲酮(例如以商品名“IRGACURE184”得自纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals

Corp., Tarrytown, NY)), 4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮(例如以商品名“IRGACURE2529”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.)), 2-羟基-2-甲基苯丙酮(例如以商品名“DAROCURE D111”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))、和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(例如以商品名“IRGACURE819”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))。

[0136] 在一些实施例中,溶解的氧气在形成氧化锆基凝胶之前从氧化锆基溶胶中移除。这可通过例如本领域已知的技术如真空除气或氮气吹扫来实现。例如,氧化锆基溶胶可通过在加热前用氮气吹扫来胶凝。在一些实施例中,可在进一步加工前将待胶凝的氧化锆基溶胶放置在模具中并且密封,与大气隔绝。

[0137] 凝胶中的液体可与第二液体交换,例如通过使凝胶在第二液体中浸泡足够长的时间以允许交换发生。例如,可通过使凝胶浸泡于无水溶剂(例如100%乙醇)中,移除凝胶中存在的水。在一个实施例中,使凝胶在量为凝胶中所存在水量的10倍的乙醇中浸泡24小时。然后用新鲜无水溶剂替换所述醇,并且将所述方法重复四次。应使凝胶暴露于空气的时间最小化,因凝胶环境干燥趋于造成开裂。

[0138] 通常,所述凝胶具有至少1mm(在一些实施例中,至少3mm,至少5mm,10mm,15mm,20mm,或甚至至少25mm)的x、y、z维度,然而具体尺寸可取决于所得陶瓷的预期用途。例如,对于某些牙科应用,所述凝胶具有大于1mm,5mm,或甚至大于10mm的x、y、z维度。凝胶的最大尺寸受限于后续工序如有机燃耗和提取的实际问题。

[0139] 气凝胶

[0140] 通过从本文所述氧化锆凝胶中移除溶剂,而无过度收缩(例如不大于10%),形成本文所述气凝胶。可使用任何适宜的凝胶。本文所述凝胶是尤其适宜的。凝胶结构必须足够坚固,以耐受干燥(溶剂移除)期间至少一定的收缩和开裂。气凝胶的结构基本上是均质的。

[0141] 所述气凝胶可通过经由超临界提取干燥凝胶而制得。在一些实施例中,通过在制备凝胶时所用溶剂的超临界条件下干燥凝胶,制得所述气凝胶。

[0142] 在本文所述气凝胶的一些实施例中,结晶金属氧化物颗粒具有2nm至50nm(在一些实施例中,5nm至50nm,2nm至25nm,5nm至25nm,2nm至15nm,或甚至5nm至15nm)范围内的平均原生粒度。通常,通过使用X射线衍射技术测定平均原生粒度。

[0143] 在一些实施例中,对于本文所述气凝胶,所述结晶金属氧化物颗粒包含第一多个颗粒和第二多个不同颗粒(即因平均组成、一个或多个相、微观结构和/或尺寸而可分辨)。

[0144] 通常,本文所述气凝胶具有以所述气凝胶总重量计至少3(在一些实施例中,至少4,5,10,15或甚至至少20)重量%的有机内容物。在一些实施例中,本文所述气凝胶具有以所述气凝胶总重量计3至30,10至30,或甚至10至20重量%范围内的有机内容物。

[0145] 用于制备本文所述气凝胶的示例性有机材料包括乙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、三丙烯酸三羟甲基丙酯、和乙氧基化物。其它示例性有机物为四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯(例如以商品名“SR351”、“SR350”和“SR454”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation))、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、和乙氧基化物,如以商品名“SR295”、“SR444”、“SR494”得自沙多玛公司(Sartomer Corporation)的那些。其它(甲基)丙烯酸酯单体也可能用于这些制剂中。表面处理剂包括羧酸、磺酸、膦酸、硅烷。替换成其它溶剂体系,可甚至更大地扩展可行单体的选择。气凝

胶也可能包含一种或多种残留溶剂(例如水、乙醇、甲醇、甲氧基丙醇)。

[0146] 任选地,本文所述气凝胶包含 Y_2O_3 (例如 1 至 15, 1 至 9, 1 至 5, 6 至 9, 3.5 至 4.5, 或甚至 7 至 8 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3)、 La_2O_3 (例如至多 5 摩尔 % 的 La_2O_3)、或 Al_2O_3 (例如至多 0.5 摩尔 % 的 Al_2O_3) 中的至少一种。一种示例性气凝胶包括, 1 至 5 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 , 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 并且 93 至 99 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。另一种示例性气凝胶包括, 6 至 9 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 , 并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 并且 89 至 94 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。在另一种示例性气凝胶中, 结晶金属氧化物包含 3.5 至 4.5 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 和 93.5 至 96.5 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。在另一种示例性气凝胶中, 结晶金属氧化物包含 7 至 8 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 和 90 至 93 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。可存在于本文所述气凝胶中的其它任选氧化物包括至少一种 CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Pm_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , 或 Lu_2O_3 。可向所得无裂缝结晶金属氧化物制品添加所期望着色的添加剂包括至少一种 Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Er_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , 或 CeO_2 。在一些实施例中, 一种或多种任选氧化物的含量在约 10ppm 至 20,000ppm 范围内。在一些实施例中, 希望存在足量的氧化物, 使得无裂缝结晶金属氧化物制品具有牙齿的着色。

[0147] 本文所述气凝胶通常具有 3 至 20 (在一些实施例中, 3 至 15, 3 至 14, 或甚至 8 至 14) % 范围内的氧化物体积百分比。具有较低氧化物体积百分比的气凝胶趋于非常脆并且在超临界干燥或后续加工期间开裂。具有较高氧化物含量的气凝胶趋于在有机燃耗期间开裂, 因为挥发性副产物更难从更致命的结构中逸出。

[0148] 在一些实施例中, 本文所述气凝胶具有 $100m^2/g$ 至 $300m^2/g$ (在一些实施例中, $150m^2/g$ 至 $250m^2/g$) 范围内的表面积(例如 BET 表面积), 和 10nm 至 20nm 范围内的连续相通道尺寸(还被称为“平均相连孔尺寸”)。在一些实施例中, 本文所述气凝胶的结构是 3nm 至 10nm (在一些实施例中, 4nm 至 8nm) 尺寸的氧化物颗粒与由乙酸根基团和聚合单体组成的有机物的复合材料。有机物的量通常占气凝胶的 10 至 20 重量 %。

[0149] 本文所述气凝胶可例如如下制得: 提供包含结晶金属氧化物颗粒的第一氧化锆溶胶, 所述氧化物颗粒具有至多 50nm (在一些实施例中, 2nm 至 50nm, 5nm 至 25nm, 2nm 至 15nm, 或甚至 5nm 至 15nm) 的平均原生粒度, 其中至少 70 (在一些实施例中, 至少 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 或甚至至少 99; 在 70 至 99, 75 至 99, 80 至 99, 或甚至 85 至 99 范围内) 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。然后任选将第一氧化锆溶胶浓缩, 以提供浓缩的氧化锆溶胶。加入共溶剂、表面改性剂和任选的单体, 同时搅拌, 以获得均匀分散的溶胶, 其中所述共溶剂是任选的。将自由基引发剂(例如紫外(UV)或热引发剂)加入到可自由基聚合的表面改性氧化锆溶胶中。任选用 N_2 气吹扫所得溶胶以移除氧气。然后所得溶胶通过光化辐射或在至少一个温度下加热一段时间来胶凝以形成凝胶, 所述光化辐射或加热足以使包含自由基引发剂的自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合。通常, 所得凝胶为半透明的强固凝胶。接着经由醇交换, 从凝胶中移除水(如果存在的话), 以提供至少部分脱水的凝胶。然后通过经由超临界提取, 从部分脱水的凝胶中移除醇(如果存在的话), 将凝胶转变成气凝胶, 以提供

所述气凝胶。

[0150] 至少部分脱水的凝胶中的液体溶剂优选在凝胶结构中无毛细管力情况下移除,以提供块状气凝胶,因为在溶剂移除期间即使存在微弱毛细管力,仍可造成凝胶骨架坍塌和凝胶开裂。在一个示例性实施例中,移除液体溶剂包括将至少部分脱水的湿凝胶放置在高压釜中,将所述高压釜加热至液体溶剂临界温度以上,将所述高压釜加压至液体溶剂临界压力以上,然后通过在该温度(即适当的临界温度)下将高压釜中的压力释放至约 1 巴,缓慢移除液体溶剂,以提供块状气凝胶。

[0151] 在一个示例性实施例中,从至少部分脱水的凝胶中移除第一液体溶剂包括用第二液体溶剂替换第一液体溶剂,然后缓慢升高至少部分脱水的凝胶的温度和压力,直至获得第二溶剂的超临界条件,然后将压力缓慢释放至约 1 巴,以提供块状气凝胶。

[0152] 在一些实施例中,第一液体溶剂与第二溶剂的完全交换在超临界条件下实施。在一些实施例中,第一液体溶剂可与第二溶剂混溶。该方法包括将至少部分脱水的凝胶放置在压力容器中,所述容器具有足够体积的第一液体溶剂以完全浸没所述凝胶,将第二溶剂泵送到温度高于第二溶剂临界温度的高压釜中,直至达到大于第二溶剂临界压力的压力,通过将附加量的第二溶剂泵送到压力容器中,同时将第一和第二溶剂的混合物排出到单独容器中,使压力容器中的超临界压力保持足够长的时间以完成溶剂交换,然后将压力缓慢释放至 1 巴,以提供块状气凝胶。通常,所述第二溶剂为二氧化碳。示例性第一液体溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇、 β -甲氧基乙醇、 β -乙氧基乙醇、甲氧基丙醇、叔丁醇、仲丁醇、叔戊醇、己醇、环己醇、环己烷、庚烷、十二烷、甲酸、乙酸、己酸、异己酸、辛酸、乙缩醛、乙醛、乙酸酐、丙酮、乙腈、苯乙酮、乙酰氯、丙烯醛、乙腈、苯、苯甲醛、苯甲腈、苯甲酰氯、2-丁酮、正丁基醚、樟脑、二硫化碳、四氯化碳、氯丙酮、氯苯、氯仿、环己酮、1-癸烯、对二氯苯、二乙二醇单乙醚、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、2,2-二甲基戊烷、对二氧杂环己烷、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸乙酯、氯乙酸乙酯、氯甲酸乙酯、溴乙烯、二甲酸乙二酯、乙二醇单丁醚、乙醚、甲酸乙酯、乳酸乙酯、马来酸乙酯、草酸乙酯、苯基乙酸乙酯、水杨酸乙酯、琥珀酸乙酯、硫酸二乙酯、糠醛、1-庚醛、2,5-己二酮、茚、异丙基醚、柠檬烯、乙酸甲酯、甲缩醛、苯甲酸甲酯、甲基环己烷、甲酸甲酯、水杨酸甲酯、硫酸二甲酯、硝基苯、硝基乙烷、硝基甲烷、邻硝基苯酚、对硝基甲苯、1-硝基丙烷、2-辛酮、氧硫杂环己烷、三聚乙醛、戊醛、2-甲基吡啶、蒎烯、丙醛、吡啶、水杨醛、噻吩、甲苯、甘油三乙酸酯、三仲丁基苯、和 2,2,3-三甲基丁烷。优选的第一液体溶剂包括甲醇、乙醇和甲氧基丙醇。

[0153] 超临界提取的原理和应用的其它信息可见于例如 van Bommel, M. J. 和 de Haan, A. B. 的 J. Materials Sci. (材料科学)29 (1994)943-948, Francis, A. W. 的 J. Phys. Chem. (物理化学) 58 (1954) 1099-1114, 以及 McHugh, M. A. 和 Krukonis, V. J. 的 Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. (Stoneham, MA, Butterworth-Heinemann, 1986) 中。

[0154] 根据一个实施例,所述气凝胶的特征在于下列至少一个特征:a)包含具有 10nm 至 50nm 范围内的平均原生粒度的结晶氧化锆颗粒;b)结晶氧化锆颗粒的含量:至少约 85 摩尔%;c)具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的 BET 表面积;d)具有至少 3 重量%的有机物含量;e)x、y、z 维度:至少约 5mm;f)分析 N_2 吸附/解吸行为时示出滞后回线(尤其在 0.70 至

0.95 的 p/p_0 范围内);g) 示出 H1 型滞后回线(根据 IUPAC 分类);h) 示出 IV 型 N_2 等温吸附(根据 IUPAC 分类)。

[0155] 有时优选特征(a)和(f)或(c)和(f)或(a)、(c)和(h)的组合。

[0156] 无裂缝煅烧的金属氧化物制品

[0157] 无裂缝煅烧的金属氧化物制品可具有至少 3mm (在一些实施例中,至少 5mm,10mm,15mm,20mm,或甚至至少 25mm) 的 x、y 和 z 维度,和至少 30 (在一些实施例中,至少 35,40,50,95 ;在 30 至 95 范围内)% 理论密度的密度,以及 10nm 至 100nm (在一些实施例中,10nm 至 60nm,10nm 至 50nm,10nm 至 40nm,或甚至 10nm 至 30nm) 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 (在一些实施例中,至少 75,80,85,90,95,96,97,98,或甚至至少 99 ;在 70 至 99,75 至 99,80 至 99,或甚至 85 至 99 范围内)摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm (在一些实施例中,在 20nm 至 100nm,30nm 至 100nm,或甚至 30nm 至 70nm 范围内) 的平均晶粒尺寸。

[0158] 任选地,本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品包含 Y_2O_3 (例如 1 至 15,1 至 5,6 至 9,3.5 至 4.5 或甚至 7 至 8 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3)、 La_2O_3 (例如至多 5 摩尔 % 的 La_2O_3)、 Al_2O_3 (例如至多 0.5 摩尔 % 的 Al_2O_3) 中的至少一种。一种示例性无裂缝煅烧的金属氧化物制品包括,1 至 5 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 ,并且 93 至 99 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。另一种示例性无裂缝煅烧的金属氧化物制品包括,6 至 9 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 ,并且 89 至 94 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。另一种示例性无裂缝煅烧的金属氧化物制品包含 3.5 至 4.5 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 ,并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 ,和 93.3 至 96.5 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。另一种示例性无裂缝煅烧的金属氧化物制品包含 7 至 8 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 ,并且 0 至 2 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 La_2O_3 ,和 90 至 93 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。

[0159] 在一些实施例中,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有小于 5ppm 的硫酸根当量和 / 或小于 5ppm 的氯离子当量。用于制备氧化锆溶胶的原材料通常包含氯离子和硫酸根杂质。按重量计数千 ppm 的这些离子可存在于煅烧的金属氧化物制品中。如果不移除,这些杂质可在烧结所用温度下蒸发,并且以孔的形式夹杂在烧结体内。可在烧结前通过例如用氨水溶液渗透煅烧体,使其静置过夜,然后用水交换氨溶液若干次,移除氯离子和硫酸根杂质。在该处理期间,氨与氯离子和硫酸根杂质反应形成可溶的铵盐。这些通过扩散到水中来移除。通过调节加热特征使得在用于形成煅烧制品的热处理中发生充分挥发来移除这些杂质,也是可行的。

[0160] 本文所述的无裂缝煅烧金属氧化物制品可由方法制得,所述方法包括将本文所述气凝胶在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝煅烧的金属氧化物制品。通常,气凝胶以 $5^{\circ}C/h$ 至 $20^{\circ}C/h$ 范围内的速率缓慢加热至 $600^{\circ}C$,以移除有机物。通常需要在低于 $600^{\circ}C$ 下缓慢加热以蒸发有机物,而不由于例如不均匀收缩或挥发性产物的内压使主体开裂。可采用热重量分析和膨胀测量术跟踪在不同加热速率下发生的重量损失和收缩。然后可调节不同温度范围内的加热速率,以保持缓慢并且接近恒定的重量损失和收缩速率,直至有机物移除。小心地控制有机物移除是获得无裂缝主体的关键。在有机物

移除后,温度可以较快的速率(例如 100°C /h 至 600°C /h)升至 800°C 至 1100°C 范围内的温度,并且在该温度下保持至多 5 小时。在这些温度下,材料的强度通过额外的烧结而增加,但是开孔结构保持不变。当采用离子交换处理来移除氯离子和硫酸根杂质时,加热煅烧主体所用的温度和时间使得它足以强至抵抗氨溶液浸润所伴随的毛细管力。通常,这需要高于 40% 理论值(优选高于 45%)的相对密度。对于待铣削的制品,温度过高和 / 或时间过长可使得铣削困难。气凝胶在加热至恰好 600°C 后可能非常脆,并且水分的不均匀吸附可能造成开裂。

[0161] 本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品的可用实施例包括铣块,包括牙科用铣块。

[0162] 无裂缝结晶金属氧化物制品

[0163] 本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品具有至少 3mm (在一些实施例中,至少 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 或甚至 25mm) 的 x、y 和 z 维度,和至少 98.5 (在一些实施例中,99, 99.5, 99.9, 或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 并且其中所述 ZrO_2 具有小于 400 纳米(在一些实施例中,小于 300 纳米, 200 纳米, 150 纳米, 100 纳米, 或甚至小于 80 纳米)的平均晶粒尺寸。

[0164] 任选地,本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品包含 Y_2O_3 (例如 1 至 15, 1 至 5, 6 至 9, 3.5 至 4.5 或甚至 7 至 8 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3)、 La_2O_3 (例如至多 5 摩尔 % 的 La_2O_3)、 Al_2O_3 (例如至多 0.5 摩尔 % 的 Al_2O_3) 中的至少一种。一种示例性无裂缝结晶金属氧化物制品,包括 1 至 5 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 , 0 至 2 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 并且 93 至 97 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。已观察到,该一般组成获得高双轴弯曲强度和良好光学透射比的组合。另一种示例性无裂缝结晶金属氧化物制品包括,6 至 9 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 , 0 至 2 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 并且 89 至 94 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。已观察到,该一般组成范围获得高双轴弯曲强度和良好光学透射比的组合。另一种示例性无裂缝结晶金属氧化物制品包含 3.5 至 4.5 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 0-2 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 和 93.5 至 96.5 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。已观察到,该一般组成获得尤其高的双轴弯曲强度和良好光学透射比的组合。另一种示例性无裂缝结晶金属氧化物制品包含 7 至 8 摩尔 % 范围内的 Y_2O_3 , 0 至 2 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 La_2O_3 , 和 90 至 93 摩尔 % 范围内的 ZrO_2 。已观察到,该一般组成范围获得良好双轴弯曲强度和尤其高的光学透射比的组合。因此据信,当需要高强度并且适度的光学透射比足够时,较低的氧化钇组成更适宜。因此据信,当需要高光学透射比并且适度的强度足够时,较高的氧化钇组成更适宜。

[0165] 在另一方面,本公开提供了制备本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述方法包括将本文所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品。通常,在 1000°C 至 1400°C (在一些实施例中, 1000°C 至 1400°C, 1000°C 至 1350°C, 或甚至 1200°C 至 1300°C) 范围内的至少一个温度下实施加热。通常,将等于或高于 1000°C 下的所有加热实施小于 24 小时;通常在约 2 至约 24 小时范围内。通常,在小于 1.25atm 的压力下实施等于或高于 1000°C 下的所有加热。通常,达到温度的加热速率在 50°C /h 至 600°C /h 范围内。加热可在常规加热炉中实施,优选具有可程序加热能力的那些。所述待加热材料可放置在例如氧化铝坩埚中。

[0166] 在无裂缝结晶金属氧化物制品的一些实施例中, ZrO_2 均为立方 ZrO_2 。在一些实施例中, ZrO_2 均是四方的。在一些实施例中, 氧化锆为四方和立方的混合物。虽然不愿受理论的束缚, 但是根据 ZrO_2 和 Y_2O_3 的平衡相图, 当 Y_2O_3 含量在 2 至 8 摩尔 % 范围内并且材料在约 1200°C 至约 1250°C 范围内烧结时, 预计为立方和四方晶相的混合物。

[0167] 具有约 3.5 至 4.5 摩尔 % Y_2O_3 并且具有四方和一些立方结构的混合物的实施例表现出强度和光学透射比的优异组合。当在 1250°C 下烧结 2h 时, 一个例子中的平均晶粒尺寸为 156nm。令人惊奇地, 仅观测到四方晶体结构, 然而在该组成范围内将预计为四方和立方晶体的混合物。当使这些材料在烧结温度下长时间保持时, 晶粒尺寸增至 168nm, 形成四方和立方结晶相的混合物, 并且材料的良好透射比显著降低。在类似方法中, 如果烧结温度升至约 1500°C 并且保持 2 小时, 晶粒尺寸升至 444nm, 形成额外的立方晶相, 并且良好的光学透射比进一步降低。显然, 保持该组合物的单相四方晶体结构和低于 175nm 的晶粒尺寸, 有助于该组合物的良好光学透射比。非平衡态结构的可能解释为, 化学成分非常不均匀地分散在构成初始溶胶和气凝胶的纳米颗粒中。这些能够在成分可分隔成通常将存在的平衡结构之前烧结至完全致密。

[0168] 包含约 7 至 8 摩尔 % Y_2O_3 并且具有立方和一些四方结构的实施例显示出最佳的透射比, 并且尤其可用于其中可容许较低强度的应用中。虽然该组成预计为四方和立方晶相的混合物, 但是所述材料完全是立方的。这是令人惊奇的, 因为预计完全由立方晶相构成的组合物将表现出最佳透射比, 因为不存在散射光的四方晶相。

[0169] 在一些实施例中, 通过下文例子部分中标题为“总透射比、漫透射率、浊度”的方法测定, 无裂缝结晶金属氧化物制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0170] 在一些实施例中, 所述无裂缝结晶金属氧化物制品的可见外观是无色的。

[0171] 在一些实施例中, 所述无裂缝结晶金属氧化物制品的可见外观是乳白色的。

[0172] 在一些实施例中, 所述无裂缝结晶金属氧化物制品具有至少 300MPa (在一些实施例中, 至少 500MPa, 750MPa, 1000MPa, 或甚至至少 1300MPa) 的平均双轴弯曲强度。

[0173] 本文所述无裂缝结晶金属氧化物制品的示例性用途包括光学窗口、植入物 (例如牙齿植入物、人造髋关节、和人造膝关节)、和牙齿制品 (例如修复物 (参见例如图 4, 其示出具有镶面 404 和牙内冠 404 的牙冠 400, 其中任一个或二者可包含本文所述的无裂缝结晶金属氧化物)、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架)、和矫正器具 (例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)。这些制品可采用计算机化铣削机, 由例如煅烧的氧化物制品 (铣块) 铣削。加热至接近 1250°C 的温度, 可完成烧结至完全致命。

[0174] 根据一个实施例, 所述结晶金属氧化物制品的特征在于下列特征:

[0175] (a) 示出根据 IUPAC 分类的 IV 型 N2 等温吸附;

[0176] (b) 当分析 N2 吸附 / 解吸行为时, 示出滞后回线;

[0177] (c) 示出根据 IUPAC 分类的 IV 型 N2 等温吸附和滞后回线,

[0178] (d) 示出根据 IUPAC 分类的 IV 型 N2 吸附和 H1 型滞后回线,

[0179] (e) 示出根据 IUPAC 分类的 IV 型 N2 吸附和 0.70 至 0.95 的 p/p_0 范围内的 H1 型滞后回线;

[0180] (f) 平均相连孔径: 约 10 至约 100nm, 或约 10 至约 70nm, 或约 10 至约, 或约 10 至

约 50nm,或约 15 至约 40 ;

[0181] (g) 平均晶粒尺寸 :小于约 100nm,或小于约 80nm,或小于约 60nm,或约 10 至约 100,或约 15 至约 60nm ;

[0182] (h) BET 表面 :约 10 至约 200m²/g,或约 15 至约 100m²/g,或约 16 至约 60m²/g ;

[0183] (i) x、y、z 维度 :至少约 5mm,或至少约 10,或至少约 20mm。

[0184] 发现下列特征的组合是尤其有益的 :(a)和(h),或(a)和(b)和(h),或(c)和(g),或(c)、(e)、(g)和(h)。

[0185] 令人惊奇地发现,示出 IV 型 N₂ 等温吸附(根据 IUPAC 分类)和 / 或滞后回线(尤其在 0.70 至 0.95 的 p/p₀ 范围内)的材料是尤其适宜的。

[0186] 根据一个实施例,结晶金属氧化物制品可由方法获得,所述方法包括以下步骤:

[0187] • 提供包含结晶金属氧化物颗粒和溶剂的氧化锆溶胶,

[0188] • 任选地浓缩所述氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶,

[0189] • 将所述溶胶与可聚合的有机基质混合(例如将反应性表面改性剂加入到氧化锆溶胶和任选的引发剂中,所述引发剂能够使表面改性氧化锆溶胶颗粒聚合);

[0190] • 任选地将氧化锆溶胶铸模,以提供铸成的氧化锆溶胶,

[0191] • 使氧化锆溶胶的可聚合有机基质固化形成凝胶(有时也称为胶凝步骤),

[0192] • 从所述凝胶中移除溶剂(例如通过首先经由溶剂交换方法,从所述凝胶中移除水(如果存在的话),以提供至少部分脱水的凝胶;随后为进一步提取步骤,其中经由例如超临界提取,提取出剩余溶剂),以提供气凝胶,

[0193] • 任选将所述气凝胶切成更小的片,

[0194] • 热处理所述气凝胶,以获得可加工的制品。

[0195] 根据更具体的实施例,结晶金属氧化物制品可由方法获得,所述方法包括以下步骤:

[0196] • 提供包含结晶金属氧化物颗粒的氧化锆溶胶,

[0197] • 任选地浓缩所述氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶,

[0198] • 将自由基反应性表面改性剂加入到氧化锆溶胶中,以提供表面改性的氧化锆溶胶颗粒,

[0199] • 将自由基引发剂加入到可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶颗粒中,

[0200] • 任选地将氧化锆溶胶铸模,以提供铸成的氧化锆溶胶,

[0201] • 切割可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶颗粒,以形成凝胶,

[0202] • 任选经由溶剂交换从所述凝胶中移除水(如果存在的话),以提供至少部分脱水的凝胶,

[0203] • 经由超临界提取从所述凝胶中提取溶剂(如果存在的话),以提供气凝胶,

[0204] • 任选将所述气凝胶块切成更小的片,

[0205] • 热处理所述气凝胶,以获得可加工的制品。

[0206] 示例性实施例

[0207] 1A. 一种包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒的气凝胶(在一些实施例中为块状气凝胶(即具有至少 1mm(在一些实施例中,至少 1.5mm,2mm,3mm,4mm,5mm,6mm,7mm,8mm,9mm,或甚至至少 10mm)的 x、y 和 z 维度),其中所述结晶金属氧化物颗粒以所述气凝胶的总

体积计在 3 至 20 体积 % 范围内,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 。

[0208] 2A. 实施例 1A 中的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒具有 2 纳米至 50 纳米范围内的平均原生粒度。

[0209] 3A. 前述实施例中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒为 1 至 15 (在一些实施例中,1 至 9,1 至 5,6 至 9,3.5 至 4.5,或甚至 7 至 8)摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 。

[0210] 4A. 实施例 1A 至 3A 中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒还包含 Y_2O_3 或 La_2O_3 中的至少一种。

[0211] 5A. 前述实施例中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0212] 6A. 实施例 1A 至 3A 中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒还包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0213] 7A. 前述实施例中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒还包含 Al_2O_3 。

[0214] 8A. 前述实施例中任一项的气凝胶,其中所述有机物含量以所述气凝胶的总重量计为至少 3 重量 %。

[0215] 9A. 前述实施例中任一项的气凝胶,所述气凝胶具有 $100m^2/g$ 至 $300m^2/g$ 范围内的表面积。

[0216] 10A. 前述实施例中任一项的气凝胶,所述气凝胶具有 10nm 至 20nm 范围内的平均相连孔尺寸。

[0217] 11A. 前述实施例中任一项的气凝胶,其中所述结晶金属氧化物颗粒包含第一多个颗粒和第二多个不同颗粒。

[0218] 1B. 一种制备包含有机材料和结晶金属氧化物颗粒的气凝胶(在一些实施例中为块状气凝胶(即具有至少 1mm (在一些实施例中,至少 1.5mm, 2mm, 3mm, 4mm, 5mm, 或甚至至少 10mm)的 x、y 和 z 维度)的方法,其中所述结晶金属氧化物颗粒以所述气凝胶的总体积计在 3 至 20 体积 % 范围内,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,所述方法包括:

[0219] 提供第一氧化锆溶胶,所述第一氧化锆溶胶包含具有不大于 50 纳米平均原生粒度的结晶金属氧化物颗粒,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ;

[0220] 任选地,浓缩所述第一氧化锆溶胶以提供浓缩的氧化锆溶胶;

[0221] 将自由基反应性表面改性剂加入到氧化锆溶胶中以提供可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶;

[0222] 将自由基引发剂加入到可自由基聚合的表面改性的氧化锆溶胶中;

[0223] 在至少一个温度下加热一段时间以形成凝胶,所述加热足以使自由基表面改性的氧化锆溶胶聚合,所述自由基表面改性的氧化锆溶胶包含所述自由基引发剂;

[0224] 任选地,如果存在水,则经由醇交换从所述凝胶中移除水以提供至少部分脱水的凝胶;以及

[0225] 如果存在醇,则经由超临界提取从所述凝胶中提取醇以提供气凝胶。

[0226] 2B. 实施例 1B 的方法还包括将自由基反应性共聚单体加入到浓缩的氧化锆溶胶

中。

[0227] 1C. 一种制备无裂缝煅烧的金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95% 理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸,所述方法包括将实施例 1A 至 11A 中任一项的块状气凝胶在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝煅烧的金属氧化物制品。

[0228] 2C. 实施例 1C 的方法还包括化学处理煅烧的金属氧化物制品以移除挥发性离子。

[0229] 3C. 实施例 1C 的方法还包括化学处理煅烧的金属氧化物制品以移除 Cl^- 离子或 SO_4^{2-} 离子中的至少一种。

[0230] 1D. 一种无裂缝煅烧的金属氧化物制品,所述制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95% 理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

[0231] 2D. 实施例 1D 中的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 10mm 的 x、y 和 z 维度。

[0232] 3D. 实施例 1D 或 2D 中的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中存在于无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的至少 75 摩尔 % 的结晶金属氧化物为结晶 ZrO_2 。

[0233] 4D. 实施例 1D 至 3D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述结晶金属氧化物包含 1 至 15 (在一些实施例中,1 至 9,1 至 5,6 至 9,3.5 至 4.5,或甚至 7 至 8) 摩尔 % 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 。

[0234] 5D. 实施例 1D 至 4D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述结晶金属氧化物还包含 Y_2O_3 或 La_2O_3 中的至少一种。

[0235] 6D. 实施例 1D 至 5D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0236] 7D. 实施例 1D 至 5D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0237] 8D. 实施例 1D 至 7D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,其中所述结晶金属氧化物还包含 Al_2O_3 。

[0238] 9D. 实施例 1D 至 8D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,所述金属氧化物具有小于 5ppm 的硫酸根当量和小于 5ppm 的氯离子当量。

[0239] 10D. 实施例 1D 至 9D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物,所述氧化物为钕块。

[0240] 1E. 一种制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或甚至至少 99.99) % 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,并且其中所述 ZrO_2 具有小于 400 纳米 (在一些实施例中,小于 300 纳米,200 纳米,150 纳米,100 纳米,或甚至小于 80 纳米) 的平均晶粒尺寸,所述方法包括将实施例 1D 至 10D 中任一项的无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品。

[0241] 2E. 实施例 1E 中的方法, 其中所述加热在 1150℃ 至 1300℃ 范围内的至少一个温度下实施。

[0242] 3E. 实施例 1E 或 2E 中的方法, 其中所有加热均实施小于 24 小时。

[0243] 4E. 实施例 1E 至 3E 中任一项的方法, 其中所有加热均在小于 1.25atm 的大气压下实施。

[0244] 5E. 实施例 1E 至 4E 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 均为立方 ZrO_2 。

[0245] 6E. 实施例 1E 至 4E 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 仅包括四方 ZrO_2 。

[0246] 7E. 实施例 1E 至 4E 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 包括立方和四方 ZrO_2 。

[0247] 8E. 实施例 1E 至 7E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0248] 9E. 实施例 1E 至 8E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品是无色的。

[0249] 10E. 实施例 1E 至 8E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品是乳白色的。

[0250] 11E. 实施例 1E 至 10E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品具有至少 300MPa (在一些实施例中, 在 300MPa 至 1300MPa 范围内) 的双轴弯曲强度。

[0251] 12E. 实施例 1E 至 11E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为牙科制品。

[0252] 13E. 实施例 12E 中的方法, 其中所述牙科制品选自修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架。

[0253] 14E. 实施例 1E 至 13E 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为矫正器具。

[0254] 15E. 实施例 14E 中的方法, 其中所述矫正器具选自牙托、颊面管、牙箍和牙扣。

[0255] 1F. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品, 具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度, 以及至少 98.5 (在一些实施例中, 99, 99.5, 99.9, 或甚至至少 99.99)% 理论密度的密度, 其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 400 纳米范围内的平均晶粒尺寸。

[0256] 2F. 实施例 1F 中的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述结晶金属氧化物包含 1 至 15 摩尔 % (在一些实施例中 1 至 9 摩尔 %) 范围内的 Y_2O_3 。

[0257] 3F. 实施例 1F 或 2F 中的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述结晶金属氧化物还包含 La_2O_3 。

[0258] 4F. 实施例 1F 至 3F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0259] 5F. 实施例 1F 至 3F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述结晶金属氧

化物还包含下列中的至少一种： Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0260] 6F. 实施例 1F 至 5F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述结晶金属氧化物还包含 Al_2O_3 。

[0261] 7F. 实施例 1F 至 6F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述 ZrO_2 均为立方 ZrO_2 。

[0262] 8F. 实施例 1F 至 7F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述 ZrO_2 均为四方 ZrO_2 。

[0263] 9F. 实施例 1F 至 7F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述 ZrO_2 包括立方和四方 ZrO_2 。

[0264] 10F. 实施例 1F 至 9F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0265] 11F. 实施例 1F 至 10F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品是无色的。

[0266] 12F. 实施例 1F 至 10F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品是乳白色的。

[0267] 13F. 实施例 1F 至 12F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品通过了水解稳定性测试。

[0268] 14F. 实施例 1F 至 13F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品为牙科制品。

[0269] 15F. 实施例 14F 中的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述牙科制品选自修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架。

[0270] 16F. 实施例 1F 至 13F 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品，所述制品为矫正器具。

[0271] 17F. 实施例 16F 中的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述矫正器具选自牙托、颊面管、牙箍和牙扣。

[0272] 1G. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品，具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度，以及至少 99.5（在一些实施例中，至少 99, 99.5, 99.9, 或甚至至少 99.99）% 理论密度的密度，其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ，其中 1 至 5 摩尔 %（在一些实施例中 3.5 至 4.5 摩尔 %）范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ，并且其中所述 ZrO_2 具有 75 纳米至 175 纳米（在一些实施例中，在 100 纳米至 165 纳米范围内）的平均晶粒尺寸。

[0273] 2G. 实施例 1G 中的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述结晶金属氧化物还包含 La_2O_3 。

[0274] 3G. 实施例 1G 或 2G 中的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种： CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0275] 4G. 实施例 1G 或 2G 中的无裂缝结晶金属氧化物制品，其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种： Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、

Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0276] 5G. 实施例至中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制 1G 品, 其中 4G 所述结晶金属氧化物还包含 Al_2O_3 。

[0277] 6G. 实施例 1G 至 5G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述 ZrO_2 均为四方 ZrO_2 。

[0278] 7G. 实施例 1G 至 5G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述 ZrO_2 包括立方和四方 ZrO_2 。

[0279] 8G. 实施例 1G 至 7G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0280] 9G. 实施例 1G 至 7G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品是无色的。

[0281] 10G. 实施例 1G 至 9G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品是乳白色的。

[0282] 11G. 实施例 1G 至 10G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品通过了水解稳定性测试。

[0283] 12G. 实施例 1G 至 11G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品为牙科制品。

[0284] 13G. 实施例中的无裂缝结晶金属氧化物制品 12G, 其中所述牙科制品选自修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架。

[0285] 14G. 实施例 1G 至 11G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述制品为矫正器具。

[0286] 15G. 实施例 14G 中的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述矫正器具选自牙托、颊面管、牙箍和牙扣。

[0287] 16G. 实施例 1G 至 15G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品完全由四方晶体结构构成。

[0288] 1H. 一种制备实施例 1G 至 12G 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品的方法, 所述方法包括将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间, 所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度, 30 至 95% 理论密度范围内的密度, 以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸, 其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 , 其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 其中 1 至 5 摩尔 % (在一些实施例中, 3.5 至 4.5 摩尔 %) 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 , 并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

[0289] 2H. 实施例 1H 中的方法, 其中所述加热在 1150°C 至 1300°C 范围内的至少一个温度下实施。

[0290] 3H. 实施例 1H 或 2H 中的方法, 其中所有加热均实施小于 24 小时。

[0291] 4H. 实施例 1H 至 3H 中任一项的方法, 其中所有加热均在小于 1.25atm 的大气压下实施。

[0292] 5H. 实施例 1H 至 4H 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 10mm 的 x、y 和 z 维度。

[0293] 6H. 实施例 1H 至 5H 中任一项的方法,其中存在于所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的至少 75 摩尔 % 的结晶金属氧化物为结晶 ZrO_2 。

[0294] 7H. 实施例 1H 至 6H 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的结晶金属氧化物还包含 La_2O_3 。

[0295] 8H. 实施例 1H 至 7H 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0296] 9H. 实施例 1H 至 7H 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0297] 10H. 实施例 1H 至 9H 中任一项的方法,其中所述结晶金属氧化物还包含 Al_2O_3 。

[0298] 11H. 实施例 1H 至 10H 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物具有小于 5ppm 的硫酸根当量和小于 5ppm 的氯离子当量。

[0299] 12H. 实施例 1H 至 11H 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品为铣块。

[0300] 1I. 一种无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,以及至少 98.5 (在一些实施例中,99,99.5,99.9,或至少 99.99)% 理论密度的密度,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔 % (在一些实施例中,7 至 8 摩尔 %) 范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述 ZrO_2 具有 100 纳米至 400 纳米范围内 (在一些实施例中,200 纳米至 300 纳米范围内) 的平均晶粒尺寸。

[0301] 2I. 实施例中的无裂缝结晶金属氧化物制 1I 品,其中所述结晶金属氧化物还包含 La_2O_3 。

[0302] 3I. 实施例 1I 或 2I 中的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0303] 4I. 实施例 1I 或 2I 中的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述结晶金属氧化物还包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0304] 5I. 实施例至中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制 1I 品,其中 4I 所述结晶金属氧化物还包含 Al_2O_3 。

[0305] 6I. 实施例 1I 至 5I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述 ZrO_2 均为立方 ZrO_2 。

[0306] 7I. 实施例 1I 至 5I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述 ZrO_2 包括立方和四方 ZrO_2 。

[0307] 8I. 实施例 1I 至 7I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0308] 9I. 实施例 1I 至 8I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品是无色的。

[0309] 10I. 实施例 1I 至 8I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品是乳白色的。

[0310] 11I. 实施例 1I 至 10I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品通过了水解稳定性测试。

[0311] 12I. 实施例 1I 至 11I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品为牙科制品。

[0312] 13I. 实施例中的无裂缝结晶金属氧化物制品 12I,其中所述牙科制品选自修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架。

[0313] 14I. 实施例 1I 至 11I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,所述制品为矫正器具。

[0314] 15I. 实施例 14I 中的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述矫正器具选自牙托、颊面管、牙箍和牙扣。

[0315] 16I. 实施例 1I 至 15I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品,其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品包含小于 8 摩尔 % 的 Y_2O_3 ,并且完全由立方晶体结构构成。

[0316] 1J. 一种制备实施例 1I 至 15I 中任一项的无裂缝结晶金属氧化物制品的方法,所述方法包括将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下加热一段时间,所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品,所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度,30 至 95% 理论密度范围内的密度,以及 10nm 至 100nm 范围内的平均相连孔尺寸,其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 ,其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 ,其中 6 至 9 摩尔 % (在一些实施例中,7 至 8 摩尔 %)范围内的结晶金属氧化物为 Y_2O_3 ,并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸。

[0317] 2J. 实施例 1J 中的方法,其中所述加热在 1150°C 至 1300°C 范围内的至少一个温度下实施。

[0318] 3J. 实施例 1J 或 2J 中的方法,其中所有加热均实施小于 24 小时。

[0319] 4J. 实施例 1J 至 3J 中任一项的方法,其中所有加热均在小于 1.25atm 的大气压下实施。

[0320] 5J. 实施例 1J 至 4J 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 10mm 的 x、y 和 z 维度。

[0321] 6J. 实施例 1J 至 5J 中任一项的方法,其中存在于所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品中的至少 75 摩尔 % 的结晶金属氧化物为结晶 ZrO_2 。

[0322] 7J. 实施例 1J 至 6J 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含 La_2O_3 。

[0323] 8J. 实施例 1J 至 7J 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0324] 9J. 实施例 1J 至 8J 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0325] 10J. 实施例 1J 至 9J 中任一项的方法,其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含 Al_2O_3 。

[0326] 11J. 实施例 1J 至 10J 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还具有小于 5ppm 的硫酸根当量和小于 5ppm 的氯离子当量。

[0327] 12J. 实施例 1J 至 11J 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品为铕块。

[0328] 1K. 一种制备无裂缝结晶金属氧化物制品的方法, 所述制品具有至少 3mm 的 x、y 和 z 维度, 以及至少 98.5 (在一些实施例中, 99, 99.5, 99.9, 或甚至至少 99.99) % 理论密度的密度, 其中至少 70 摩尔 % 的结晶金属氧化物为 ZrO_2 , 并且其中所述 ZrO_2 具有小于 300 纳米的平均晶粒尺寸, 所述方法包括在空气中将无裂缝煅烧的金属氧化物制品在至少一个温度下无压加热一段时间, 所述加热足以提供无裂缝结晶金属氧化物制品, 所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品具有至少 5mm 的 x、y 和 z 维度, 至少 30% 理论密度的密度, 其中至少 70 摩尔 % 的金属氧化物为结晶 ZrO_2 , 并且其中所述结晶 ZrO_2 具有小于 100nm 的平均晶粒尺寸, 其中所述方法在不大于 1400°C 下实施。

[0329] 2K. 实施例 1K 中的方法, 其中在 1000°C 至 1400°C (在一些实施例中, 1000°C 至 1350°C, 或甚至 1200°C 至 1300°C) 范围内的至少一个温度下实施加热。

[0330] 3K. 实施例 1K 或 2K 中的方法, 其中所有加热均实施小于 24 小时。

[0331] 4K. 实施例 1K 至 3K 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 均为立方 ZrO_2 。

[0332] 5K. 实施例 1K 至 3K 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 仅包括四方 ZrO_2 。

[0333] 6K. 实施例 1K 至 3K 中任一项的方法, 其中存在于所述无裂缝结晶金属氧化物制品中的 ZrO_2 包括立方和四方 ZrO_2 。

[0334] 7K. 实施例至中任一项的 1K 方法, 其 6K 中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含 La_2O_3 。

[0335] 8K. 实施例 1K 至 7K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品包含下列中的至少一种: CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、或 Lu_2O_3 。

[0336] 9K. 实施例 1K 至 7K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品包含下列中的至少一种: Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Sm_2O_3 、或 CeO_2 。

[0337] 10K. 实施例 1K 至 9K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝煅烧的金属氧化物制品还包含 Al_2O_3 。

[0338] 11K. 实施例 1K 至 10K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品在 1mm 厚度下具有至少 65% 的总透射比。

[0339] 12K. 实施例 1K 至 11K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品是无色的。

[0340] 13K. 实施例 1K 至 11K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品是乳白色的。

[0341] 14K. 实施例 1K 至 13K 中任一项的方法, 其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品具有至少 300MPa (在一些实施例中, 在 300MPa 至 1300MPa 范围内) 的双轴弯曲强度。

[0342] 15K. 实施例 1K 至 14K 中任一项的方法,其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为牙科制品。

[0343] 16K. 实施例 15K 中的方法,其中所述牙科制品选自修复物、替代物、镶体、高嵌体、镶面、完全和部分牙冠、牙桥、植入物、植入基牙、牙内冠、前牙填充物、后牙填充物、和龋齿衬剂、以及牙桥框架。

[0344] 17K. 实施例 1K 至 16K 中任一项的方法,其中所述无裂缝结晶金属氧化物制品为矫正器具。

[0345] 18K. 实施例 17K 中的方法,其中所述矫正器具选自牙托、颊面管、牙箍和牙扣。

[0346] 本发明的优点和实施例进一步通过以下例子说明,但这些例子中提及的特定材料及其数量以及其他条件和细节不应被视为不当地限制本发明。除非另外指明,所有份数和百分比均按重量计。在下列例子中,“mol%”是指摩尔百分比。

[0347] 测试方法

[0348] X 射线衍射分析(XRD)

[0349] 在没有进一步的变化的情况下检查烧结体的样品。使用衍射仪(以商品名“BRUKER D8ADVANCE DIFFRACTOMETER”得自威斯康星州麦迪逊的布鲁克公司(Bruker Corporation, Madison, WI))、铜 K_{α} 辐射以及散射辐射的检测器记录,以全谱扫描形式收集反射几何数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和固定的衍射光束狭缝。使用 0.015 度的步长和 2 秒的停留时间,以耦合连续模式从 10 至 80 度 (2θ) 进行全谱扫描。采用 40 千伏和 40 毫安的 x 射线发生器设置。

[0350] 通过以下的方法对观测到的衍射峰进行鉴定:将其与包含在国际衍射数据中心(ICDD)的粉末衍射数据库(ICDD 中的第 1-47 组,NewtonSquare、宾夕法尼亚州(sets1-47, ICDD, Newton Square, PA))中的参考衍射图形进行比较,并将其归属于氧化锆的立方晶相(C)、四方晶相(T)或单斜晶相(M)。立方晶相使用(111)峰,四方晶相使用(101)峰,并且单斜晶相使用(-111)和(111)峰。因为在溶胶中制备的颗粒具有小晶粒尺寸,所以立方晶相的(111)峰和四方晶相的(101)峰不能分离开。所述晶相作为 C(111)/T(101)峰一起报告。对各种氧化锆晶相的量进行相对评价,并将具有最强衍射峰的氧化锆晶型的相对强度值规定为 100。将其余的氧化锆晶相的最强谱线相对于上述最强谱线来按比例计算,所得值为在 1 至 100 之间。

[0351] 通过曲线拟合测定观察到的归于金刚砂的衍射最大值的峰宽。平均金刚砂峰宽与金刚砂峰位(2θ)之间关系的确定方式是:将多项式拟合到这些数据,以产生用于评价在金刚砂测试范围内的任何峰位处的仪器宽度的连续函数。通过对观察到的衍射峰进行曲线拟合测定观察到的归因于氧化锆的衍射最大值的峰宽。

[0352] 在所有情况下,都采用带有 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长成分的 Pearson VII 峰形模型进行计算,并均采用线性背景模型。以半峰全宽(FWHM)作为峰宽值(单位为度)。利用 JADE 衍射套装软件功能完成曲线拟合。

[0353] 内插得自金刚砂仪器校正的仪器宽度值,由此根据仪器致宽修正样品峰,并将经修正的峰宽转化为弧度单位。使用 Scherrer 公式计算原晶粒度。

[0354] 微晶尺寸 (D) = $K \lambda / \beta (\cos \theta)$

[0355] 在 Scherrer 公式中, K 是形状因子(这里为 0.9), λ 是波长(1.540598 Å), β 是

经仪器致宽修正后的计算峰宽(以弧度表示),而 θ 等于半峰位(散射角)。 β 等于 [计算的峰 FWHM- 仪器宽度] (转化为弧度),其中 FWHM 是半最大值全宽度。

[0356] 利用以下公式计算立方 / 四方 (C/T) 和单斜晶相 (M) 的加权平均值。

[0357] 加权平均值 = [(%C/T) (C/T 尺寸) + (%M) (M 尺寸)] / 100

[0358] 在该公式中, %C/T 等于由 ZrO_2 颗粒的立方和四方晶粒含量提供的结晶度百分比; C/T 尺寸等于立方晶型和四方晶型的晶粒尺寸; %M 等于 ZrO_2 颗粒中单斜晶型晶粒含量的结晶度百分比; M 尺寸等于单斜晶粒的尺寸。

[0359] 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)

[0360] 电感耦合等离子体原子发射光谱用于分析氧化锆基溶胶样品中的镧系元素和钇元素的浓度。液体样品被吸入高温氦等离子体中,在其中发生去溶剂化、解离、原子化和激发。每种元素具有与由激发态的发射相关联的完全确定的特征波长。发射强度通常与元素的浓度成比例。可通过将发射强度与已知浓度的标准物的发射强度进行比较计算元素的浓度。

[0361] 精确称量氧化锆基溶胶 (0.2 至 0.3 克) 至离心管中。加入去离子水 (40ml) 和盐酸 (2 毫升浓盐酸 (37-38%; 以商品名 EMDOMNITRACE 得自新泽西州吉布斯敦的 EMD 化工有限公司 (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ))。然后用去离子水将溶液稀释至共 50 克。每种样品制备双份。还制备两份仅包含盐酸和水的空白样品。按需要配制其它稀释液,以使样品浓度达到校正范围内。在电感耦合等离子体光学发射光谱仪 (以商品名 “PERKIN ELMER OPTIMA4300” 得自康涅狄格州谢尔顿的珀金埃尔默公司 (Perkin Elmer, Shelton, CT)) 上分析样品和空白。使用多元标准物来校准仪器。标准物由得自南卡罗来纳州查尔斯顿的高纯度标准 (High Purity Standards, Charleston, SC) 的溶液获得,浓度为 0.2ppm、0.5ppm 和 1.5ppm (微克 / 毫升)。将结果归一化为初始氧化锆基溶胶中氧化锆的含量。

[0362] 光子相关光谱法 (PCS)

[0363] 使用具有 633nm 光波长的红光激光器的光散射粒度分级器 (以商品名 “ZEN3600 型 ZETA SIZER 纳米系列” 得自马萨诸塞州韦斯特伯勒的马尔文仪器公司 (Malvern Instruments Inc., Westborough, MA)), 进行粒度测量。每一个样品都在面积为一平方厘米的聚苯乙烯样品比色皿中进行分析。样品比色皿中填充约 1 克去离子水,然后加入几滴 (约 0.1 克) 氧化锆基溶胶。通过将组合物吸入干净的移液管中,再将组合物注回样品比色皿,重复数次,使所述每个样品比色皿中的组合物 (如样品) 混合。然后将样品比色皿放置在仪器中,并且在 25°C 下平衡。仪器参数设置如下:分散剂折射率为 1.330,分散剂粘度为 1.0019MPa.s,材料折射率为 2.10,材料吸收值为 0.10 单位。然后运行自动尺寸测量程序。仪器自动地调节激光束的位置和缩束装置,以获得最佳的粒度测量。

[0364] 光散射粒度分级器用激光照射样品,并且分析由颗粒在 173 度角散射光的强度波动。仪器运用光子相关光谱学 (PCS) 方法计算粒度。PCS 利用波动的光强度测量液体中颗粒的布朗运动。然后将粒度计算为以所测速度移动的球体的直径。

[0365] 颗粒散射光的强度与粒径的六次方成比例。Z 平均粒度或累积量平均值是由强度分布计算出的平均值,该计算基于这样的假设,即颗粒是单模态、单分散和球形的。由波动的光强度计算出的相关函数是强度分布及其平均值。基于颗粒是球形的假设计算强度分布的平均值。与较小的颗粒相比,Z 均尺寸和强度分布平均值两者均对较大的颗粒更敏感。

[0366] 由体积分布可得到对应于给定粒度范围内的颗粒的颗粒总体积百分比。体积平均尺寸是对应于平均体积分布的颗粒尺寸。由于颗粒的体积与直径的三次方成比例,与 Z 均尺寸相比,该分布对较大颗粒的敏感较小。因此,体积平均粒度的值通常为小于 Z 平均粒度。

[0367] 场发射扫描电子显微镜法(FESEM)

[0368] 通过沉积 Au-Pd 薄层制备样品,以使样品导电。所用显微镜为以商品名“HITACHI S-4700”得自英国梅登黑德的日立有限公司(Hitachi Ltd., Maidenhead, UK)的场发射扫描电子显微镜。在 3.0 或 5.0 千伏和 30,000 或 70,000 倍放大率下工作时获得图像(即电子显微图)。

[0369] 样线截取分析

[0370] 使用 70,000 倍放大率的 FESEM 显微图来进行晶粒尺寸的测量。每个样品使用烧结体的不同区域的三个或四个显微图。画出穿过每个显微图的高度的大致等间距间隔开的十条水平线。在每条线上观察到的晶界交叉点的数量被计数并用于计算交叉点之间的平均距离。每条线的平均距离乘以 1.56 以确定晶粒尺寸,并且针对每个样品的所有显微图的所有线对该值取平均。

[0371] 测定 N₂ 吸附等温线、BET 表面积、孔体积、平均相连孔尺寸和孔隙·的方法

[0372] 在 QUANTACHROME AUTOSORB-1BET 分析仪(佛罗里达州博因顿滩的康塔仪器公司(Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL))或 BELSORP 微型仪器(日本大阪的 BEL 日本股份有限公司(BEL Japan Inc., Osaka, Japan))上测定样品。将样品称重,并且在 200℃ 下脱气两天,然后经历 N₂ 吸附过程,具有适当的测量点数和分布,例如 1×10^6 至 1 并且回至 0.05 的 P/P₀ 范围内 55 个吸附点和 20 个解吸点,获得完整的等温线。由 BET 方法计算比表面积 S (关于计算的详情参见 Autosorb-1 操作手册第 1.51 版 IV. Theory and Discussion (理论与讨论), Quantachrome Instruments, Inc. (康塔仪器股份有限公司))。假定孔随后被液体吸附物填充,总孔体积 V_液 由接近 1 的相对压力 (P/P₀ 最接近 1) 下吸附的蒸气量导出 (关于计算的详情参见 Autosorb-1 操作手册第 1.51 版 IV. Theory and Discussion (理论与讨论), Quantachrome Instruments, Inc. (康塔仪器股份有限公司))。平均孔径 (d) 由表面积 (S) 和总孔体积 (V_液) 计算出来: $d = \frac{4V_{液}}{S}$

[0373] 测定固体重量百分比的方法

[0374] 通过在 120℃ 下将重 3-6 克的样品干燥 30 分钟,确定固体重量百分比。可以使用如下方程式由湿样品的重量(即,干燥前的重量,重量_湿)和干样品的重量(即,干燥后的重量,重量_干)计算出固体重量百分比。

[0375] 重量 % 固体 = $100 \times (\text{重量}_{干}) / \text{重量}_{湿}$

[0376] 测定固体中氧化物含量的方法

[0377] 通过如“测定固体重量百分比的方法”中所述测定固体含量百分比,然后如该部分中所述测定那些固体中的氧化物含量,确定溶胶样品中的氧化物含量。

[0378] 固体中的氧化物含量经由热重分析仪(以商品名“TGA Q500”得自特拉华州纽卡斯尔的 TA 仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE))测定。将固体(约 50mg)加载在 TGA 上,并且使温度达到 900℃。固体中的氧化物含量等于加热至 900℃ 后的残余重量。

[0379] 测定双轴弯曲强度的方法

[0380] 采用双轴弯曲强度测定各种氧化锆主体的强度。

[0381] 样品为圆形烧结薄片,直径约 12mm,并且厚约 1.5mm。使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自伊利诺斯州布勒夫湖的标乐公司(Buehler, Lake Bluff, IL)),然后使用 30 微米和 9 微米的金刚石打磨膜(以商品名“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)),并且最后在抛光布(以商品名“TEXMET POLISHINGCLOTH”得自标乐公司(Buehler))上使用 3 微米的金刚石悬浮液(以商品名“METADI DIAMOND SUSPENSION”得自标乐公司(Buehler)),在抛光轮上将所述薄片磨至不同的厚度。测定最少 4 个样品,以确定平均强度。

[0382] 每个薄片的抛光面位于载体的中心,所述载体由 8mm 直径圆环上的三个 3mm 直径,间距 120° 间隔的钢珠组成。将载体和薄片放置在具有垂直穿孔机的夹具中,所述穿孔机位于薄片未抛光上表面的中心。与薄片接触的穿孔机直径为 1.8mm。将夹具加载到万能试验机(标示为“系列 1101”,得自宾夕法尼亚州巴特勒的应用测试系统公司(Applied Test Systems, Inc., Butler, PA))中。穿孔机以 0.2mm/min 的速率推入薄片,直至薄片破碎。记录断裂时的负荷。由下式计算强度值:

$$[0383] \quad S = -0.2387P(X-Y)/d^2$$

[0384] 其中:

[0385] P = 断裂时的负荷,以牛顿为单位

$$[0386] \quad X = (1+\nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2] (r_2/r_3)^2$$

$$[0387] \quad Y = (1+\nu) [1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu) (r_1/r_3)^2$$

[0388] 其中:

[0389] ν = 泊松比(假定值为 0.23)

[0390] r_1 = 载体环半径,以 mm 为单位

[0391] r_2 = 上冲杆接触半径,以 mm 为单位

[0392] r_3 = 样品薄片半径,以 mm 为单位

[0393] d = 样品薄片厚度,以 mm 为单位

[0394] 金属氧化物体积百分比

[0395] 通过使用收缩数据倒退计算并且假定最终烧结主体为 100% 致密的 1cm 立方体,确定气凝胶或煅烧的金属氧化物中存在的氧化物体积百分比。则气凝胶或煅烧的金属氧化物的总体积为 $(V_t) = [1/(1-S)]^3$, 其中 S 为由气凝胶或煅烧态至最终烧结材料的收缩份数。金属氧化物体积为烧结立方体的体积 $(V) = 1$ 。金属氧化物百分比(体积%) = $(1/V_t) 100$ 。

[0396] 测定阿基米德密度的方法

[0397] 由阿基米德方法测定烧结材料的密度。在精密天平(标示为“AE160”,得自新泽西州海茨敦的梅特勒仪器公司(Mettler Instrument Corp., Hightstown, NJ))上使用密度测定套件(标示为“ME33360”,得自梅特勒仪器公司(Mettler Instrument Corp.)),进行测定。在该方法中,样品首先在空气中称量(A),然后浸没于水中(B)。水为蒸馏并且去离子的。将一滴润湿剂(以商品名“TERGITOL-TMN-6”得自康涅狄格州丹伯里的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Danbury, CT))加入到 250mL 水中。采用式 $\rho = (A/(A-B)) \rho_0$ 计算密度,其中 ρ_0 为水的密度。

[0398] 可基于材料的理论密度(ρ_t)计算相对密度, $\rho_{rel}=(\rho/\rho_t)100$ 。

[0399] 总透射比, 扩散透射比, 浊度

[0400] 使用配备积分球附件的分光光度计(以商品名“PERKIN ELMER LAMBDA1050”得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(Perkin Elmer Corporation, Waltham, MA))测定样品。该球直径为150mm(6英寸),并且遵循“ASTM Standards on Color and Appearance Measurement”(ASTM对颜色和外观测量的标准)第三版(ASTM, 1991)中公布的ASTM方法E903、D1003、E308等。对应于国际照明委员会(CIE)波长范围介于380nm和780nm之间的光源C,采用CIE权重表,由sum-product of the TLT和DLT透射光谱的和积计算总光透射比(TLT)和扩散光透射比(DLT)的值。测定用于计算的250nm至830nm的已记录TLT和DLT光谱,并且示于图2和3中。

[0401] 根据ASTM D1003(CIE Source C),如下计算浊度%:

[0402] 浊度%=(%DLT/%TLT)*100,其中TLT为样品的TLT,而DLT为样品的DLT。

[0403] 使用中央聚焦的小光斑附件,使得前样品端照亮的样品面积与后样品端照亮的面积大致相同(其中白色板或光挡分别记录T100和T0光谱)。测试参数如下:

[0404] 扫描速度:102nm/min(大约)

[0405] UV-Vis 积分:0.56ms/pt

[0406] 数据间隔:1nm

[0407] 狭缝宽度:5nm

[0408] 模式:透射比%(总的和扩散的)

[0409] 水解稳定性测试

[0410] 一般根据ISO13356:2008,名称为“Implants for surgery—Ceramic Materials Based On Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia(Y-TZP)”(外科植入物—基于氧化钇稳定的四方氧化锆的陶瓷材料)第4.8章(2008),测定一些例子的水解稳定性。

[0411] 更具体地讲,将烧结样品放置在高压釜中,并且在135℃和0.2MPa压力下暴露于饱和蒸汽中5个小时。

[0412] 在135℃和0.2MPa压力下暴露于饱和蒸汽中5个小时后,用具有布拉格-布伦塔诺几何(以商品名“BRUKER D8DISCOVER”得自德国卡尔斯鲁厄的Bruker AXS GmbH公司(Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany))的x射线衍射设备并且以基于Rietveld方法(以商品名“BRUKER TOPAS”得自德国卡尔斯鲁厄的Bruker AXS GmbH公司(Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)的软件)的定量相分析,测定样品表面的晶体相,以确定单斜晶相的量。

[0413] 为通过水解稳定性测试,经受135℃和0.2MPa压力下暴露于饱和蒸汽中5个小时后,允许的单斜晶相不超过25%。

[0414] 所用材料

[0415] 表1

[0416]

材料名称或缩写	说明
MEEAA	2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙酸, 得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学品公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
乙酸锆	包含标称 16.3 重量% Zr 的乙酸锆水溶液, 得自新泽西州弗莱明顿的伊利可创镁业公司使用前使所述水溶液接触离子交换树脂(以商品名“AMBERLYTE IR 120”, 得自宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司(Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA))(氧化物含量 21.85 重量%)
DI 水	去离子水

[0417]

乙酸钇	乙酸钇 (III) 四水合物, 得自加拿大多伦多的 AMR 科技公司 (AMR Technologies Inc., Toronto, Canada) (氧化物含量 33.4 重量%)
1-甲氧基-2-丙醇	得自奥德里奇化学品公司 (Aldrich Chemical Company) 的醇
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA)	得自奥德里奇化学品公司 (Aldrich Chemical Company) 的丙烯酸酯单体
三乙胺	得自奥德里奇化学品公司的碱
乙酸镧	乙酸镧 (III) 水合物, 得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) (氧化物含量 45.5 重量%)
丙烯酰胺	得自阿法埃莎 (Alfa Aesar) 的丙烯酰胺
1-乙基-2-吡咯烷酮	得自阿法埃莎的 1-乙基-2-吡咯烷酮
2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈), (“VAZO 67”)	2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈), 以商品名“VAZO 67”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours and Company)
四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯 (“SR454”)	四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯, 以商品名“SR454”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company Inc., Exton, PA)
四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯 (“SR494”)	四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯, 以商品名“SR494”得自沙多玛公司 (Sartomer Company Inc.)
二(甲基丙烯酸)聚乙二醇 (400) 酯 (“SR603”)	二(甲基丙烯酸)聚乙二醇 (400) 酯, 以商品名“SR603”得自沙多玛公司 (Sartomer Company Inc.)
乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (“SR502”)	乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以商品名“SR502”得自沙多玛公司 (Sartomer Company Inc.)

[0418]

乙氧基化(15)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (“SR9035”)	乙氧基化(15)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以商品名“SR9035”得自沙多玛公司(Sartomer Company Inc.)
丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯, 得自阿法埃莎公司(Alfa Aesar)

[0419] 制备 ZrO_2 (95.7mol%) / Y_2O_3 (2.3mol%) / La_2O_3 (2mol%) 溶胶(溶胶 T1)

[0420] 溶胶组成以无机氧化物摩尔 % 形式记录。使用下列水热反应器制备溶胶 T1 以及该专利申请中的所有其它溶胶。

[0421] 水热反应器由 15 米不锈钢编织光面软管(0.64cm 内径, 0.17cm 壁厚; 以商品名“DUPONT T62CHEMFLUOR PTFE”得自密歇根州比弗顿的圣戈班功能塑料公司 (Saint-Gobain Performance Plastics, Beaverton, MI)) 制成。将该管浸入加热到所需温度的花生油浴中。所述反应器管后是另一个 3 米不锈钢编织光面软管(“DUPONT T62CHEMFLUOR PTFE”; 0.64cm I. D., 0.17cm 壁厚)和 3 米具有 0.64cm 直径和 0.089cm 壁厚的 0.64cm 不锈钢管, 所述盘管浸在冰水浴中, 以冷却材料, 并且使用背压调节阀使出口压力保持为 2.76MPa。

[0422] 通过将乙酸锆溶液(2,000 克)与去离子水(1000 克)混合, 制备前体溶液。加入乙酸钇(57.6 克), 同时混合, 直至完全溶解。加入乙酸镧(53.1 克)和去离子水(600 克), 并且混合直至完全溶解。通过重量测定法(120°C /h 鼓风烘箱)测得所得溶液的固体含量为 21.9 重量%。加入去离子水(567 克), 将最终浓度调节至 19 重量%。将该过程重复四次, 获得共约 17,100 克前体材料。将所得溶液以 11.48mL/min 的速率泵送通过水热反应器。温度为 225°C, 并且平均停留时间为 42 分钟。获得透明且稳定的氧化锆溶胶。

[0423] 制备 ZrO_2 (88mol%) / Y_2O_3 (12mol%) 溶胶(溶胶 C2)

[0424] 通过将乙酸锆溶液(2,000 克)与去离子水(2000 克)混合, 制备前体溶液。加入乙酸钇(326.8 克), 同时混合。通过重量测定法(120°C /h 鼓风烘箱)测得所得溶液的固体含量为 22.2 重量%。加入去离子水(728 克), 将最终浓度调节至 19 重量%。将该过程重复三次, 以制备共约 15,100 克前体溶液。将所得溶液以 11.48mL/min 的速率泵送通过水热反应器。温度为 225°C, 并且平均停留时间为 42 分钟。获得透明且稳定的氧化锆溶胶。

[0425] 表 2 (下文) 为以与溶胶 T1 相似方式制得的其它溶胶的组成和工艺条件的总结。

[0426] 表 2

[0427]

溶胶	ZrO ₂ , 摩尔%	Y ₂ O ₃ , 摩尔%	La ₂ O ₃ , 摩尔%	停留时 间, min	温度, °C
T1	95.7	2.3	2.0	42	225
T2	95.7	2.3	2.0	42	225
C1	88	12	0	42	225
C2	88	12	0	42	225
C3	88	12	0	42	225
C4	88	12	0	42	225
B1	95	5	0	42	225
S1	97.7	2.3	0	42	215
S2	97.7	2.3	0	42	215
S3	97.7	2.3	0	42	215
S4	97.7	2.3	0	42	215
A1	95	3.0	2.0	42	225

[0428] 溶胶浓度和渗滤

[0429] 使用膜柱(以商品名“M21S-100-01P”得自加利福尼亚州多明格斯牧场的光谱实验室公司(Spectrum Laboratories Inc., Rancho Dominguez, CA))经由超滤,然后使用相同的膜柱,经由恒定体积渗滤,将所得溶胶浓缩(20-35 重量 % 固体)。然后经由旋转蒸发进一步浓缩所得溶胶。

[0430] 渗滤方法致使氧化锆溶胶损失一些钇和镧。采用 ICP 测定下列数据。

[0431] 以 97.5/2.3/2ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃制得的溶胶获得具有下列组成 96.6/2.2/1.3ZrO₂:Y₂O₃:La₂O₃的溶胶。

[0432] 以 88/12ZrO₂/Y₂O₃组成制得的溶胶获得具有下列组成 90.7/9.3ZrO₂:Y₂O₃的溶胶。

[0433] 以 97.7/2.3ZrO₂/Y₂O₃组成制得的溶胶获得具有下列组成 97.7/2.3ZrO₂:Y₂O₃的溶胶。

[0434] 以 95/5ZrO₂/Y₂O₃组成制得的溶胶获得具有下列组成 95.6/4.4ZrO₂:Y₂O₃的溶胶。

[0435] 比较例 A

[0436] 从 3 单元机架(以商品名“LAVA”得自 3M ESPE)上取下基于部分烧结的氧化锆的材料(60mm 氧化锆块;以商品名“LAVA”得自明尼苏达州圣保罗的 3M ESPE 公司(3M ESPE, St. Paul, MN))。使用去离子水作为润滑剂,利用低速金刚石锯将圆柱形块锯成 1-2 毫米厚的薄片。将薄片在 60°C 下干燥,并且在快速升温炉(得自新泽西州布卢姆菲尔德的 CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc., Bloomfield, NJ))中,通过以 7.5°C/min 的速率加热至 1500°C;在 1500°C 下保持 2 小时;并且以 10°C/min 的速率冷却至 20°C 进行烧结。

[0437] 使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(以部件号:156145 得自标乐公司(Buehler)),然后使用 30 微米和 9 微米的金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),并且最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADIDIAMOND SUSPENSION”),在抛光轮上将烧结的薄片打磨至不同的厚度。打磨和抛光期间每个薄片被固定在打磨夹具(以型号 150 得自加利福尼亚州天普市的南湾科技公司(South Bay Technology, Inc., Temple City, CA))上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(以商品名“QUICKSTICK135”得自加利福尼亚州天普市的南湾科技公司(South Bay Technology, Inc., Temple City, CA)),将薄片粘结在打磨夹具上。将每个薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。抛光至更光亮的抛光面,对所测得的透射比具有不利的影响。制得具有下列厚度值的薄片,以毫米为单位:1.00,0.85,0.60,0.50,0.45 和 0.38。

[0438] 在显像密度计(以商品名“TD504”得自纽约州纽堡的麦克白公司(Macbeth, Newburgh, NY))上测定每个薄片的光密度(OD)。使用下式计算总透射比(T):

[0439] $OD = \log_{10}(1/T)$

[0440] 然后将总透射比作为薄片厚度(t)的函数作图,发现形成具有下式的近似线性的曲线图:

[0441] $T = -24.249 + 52.704$

[0442] 使用该式计算所述范围内任何期望厚度处的 Lava 参比透射比。

[0443] 将例子薄片打磨并且抛光,依照与 Lava 薄片所用相同的方法测定总透射比。相同厚度下计算出的该值与 Lava 值的比率(T/T_L)用于对照用途。

[0444] 为测定比较例 A 的总透射比、扩散透射比和浊度,从 3 单元机架(“LAVA”)上取下部分烧结的氧化锆基材料(块,60mm;“LAVA”)。使用去离子水作为润滑剂,利用低速金刚石锯,由所述块切出 2mm 厚薄片。将所述薄片在 90-125℃下干燥。

[0445] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在快速升温炉(得自 CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中烧结:
i-以 450℃/h 速率从 20℃加热至 1500℃;ii-在 1500℃下保持 2 小时;以及 iii-以 600℃/h 速率从 1500℃冷却至 20℃。

[0446] 使用由电驱动头(以商品名“VECTOR POWER HEAD”得自标乐公司(Buehler))和磨削抛光机(以商品名“BETA GRINDER-POLISHER”得自标乐公司(Buehler))构成的抛光设备,将烧结薄片的两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定在打磨夹具(150 型, South Bay 科技公司)上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后

将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0447] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 27.9%,扩散透射比为 27.7%,并且浊度为 99.4%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1000 和 1100。样品厚度为 0.99mm。

[0448] 为测定比较例 A 的双轴弯曲强度,从 3 单元机架(“LAVA”)上取下部分烧结的氧化锆基材料(块,60mm;“LAVA”)。使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将圆柱形块的直径磨至 18mm 直径。使用去离子水作为润滑剂,利用低速金刚石锯将缩小的块切成 1.1 毫米厚的薄片。使所述薄片在 60℃ 下干燥。

[0449] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CMFurnaces Inc.))内空气中烧结:i- 以 450℃/h 速率从 20℃ 加热至 1500℃;ii- 在 1500℃ 下保持 2 小时;以及 iii- 以 600℃/h 速率从 1500℃ 冷却至 20℃。

[0450] 制得的该薄片具有与例子中所述材料大致相同的尺寸。则对于对比强度测量,使用相同夹具几何形状是可行的。

[0451] 除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(以商品名“LAPMASTER”得自伊里诺斯州芒特普罗佩特的莱玛特国际集团有限公司(Lapmaster International Limited, Mt. Prospect, IL))将薄片的一面抛光。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(以商品名“3M TRIZACT DIAMOND TILE”得自 3M 公司),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(以商品名“3MTRIZACT DIAMOND TILE”得自 3M 公司),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(以商品名“3M TRIZACT DIAMOND TILE”得自 3M 公司),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。

[0452] 采用上文所述方法测定 15 个薄片的双轴弯曲强度。平均值为 1101MPa。

[0453] 实例 1 和 2

[0454] 为制备实例 1,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S1 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 55.4 重量 % 的 ZrO_2/Y_2O_3 和 5.65 重量 % 的乙酸。将所述溶胶(200 克)加入到 500mL 圆底(RB)烧瓶中。将乙醇(60.6 克)、丙烯酸(11.5 克)和 HEMA(5.9 克)加入到所述烧瓶中。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.6 克),并且将内容物搅拌 4 小时。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24h,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24h,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0455] 为制备实例 2,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S2 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 55.8 重

量%的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和约5.5重量%的乙酸。将所述溶胶(195.6克)加入到500mL圆底烧瓶中。将乙醇(60.6克)、丙烯酸(11.5克)和HEMA(5.9克)加入到所述烧瓶中。加入2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) ("VAZO67") (0.60克),并且将内容物搅拌4小时。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫12.5分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm直径)中。每个容器体积为约18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约1小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到473mL广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡24小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡24小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0456] 提取方法

[0457] 将实例1和2中的 ZrO_2 基湿凝胶分别从乙醇浴中取出,称重,单独放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中。实例1的湿重为19.9克。实例2的湿重为23克。将约790mL的100%乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的10L提取器中,所述装置由宾夕法尼亚州匹兹堡的泰尔公司(Thar Process, Inc., Pittsburgh, PA)设计,并且从其获得。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到10L提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在60℃。将提取器容器封盖密封固定后,经由冷冻活塞泵(设定值:12.5℃)将液体二氧化碳泵送通过换热器以将 CO_2 加热至60℃,并且泵送到10L提取器容器中,直至达到13.3MPa内压。在这些条件下,二氧化碳是超临界的。当满足13.3MPa和60℃的提取器操作条件时,针型阀通过开启和关闭调节提取器容器内部压力,使提取器流出物通过316L不锈钢多孔玻璃料(以型号1100S-5.480DIA-.062-10-A得自康奈提格州新不列颠的盟德公司(Mott Corporation, New Britain, CT)),然后通过换热器以将流出物冷却至30℃,最后进入保持在室温和小于5.5MPa压力下的5L旋风分离器容器中,其中提取出的乙醇和气相 CO_2 分离,并且在提取循环期间收集,以供再循环和再利用。从达到操作条件时起,将超临界二氧化碳(scCO_2)连续7小时泵送通过10L提取器容器。7小时提取循环后,在60℃下将提取器容器在16小时内自13.3MPa至大气压缓慢排放至旋风分离器中,之后打开封盖,并且取出包含气凝胶的干燥帆布袋。将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的237mL玻璃广口瓶中以供储存。实例1干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重10.4克,对应于超临界提取过程期间47.7%的总重量损失。实例2干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重12.5克,对应于超临界提取过程期间45.7%的总重量损失。

[0458] 有机燃耗和预烧结方法

[0459] 将得自上文的实例1中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且测定其重量、直径和高度。将样品放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(以商品名“THERMOLYNE TYPE46200”得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技股份有限公司(Thermo Fischer Scientific, Inc., Waltham, MA))内空气中焙烧:i-以18℃/h速率从20℃加热至225℃;ii-在225℃下保持24小时;iii-以6℃/h速率从225℃加热至400℃;iv-以18℃/h速率从400℃加热至600℃;以及v-以600℃/h速率从600℃冷却至20℃。

[0460] 将样品放置在包含于氧化铝坩埚内的氧化铝纤维板上,用氧化铝坩埚覆盖,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700℃”,得自赛默飞世尔科技股份有限公司(Thermo Fischer Scientific, Inc.))内空气中焙烧:i-以 600℃/h 速率从 20℃ 加热至 665℃;ii-以 120℃/h 速率从 665℃加热至 800℃;以及 iii-以 600℃/h 速率从 800℃冷却至 20℃。

[0461] 然后将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;LINDBERG/BLUE M1700℃)内空气中焙烧:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 665℃;ii-以 120℃/h 速率从 665℃加热至 950℃;iii-在 950℃下保持 2 小时;以及 iv-以 600℃/h 速率从 950℃冷却至 20℃。

[0462] 分析实例 2 中提取出的气凝胶和实例 1 样品中的预烧结气凝胶,以测定 BET 表面积、孔尺寸和孔隙率。实例 2 中提取出的气凝胶(无裂缝)具有 $198\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积, $0.806\text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积,和 163 埃(A)的平均孔径。实例 1 中的预烧结样品具有 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积, $0.285\text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积,和 329A 的平均孔径。

[0463] 实例 3

[0464] 将 277 克溶胶 T1 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,29.5 重量 % 氧化物和 3.2 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底(RB)烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(127 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(45.5 克)、丙烯酸(8.6 克)和甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(HEMA)(4.4 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌约 4 小时,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”)(0.45 克),并且将内容物搅拌 5 分钟。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 4 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0465] 提取方法

[0466] 将实例 3 中 ZrO_2 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 3A 的湿重为 20.3 克。实例 3B 的湿重为 21.5 克。实例 3C 的湿重为 15.5 克。实例 3D 的湿重为 18.8 克。对于实例 3 中的所有样品,将约 800mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 3A-3D 样品经历与上文实例 1 和 2 所述相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 3A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.8 克,对应于超临界提取过程期间 46.8% 的总重量损失。实例 3B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.3 克,对应于超临界提取过程期间 47.4% 的总重量损失。实例 3C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 8.2 克,对应于超临界提取过程期间 47.1% 的总重量损失。实例 3D 干燥气凝胶是半透

明的,具有蓝色色调,并且重 9.9 克,对应于超临界提取过程期间 47.3% 的总重量损失。

[0467] 有机燃耗和预烧结方法

[0468] 将得自上文的实例 3A-3D 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且测定重量、直径和高度。将样品放置在未上釉瓷坩埚内的氧化铝纤维板载体上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i- 以 18°C/h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii- 在 225°C 下保持 24 小时;iii- 以 6°C/h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv- 以 18°C/h 速率从 400°C 加热至 600°C;以及 v- 以 600°C/h 速率从 600°C 冷却至 20°C。

[0469] 焙烧(即有机燃耗)后,样品无裂缝。然后将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化铝纤维板载体上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中预烧结焙烧:i- 以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 665°C;ii- 以 120°C/h 速率从 665°C 加热至 1090°C;以及 iii- 以 600°C/h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0470] 预烧结焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 厚的薄片或约 1.5mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡至少 16 小时。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125°C 下最少干燥 1 小时。实例 3A 中的气凝胶具有 12.2 体积%的氧化物,而实例 3A 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 41.7 体积%的氧化物。采用上述方法计算氧化物体积百分比值。

[0471] 烧结方法

[0472] 将得自上文的预烧结薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化铝纤维板上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i- 以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii- 以 120°C/h 速率从 1090°C 加热至 1210°C;iii- 在 1210°C 下保持 12 小时;以及 iv- 以 600°C/h 速率从 1210°C 冷却至 20°C。

[0473] 烧结薄片的外观与比较例 A(“LAVA”)的外观相似。将切成 1mm 厚的薄片两面抛光。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,将样品抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。然后采用上述方法,对抛光的样品的 T/T_L (采用上文比较例 A 中所述方法测定)、阿基米德密度和由 XRD 测得的相组成进行表征。

[0474] 然后将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i- 以 450°C/h 速率从 20°C 加热至 1160°C;ii- 在 1160°C 下保持 1 小时;以及 iii- 以 600°C/h 速率从 1160°C 冷却至 20°C。

[0475] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上述样线截取方法测定

晶粒尺寸。

[0476] 将切成 1.5mm 厚的薄片一面抛光,以准备根据上文测试方法进行的双轴弯曲强度测试。除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将样品抛光。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米 METADI 金刚石悬浮液(“DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。烧结薄片的性能示于下表 3 中。

[0477] 表 3

[0478]

实例	阿基米德 密度, g/cm^3	抛光厚 度, mm	抛光的 T/T_L	晶粒尺 寸, nm	强 度, MPa	相组成 (XRD)
3A	6.10	0.74	1.07			
3B	6.10	0.69	1.06	127		$[\text{ZrO}_2(\text{T})$ $a=3.612,$ $c=5.189\text{\AA}$ 大量] + $[\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 微量]
3B		0.97			1080	
3C		0.97			1080	
3D		0.97			1080	

[0479] 实例 4

[0480] 将 76.2 克溶胶 B1 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,35.8 重量 % 氧化物和 3.2 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(26.5 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.3 克)、丙烯酸(2.88 克)和 HEMA (1.5 克)以及去离子水(0.4 克)加入到烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50°C, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇

替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0481] 提取方法

[0482] 将实例 4 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 4 的湿重为 17.9 克。将约 850mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 4 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 4 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 9.6 克,对应于超临界提取过程期间 46.4% 的总重量损失。

[0483] 有机燃耗和预烧结方法

[0484] 将得自上文的实例 4 中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且立即放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0485] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 2mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 4 中 1090℃下预烧结的气凝胶具有 50.4 体积%的氧化物。

[0486] 烧结方法

[0487] 将如上所述制得的实例 4 中的薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii- 在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。

[0488] 使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,将薄片的两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上述测试

方法中所述,测定阿基米德密度和 T/T_L 。然后将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉内空气中热蚀:i-以 $450^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率从 20°C 加热至 1200°C ;ii-在 1200°C 下保持 0.5 小时;以及 iii-以 $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率从 1200°C 冷却至 20°C 。

[0489] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0490] 烧结的实例 4 样品具有 $6.06\text{g}/\text{cm}^3$ 的阿基米德密度,在 1.2mm 抛光厚度下具有 1.6 的抛光 T/T_L ,和 195nm 的平均晶粒尺寸。

[0491] 实例 5

[0492] 将 29.3 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量%氧化物和 3 重量%乙酸)和 196.5 克溶胶 T2(如上所述制备并且渗滤和浓缩,23.6 重量%氧化物和 2.26 重量%乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(125.8 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)和 HEMA(2.95 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50°C , 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0493] 提取方法

[0494] 将实例 5 中 ZrO_2 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 5A 的湿重为 20.5 克。实例 5B 和实例 5C 的湿重分别为 19.6 克和 21.6 克。为提取实例 5A-C 中的所有凝胶,将约 850-875mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60°C 。将提取器容器封盖密封固定后,经由冷冻活塞泵(设定值: -12.5°C) 将液体二氧化碳泵送通过换热器以将 CO_2 加热至 60°C ,并且泵送到 10L 提取器容器中,直至达到 11MPa 内压。在这些条件下,二氧化碳是超临界的。当满足 11MPa 和 60°C 的提取器操作条件时, PID 控制的针型阀通过开启和关闭调节提取器容器内部压力,使提取器流出物通过 316L 不锈钢多孔玻璃料(以型号 1100S-5.480DIA-.062-10-A 得自莫特公司(Mott Corporation)),然后通过换热器以将流出物冷却至 30°C ,最后进入保持在室温和小于 5.5MPa 压力下的 5L 旋风分离器容器中,其中提取出的乙醇和气相 CO_2 分离,并且在提取循环期间收集,以供再循环和再利用。从达到操作条件时起,将超临界二氧化碳(scCO_2)连续 7 小时泵送通过 10L 提取器容器。7 小时提取循环后,在 60°C 下将提取器容器在 16 小时内自 11MPa 至大气压缓慢排放至旋风分离器中,之后打开封盖,并且取出包含气凝胶的干燥帆布袋。将实例 5 的干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 5A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.8 克,对应于超临界提取过程期间 47.3% 的总重量

损失。实例 5B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.2 克,对应于超临界提取过程期间 48% 的总重量损失。实例 5C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.3 克,对应于超临界提取过程期间 47.7% 的总重量损失。

[0495] 有机燃耗和预烧结方法

[0496] 将得自上文的实例置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温 5 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且测定重量、直径和高度,之后放炉(“THERMOLYNType46200”)内空气中焙烧:i- 以 18°C /h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii- 在 225°C 下保持 24 小时;iii- 以 6°C /h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv- 以 18°C /h 速率从 400°C 加热至 600°C ;v- 以 120°C /h 速率从 600°C 加热至 1090°C ;以及 vi- 以 600°C /h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0497] 焙烧后,样品无裂缝。将实例 5 的样品切成约 2.5mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0NNH₄OH,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 125°C 下最少干燥 1 小时。实例 5A 中的气凝胶具有 11.8 体积 % 的氧化物,而实例 5A 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 50.4 体积 % 的氧化物。实例 5B 中的气凝胶具有 12 体积 % 的氧化物,而实例 5B 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 49.8 体积 % 的氧化物。实例 5C 中的气凝胶具有 11.9 体积 % 的氧化物,而实例 5C 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 49.7 体积 % 的氧化物。采用上述方法计算氧化物体积百分比值。

[0498] 烧结方法

[0499] 将如上所述制得的薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i- 以 600°C /h 速率从 20°C 加热至 1090°C ;ii- 以 120°C /h 速率从 1090°C 加热至 1250°C ;iii- 在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv- 以 600°C /h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。

[0500] 使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将 1mm 厚的实例 5A 样品薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如由上述方法确定,测得阿基米德密度和 T/T_L 。烧结的实例 5A 样品具有 6.07g/cm³ 的阿基米德密度,和 0.63mm 抛光厚度下 1.1 的抛光 T/T_L 。

[0501] 除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将实例 5B 和实例 5C 样品的 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND

TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。采用上述测试方法,测得平均双轴弯曲强度为 1305MPa。

[0502] 实例 6

[0503] 将 39 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 184.9 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,23.6 重量 % 氧化物和 2.3 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(123.9 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)和 HEMA (3 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZO67”) (0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0504] 提取方法

[0505] 将实例 6 中 ZrO₂基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。样品实例 6A 的湿重为 19.5 克。样品实例 6B 的湿重为 19.3 克。样品实例 6C 的湿重为 19.5 克。为提取实例 6 中的所有凝胶,将约 850-875mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 6 样品经历与上述实例 5 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 6A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.4 克,对应于超临界提取过程期间 46.7% 的总重量损失。实例 6B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.2 克,对应于超临界提取过程期间 47.2% 的总重量损失。实例 6C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.3 克,对应于超临界提取过程期间 47.2% 的总重量损失。

[0506] 有机燃耗和预烧结方法

[0507] 将得自上文的实例 6 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且测定重量、直径和高度,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii-在 225℃下保持 24 小时;iii-以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv-以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v-以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以

及 vi- 以 600°C /h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0508] 焙烧后,样品无裂缝。将实例 6 的样品切成约 1mm 或 2.5mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片最少干燥 1 小时(90°C 至 125°C)。实例 6A 中的气凝胶具有 12.2 体积 % 的氧化物,而实例 6A 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 51.4 体积 % 的氧化物。实例 6B 中的气凝胶具有 12.4 体积 % 的氧化物,而实例 6B 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 50.4 体积 % 的氧化物。实例 6C 中的气凝胶具有 12.35 体积 % 的氧化物,而实例 6C 中的预烧结(1090°C 下)气凝胶具有 49.8 体积 % 的氧化物。采用上述方法计算氧化物体积百分比值。

[0509] 烧结方法

[0510] 将上文制得的薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i- 以 600°C /h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii- 以 120°C /h 速率从 1090°C 加热至 1250°C;iii- 在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv- 以 600°C /h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。

[0511] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将 1mm 厚的实例 6A 样品薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。烧结的实例 6A 样品具有 6.05g/cm³ 的阿基米德密度,和 0.65mm 抛光厚度下 1.15 的抛光 T/T_L 。

[0512] 除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将实例 6B 和实例 6C 样品的 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。采用上述测试方法,测得平均双轴弯曲强度为 1202MPa。

[0513] 实例 7 和 8

[0514] 对于实例 7,将 23.3 克溶胶样品 C3 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,29.5 重量 %

氧化物和 3.1 重量 % 乙酸) 和 32.4 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩, 54.7 重量 % 氧化物和约 5.5 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (7.9 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (18.2 克)、丙烯酸 (2.9 克) 和 HEMA (1.46 克) 加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0515] 对于实例 8, 将 48.78 克溶胶 C4 样品 (如上所述制备并且渗滤和浓缩, 27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸) 和 153.2 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩, 26.6 重量 % 氧化物和 2.55 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (102.7 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (30.3 克)、丙烯酸 (5.8 克)、HEMA (2.9 克) 和去离子水 (0.7 克) 加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.3 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0516] 提取方法

[0517] 将实例 7 和 8 中 ZrO₂ 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出, 称重, 放入到各个小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后载入到 10L 提取器容器中。样品实例 7A 的湿重为 21.5 克。样品实例 7B 的湿重为 20.5 克。样品实例 7C 的湿重为 19.9 克。样品实例 8 的湿重为 20.2 克。为提取实例 7 和 8 中的所有凝胶, 将约 800mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 7A、7B、7C 和实例 8 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 7A 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.5 克, 对应于超临界提取过程期间 46.5% 的总重量损失。实例 7B 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.1 克, 对应于超临界提取过程期间 45.9% 的总重量损失。实例 7C 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 10.7 克, 对应于超临界提取过程期间 46.2% 的总重量损失。实例 8 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.1 克, 对应于超临界提取过程期间 45% 的总重量损失。

[0518] 有机燃耗和预烧结方法

[0519] 将上文制得的实例 7A 和 7B 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出并且露天干燥 1 小时,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18°C/h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii-在 225°C 下保持 24 小时;iii-以 6°C/h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv-以 18°C/h 速率从 400°C 加热至 600°C;v-以 120°C/h 速率从 600°C 加热至 1090°C;以及 vi-以 600°C/h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0520] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 或 2.5mm 厚的薄片。将实例 7A 和 7B 的薄片样品离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90–125°C 下最少干燥 1 小时。

[0521] 分析上文制得的提取过的实例 7C 气凝胶样品,测定 BET 表面积、孔尺寸和孔隙率。实例 7C 的气凝胶具有 $222\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积 MBET, $0.826\text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积,和 149 埃的平均孔径。

[0522] 实例 8 样品具有与实例 7A 和 7B 相同的有机燃耗和预烧结条件,不同的是,它在有机燃耗和预烧结前不露天干燥。而且,一半的实例 8 薄片如实例 7A 和 7B 所述进行离子交换,另一半不进行离子交换。

[0523] 通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100,测得在 1090°C 下预烧结的实例 7A、7B 和实例 8A (离子交换)以及实例 8B (未离子交换)气凝胶分别具有 45.2、47、44.6 和 44.5 体积%的氧化物。

[0524] 烧结方法

[0525] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i-以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii-以 120°C/h 速率从 1090°C 加热至 1250°C;iii-在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv-以 600°C/h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。

[0526] 使如此焙烧的 7A 薄片进行 XRD 分析。除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将 1mm 薄片两面抛光,并且将 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。两面抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。未离子交换的实例 8B 样品呈现出离子交换的样品中未见到的淡棕褐色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。强度测试后,将一片烧结的实例 7B 放置在氧化

铝坩埚内的氧化锆珠床上,并且如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450°C/h 速率从 20°C 加热至 1200°C;ii-在 1200°C 下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600°C/h 速率从 1200°C 冷却至 20°C。

[0527] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0528] 实例 7A、7B、实例 8A (离子交换)和实例 8B (未离子交换)的烧结薄片特性示于下表 4 中。

[0529] 表 4

[0530]

实例	阿基米德 密度, g/cm ³	抛光 厚 度, mm	抛光 的 T/T _L	晶粒 尺 寸, nm	强 度, MPa	相组成(XRD)
7A	6.03	0.31	1.46			[ZrO ₂ (T)主要 a=3.628 c=5.179]
7B	6.07	1.71		156	1323	
8A	6.05	0.55	1.36			
8B	6.05	0.49	1.35			

[0531] 实例 9

[0532] 对于实例 9,将 150.4 克溶胶样品 C4 (如上所述制备、渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 68.25 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,23.55 重量 % 氧化物和 2.3 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(118.6wt 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)、HEMA (2.9 克)和去离子水(0.7 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) ("VAZ067") (0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50°C,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0533] 提取方法

[0534] 将实例 9 中 ZrO₂基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 9A 的湿重为 20.4 克。实例 9B 的湿重为 21.3 克。实例 9C 的湿重为 21.1 克。为提取实例 9 中的所有凝胶,将约

850-875mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 9 样品经历与上述实例 5 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 9A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.9 克,对应于超临界提取过程期间 46.6% 的总重量损失。实例 9B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.3 克,对应于超临界提取过程期间 47% 的总重量损失。实例 9C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.2 克,对应于超临界提取过程期间 46.9% 的总重量损失。

[0535] 有机燃耗和预烧结方法

[0536] 将得自上文的实例 9 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且测定重量、直径和高度,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0537] 焙烧后,样品无裂缝。将实例 9 的样品切成约 1mm 或 2.5mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片最少干燥 1 小时(90℃至 125℃)。实例 9A 中的气凝胶具有 12 体积%的氧化物,而实例 9A 中的预烧结(1090℃下)气凝胶具有 49.3 体积%的氧化物。实例 9B 中的气凝胶具有 12.1 体积%的氧化物,而实例 9B 中的预烧结(1090℃下)气凝胶具有 47.9 体积%的氧化物。实例 9C 中的气凝胶具有 12 体积%的氧化物,而实例 9C 中的预烧结(1090℃下)气凝胶具有 47.8 体积%的氧化物。采用上述方法计算氧化物体积百分比值。

[0538] 烧结方法

[0539] 将如上所述制得的薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii- 在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。

[0540] 使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的抛光设备,将 1mm 厚的实例 9A 样品薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在

细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。烧结的实例 9A 样品具有 $6.03\text{g}/\text{cm}^3$ 的阿基米德密度,0.66mm 抛光厚度下 1.5 的抛光 T/T_L 。

[0541] 除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将实例 9B 和实例 9C 样品的 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。采用上述测试方法,测得平均双轴弯曲强度为 757MPa。

[0542] 实例 10

[0543] 对于实例 10A 和 10B,将 46.3 克溶胶样品 C3(如上所述制备并且渗滤和浓缩,29.5 重量 % 氧化物和 3.1 重量 % 乙酸)和 24.9 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,54.7 重量 % 氧化物和约 5.5 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(26.8 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(20.7 克)、丙烯酸(2.9 克)、HEMA (1.47 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0544] 提取方法

[0545] 将实例 10A 和 10B 中 ZrO_2 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 10A 的湿重为 19.4 克。样品实例 10B 的湿重为 21.6 克。为提取实例 10A 和 10B 中的凝胶,将约 800mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 10A 和 10B 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 10A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.3 克,对应于超临界提取过程期间 46.9% 的总重量损失。实例 10B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.5 克,对应于超临界提取过程期间 46.8% 的总重量损失。

[0546] 有机燃耗和预烧结方法

[0547] 将得自上文的实例 10A 和 10B 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出并且露天干燥 1 小时,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii-在 225℃下保持 24 小时;iii-以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv-以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v-以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi-以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0548] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 或 2.5mm 厚的薄片。将实例 10A 和 10B 的薄片样品离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100,测得在 1090℃下预烧结的实例 10A 和 10B 气凝胶分别具有 45.6 和 46.2 体积%的氧化物。

[0549] 烧结方法

[0550] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii-以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii-在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv-以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。

[0551] 使用 XRD 分析实例 10A 如此焙烧的薄片的样品。除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将 1mm 薄片两面抛光,并且将 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。两面抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。强度测试后,将一片实例 10B 气凝胶放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,并且如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450℃/h 速率从 20℃加热至 1200℃;ii-在 1200℃下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600℃/h 速率从 1200℃冷却至 20℃。

[0552] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0553] 烧结薄片的性能示于下表 5 中。

[0554] 表 5

[0555]

实	阿基米德	抛光	抛光	晶粒尺	强	组成 (XRD)
---	------	----	----	-----	---	----------

[0556]

例	密度, g/cm ³	厚度, mm	的 T/T _L	寸, nm	度, MPa	
10A	6.02	0.52	1.77			[ZrO ₂ (T)主要 a=3.637 c=5.177]
10B	6.05	1.71		183	494	

[0557] 实例 11

[0558] 对于实例 11A 和 11B, 将 30.2 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩, 27.9 重量%氧化物和 3.05 重量%乙酸)和 52.55 克溶胶 B1(如上所述制备并且渗滤和浓缩, 35.8 重量%氧化物和 3.2 重量%乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(39.3 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(1.5 克)、HEMA (1.5 克)和去离子水(1.2 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZO67”) (0.15 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化(50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0559] 提取方法

[0560] 将实例 11A 和 11B 中 ZrO₂基湿凝胶单独从乙醇浴中取出, 称重, 放入到各个小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后载入到 10L 提取器容器中。实例 11A 的湿重为 18.7 克。实例 11B 的湿重为 19.9 克。将约 850mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 11A 和 11B 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 11A 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 10.4 克, 对应于超临界提取过程期间 44.4% 的总重量损失。实例 11B 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.2 克, 对应于超临界提取过程期间 43.7% 的总重量损失。

[0561] 有机燃耗和预烧结方法

[0562] 将得自上文的实例 11A 和 11B 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且立即放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18°C/h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii-在 225°C 下保持 24 小时;iii-以 6°C/h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv-以 18°C/h 速率从 400°C 加热至 600°C;v-以 120°C/h 速率从 600°C 加热至 1090°C;以及 vi-以 600°C/h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0563] 焙烧后,样品无裂缝。将实例 11A 圆柱体切成约 1mm 或 2mm 厚的薄片。将实例 11A 的薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125°C 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 11A 中 1090°C 下预烧结的气凝胶具有 47.8 体积%的氧化物。

[0564] 烧结方法

[0565] 将实例 11A 的 2mm 薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i-以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii-以 120°C/h 速率从 1090°C 加热至 1250°C;iii-在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv-以 600°C/h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。

[0566] 使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXTMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXTMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450°C/h 速率从 20°C 加热至 1200°C;ii-在 1200°C 下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600°C/h 速率从 1200°C 冷却至 20°C。

[0567] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0568] 烧结的实例 11A 样品具有 $6.02\text{g}/\text{cm}^3$ 的阿基米德密度,在 1.1mm 抛光厚度下具有为 2 的抛光 T/T_L 和 202nm 的平均晶粒尺寸。

[0569] 实例 12 和 13

[0570] 对于实例 12A 和 12B,将 69.40 克溶胶样品 C3 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,29.5 重量%氧化物和 3.1 重量%乙酸)和 12.4 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,54.7 重量%氧化物和约 5.5 重量%乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(32.7 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(16.1 克)、丙烯酸(2.9 克)、HEMA(1.47 克)加入

到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清的半透明蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24h,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0571] 对于实例 13,将 73.1 克溶胶样品 C4 (如上所述制备、渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 25.5 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6 重量 % 氧化物和 2.9 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(49.2 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(2.9 克)、HEMA (1.5 克)和去离子水(0.55 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24h,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0572] 提取方法

[0573] 将实例 12A、12B 和 13 中 ZrO_2 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出,称重,放入到各个小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 12A 样品的湿重为 21.7 克。实例 12B 样品的湿重为 16.6 克。实例 13 样品的湿重为 20.9 克。为提取实例 12A、12B 和 13 中的凝胶,将约 800mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 12A、12B 和 13 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 12A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.9 克,对应于超临界提取过程期间 45.2% 的总重量损失。实例 12B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 9.2 克,对应于超临界提取过程期间 44.6% 的总重量损失。实例 13 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.5 克,对应于超临界提取过程期间 45% 的总重量损失。

[0574] 有机燃耗和预烧结方法

[0575] 将得自上文的实例 12A、12B 和 13 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出并且露天干燥 1 小时,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉 (“THERMOLYNE TYPE46200”) 内空气中焙烧: i- 以 18℃ /h 速率从 20℃ 加热至 225℃; ii- 在 225℃ 下保持 24 小时; iii- 以 6℃ /h 速率从 225℃ 加热至 400℃; iv- 以 18℃ /h 速率从 400℃ 加热至 600℃; v- 以 120℃ /h 速率从 600℃ 加热至

1090℃ ;以及 vi- 以 600℃ /h 速率从 1090℃ 冷却至 20℃。

[0576] 焙烧后,实例 12B 和 13 样品无裂缝。将实例 12A、12B 和 13 的样品切成约 1mm 或 2.5mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃ 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片 12B 的阿基米德密度,然后乘以 100,测得在 1090℃ 下预烧结的实例和气凝胶分别具有 48.1 和 46.4 体积 % 的氧化物。

[0577] 烧结方法

[0578] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃ /h 速率从 20℃ 加热至 1090℃;ii-120℃ /h 速率从 1090℃ 加热至 1250℃;iii- 在 1250℃ 下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃ /h 速率从 1250℃ 冷却至 20℃。

[0579] 使用 XRD 分析一片烧结的实例 12A 薄片。除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将实例 12B 和 13 的 1mm 薄片两面抛光,并且将 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。两面抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现淡红色,并且在反射光中呈现淡蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。强度测试后,将一片实例 13 气凝胶放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,并且如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i- 以 450℃ /h 速率从 20℃ 加热至 1200℃;ii- 在 1200℃ 下保持 0.5 小时;以及 iii- 以 600℃ /h 速率从 1200℃ 冷却至 20℃。

[0580] 如上文所述测试方法中所述,对实例 13 的热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0581] 烧结薄片的性能示于下表 6 中。

[0582] 表 6

[0583]

实例	阿基米德密度, g/cm ³	抛光厚度, mm	抛光的 T/T _L	晶粒尺寸, nm	强度, MPa	组成 (XRD)
12A	6.00					[ZrO ₂ (C)主要 a=5.146]
12B	6.00	0.4	1.89			
13	6.00	1.5		236	877	

[0584] 实例 14

[0585] 对于实例 14A 和 14B, 将 63.85 克溶胶样品 C4 (如上所述制备、渗滤和浓缩, 27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸) 和 26.25 克溶胶 B1 (如上所述制备并且渗滤和浓缩, 35.8 重量 % 氧化物和 3.2 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (41.6 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (15.1 克)、丙烯酸 (2.9 克)、HEMA (1.5 克) 和去离子水 (1.5 克) 加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZO67”) (0.15 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50°C, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0586] 提取方法

[0587] 将实例 14 中 ZrO₂ 基湿凝胶单独从乙醇浴中取出, 称重, 放入到各个小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后载入到 10L 提取器容器中。实例 14A 样品的湿重为 20.7 克。实例 14B 样品的湿重为 16.9 克。将约 850mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器的 10L 提取器中。将包含实例 14A 和 14B 的氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60°C。使实例 14A 和 14B 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 14A 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.5 克, 对应于超临界提取过程期间 44.4% 的总重量损失。实例 14B 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 9.5 克, 对应于超临界提取过程期间 43.8% 的总重量损失。

[0588] 有机燃耗和预烧结方法

[0589] 将得自上文的实例 14A 和 14B 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出, 并且立即放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案,

在 46200 型 THERMOLYNE 高温炉内空气中焙烧 :i- 以 18℃ /h 速率从 20℃ 加热至 225℃ ; ii- 在 225℃ 下保持 24 小时 ;iii- 以 6℃ /h 速率从 225℃ 加热至 400℃ ;iv- 以 18℃ /h 速率从 400℃ 加热至 600℃ ;v- 以 120℃ /h 速率从 600℃ 加热至 1090℃ ;以及 vi- 以 600℃ /h 速率从 1090℃ 冷却至 20℃。

[0590] 焙烧后,样品无裂缝。将实例 14A 圆柱体样品切成约 1mm 或 2mm 厚的薄片。将样品薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃ 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 14A 中预烧结(1090℃ 下)的气凝胶具有 44.3 体积 % 的氧化物。

[0591] 烧结方法

[0592] 将 2mm 薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在 56724 型 LINDBERG/BLUE M1700℃ 坩埚炉内空气中烧结 :i- 以 600℃ /h 速率从 20℃ 加热至 1090℃ ;ii- 以 120℃ /h 速率从 1090℃ 加热至 1250℃ ;iii- 在 1250℃ 下保持 2 小时 ;以及 iv- 以 600℃ /h 速率从 1250℃ 冷却至 20℃。

[0593] 使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方并且间隔一定距离,细线可辨别。样品在透射光中呈现红色,并且在反射光中呈现蓝色。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀 :i- 以 450℃ /h 速率从 20℃ 加热至 1200℃ ;ii- 在 1200℃ 下保持 0.5 小时 ;以及 iii- 以 600℃ /h 速率从 1200℃ 冷却至 20℃。

[0594] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0595] 烧结的实例 14A 样品具有 $6.01\text{g}/\text{cm}^3$ 的阿基米德密度,在 1mm 抛光厚度下具有为 2.4 的抛光 T/T_L 和 336nm 的平均晶粒尺寸。

[0596] 实例 15-17

[0597] 对于实例 15,将 38.2 克渗滤并且浓缩的溶胶 C1 (35.6 重量 % 氧化物和约 3.7 重量 % 乙酸)和 MEEAA (0.4 克)加入到 500mL 圆底烧瓶中并且混合。将甲氧基丙醇(25 克)、丙烯酸(1.4 克)和 HEMA (0.73 克)加入到所述烧瓶中。经由旋转蒸发移除水和甲氧基丙醇(32.6 克)。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.07 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容

器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0598] 对于实例 16,将 117.85 克渗滤并且浓缩的溶胶 C2 (23.1 重量 % 氧化物和 2.4 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(67.85 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(2.9 克)、丙烯酰胺(0.9 克)和去离子水(1.2 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0599] 对于实例 17A 和 17B,将 92.38 克渗滤并且浓缩的溶胶 C3 (29.5 重量 % 氧化物和 3.1 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(42.4 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.1 克)、丙烯酸(2.9 克)、1-乙烯基-2-吡咯烷酮(1.5 克)加入到烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0600] 提取方法

[0601] 将实例 15 中 ZrO₂基湿凝胶从甲氧基丙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个甲氧基丙醇浴中。实例 15 样品的湿重为 25.1 克。将约 735mL 的甲氧基丙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中,所述装置由宾夕法尼亚州匹兹堡的泰尔公司 (Thar Process, Inc., Pittsburgh, PA) 设计,并且从其获得。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从甲氧基丙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体甲氧基丙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。将提取器容器封盖密封固定后,经由冷冻活塞泵(设定值:12.5℃)将液体二氧化碳泵送通过换热器以将 CO₂加热至 60℃,并且泵送到 10L 提取器容器中,直至达到 13.3MPa 内压。在这些条件下,二氧化碳是超临界的。当满足 13.3MPa 和 60℃的提取器操作条件时,PID 控制的针型阀通过开启和关闭调节提取器容器内部压力,使提取器流出物通过 316L 不锈钢多孔

玻璃料(以型号 1100S-5.480DIA-.062-10-A 得自康奈提格州新不列颠的莫特公司 (Mott Corporation, New Britain, CT)), 然后通过换热器以将流出物冷却至 30℃, 最后进入保持在室温和小于 5.5MPa 压力下的 5L 旋风分离器容器中, 其中提取出的甲氧基丙醇和气相 CO₂ 分离, 并且在提取循环期间收集, 以供再循环和再利用。从达到操作条件时起, 将超临界二氧化碳(scCO₂)连续 7 小时泵送通过 10L 提取器容器。7 小时提取循环后, 在 60℃ 下将提取器容器在 16 小时内从 13.3MPa 至大气压缓慢排放至旋风分离器中, 之后打开封盖, 并且取出包含实例 15 气凝胶的干燥帆布袋。将干燥气凝胶从其帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 15 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 14.3 克, 对应于超临界提取过程期间 43% 的总重量损失。

[0602] 将实例 16 和 17 中 ZrO₂基湿凝胶单独从乙醇浴中取出, 称重, 放入到各个小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后载入到 10L 提取器容器中。实例 16 样品的湿重为 21.4 克。实例 17A 样品的湿重为 19 克。实例 17B 样品的湿重为 21.2 克。为提取实例 16 和 17 中的凝胶, 将约 800mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 16 和 17 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的单独 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 16 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.6 克, 对应于超临界提取过程期间 45.8% 的总重量损失。实例 17A 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 10.4 克, 对应于超临界提取过程期间 45.3% 的总重量损失。实例 17B 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调。

[0603] 有机燃耗和预烧结方法

[0604] 将提取过的实例 15 样品放置在未上釉瓷坩埚内的氧化铝纤维板载体上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在 46200 型 THERMOLYNE 高温炉内空气中焙烧: i- 以 18℃/h 速率从 20℃ 加热至 225℃; ii- 在 225℃ 下保持 24 小时; iii- 以 6℃/h 速率从 225℃ 加热至 400℃; iv- 以 18℃/h 速率从 400℃ 加热至 600℃; 以及 v- 以 600℃/h 速率从 600℃ 冷却至 20℃。

[0605] 有机燃耗后, 将一片样品放置在氧化铝坩埚内的氧化铝纤维板载体上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在坩埚炉(56724 型; “LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中焙烧: i- 以 600℃/h 速率从 20℃ 加热至 665℃; ii- 以 120℃/h 速率从 665℃ 加热至 1090℃; 以及 iii- 以 600℃/h 速率从 1090℃ 冷却至 20℃。

[0606] 将焙烧的样品切成约 1mm 厚的薄片。将薄片离子交换: 首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中, 然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH₄OH, 并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出, 并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤, 直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃ 下最少干燥 1 小时。

[0607] 将得自上文的实例 16 样品放入到带盖的 118mL 玻璃广口瓶中。所述封盖在顶部具有 6.35mm 直径的孔, 以实现样品缓慢变干。使样品以此方式干燥 402 小时, 并且具有 2% 的重量损失。将样品放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧: i- 以 18℃/h 速率从 20℃ 加

热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0608] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡约 17 小时。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。

[0609] 分析得自上文的提取过的实例 17A 气凝胶样品,测定 BET 表面积、孔尺寸和孔隙率。实例 17A 的气凝胶具有 $274\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积 MBET, $0.820\text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积,和 120Å 的平均孔径。

[0610] 将得自上文的提取过的实例 17B 气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且放入到带盖的 118mL 玻璃广口瓶中。所述封盖在顶部具有 6.35mm 直径的孔,以实现样品缓慢变干。使样品以此方式干燥 1 小时,然后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE Type46200”)内空气中焙烧:i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0611] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 2.5mm 厚的薄片。将实例 17B 样品薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90℃下最少干燥 1 小时。实例 16 中的气凝胶具有 11.65 体积 % 的氧化物,而实例 16 中 1090℃下预烧结的气凝胶具有 53.1 体积 % 的氧化物。采用上述方法计算氧化物体积百分比值。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 17B 中 1090℃下预烧结的气凝胶具有 47.9 体积 % 的氧化物

[0612] 烧结方法

[0613] 将实例 15 样品薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1210℃;iii- 在 1210℃下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1210℃冷却至 20℃。

[0614] 所述样品具有黄褐色。由 XRD 分析如此焙烧的薄片。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER-POLISHER”)构成的抛光设备,将薄片的一面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品磨平。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM 668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后

在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。将抛光的薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450℃/h 速率从 20℃加热至 1160℃;ii-在 1160℃下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600℃/h 速率从 1160℃冷却至 20℃。

[0615] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0616] 将一片干燥的实例 16 薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司(Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA)的 56724 型 LINDBERG/BUEHLE 1700℃坩埚炉内空气中烧结:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃,ii-以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃,iii-在 1250℃下保持 2 小时,iv-以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。

[0617] 焙烧过的样品是透明和无色的。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将样品抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。焙烧并且抛光的样品半透明,并且当将样品直接放在细线上方时,细线可辨别。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。

[0618] 将实例 17B 样品薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BUEHLE 1700℃”)内空气中烧结:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii-以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii-在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv-以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。

[0619] 除最后抛光步骤以外的所有步骤,使用 12 敞开式打磨机(“LAPMASTER”)将 2.5mm 薄片一面抛光。使用上述测试方法测定抛光后 2.5mm 样品的双轴弯曲强度。将样品均附着到样品板上,然后使用 20 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),以 30rpm 的速率磨平。然后将磨料换成 9 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 20 微米划痕的大部分被去除。然后将磨料换成 3 微米金刚石研磨片(“3M TRIZACT DIAMOND TILE”),并且以 30rpm 的速率持续打磨,直至 9 微米划痕的大部分被去除。使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,和抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上的 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),进行最后的抛光,直至大部分划痕被去除。强度测试后,将一片实例 17B 气凝胶放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,并且如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450℃/h 速率从 20℃加热至 1200℃;ii-在 1200℃下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600℃/h 速率从 1200℃冷却至 20℃。

[0620] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的

样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0621] 使一片实例 17B 双轴弯曲强度样品碎片经历 XRD 分析。

[0622] 烧结薄片的性能示于下表 7 中。

[0623] 表 7

[0624]

实例	阿基米	抛光厚	抛光	晶粒尺	强	组成 (XRD)
----	-----	-----	----	-----	---	----------

[0625]

	德密 度, g/cm ³	度, mm	的 T/T _L	寸, nm	度, MPa	
15				262		[ZrO ₂ (C)主要 a=5.138]
16	5.98	0.47	1.97			
17B	5.96	1.71		497	340	[ZrO ₂ (C) a=5.15]

[0626] 实例 18

[0627] 对于实例 18, 将 83.1 克渗滤并且浓缩的溶胶 C3 (29.5 重量 % 氧化物和 3.15 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (42.45 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (15.2 克)、丙烯酸 (2.9 克)、HEMA (1.5 克) 加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50°C, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0628] 提取方法

[0629] 将实例 18 中 ZrO₂ 基湿凝胶从乙醇浴中取出, 称重, 并且放入到小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后加载到 10L 提取器容器中。实例 18 的湿重为 11.6 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60°C。使实例 18 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从其帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 18 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 6.6 克, 对应于超临界提取过程期间 43.1% 的总重量损失。

[0630] 有机燃耗和预烧结方法

[0631] 将得自上文的提取过的实例 18 气凝胶样品从其密闭容器中取出并且露天干燥 1 小时,之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18°C/h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii-在 225°C 下保持 24 小时;iii-以 6°C/h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv-以 18°C/h 速率从 400°C 加热至 600°C;v-以 120°C/h 速率从 600°C 加热至 1090°C;以及 vi-以 600°C/h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0632] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 2mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125°C 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 18 中预烧结(1090°C 下)的气凝胶具有 47.9 体积%的氧化物。

[0633] 烧结方法

[0634] 将所述薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i-以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii-以 120°C/h 速率从 1090°C 加热至 1250°C;iii-在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv-以 600°C/h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。如上文方法中所述,测得阿基米德密度为 6g/cm³。

[0635] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 18 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXTMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXTMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)(均得自伊利诺斯州布勒夫湖的标乐公司(Buehler, Lake Bluff, IL))将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定在打磨夹具(150 型,得自南湾科技股份有限公司(South Bay Technology, Inc.))上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0636] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 61.5%,扩散透射比为 11.8%,并且浊度为 19.1%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1018 和 1118。样品厚度为 1.01mm。

[0637] 实例 19

[0638] 对于实例 19A、19B 和 19C,将 24.4 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量%氧化物和 3 重量%乙酸)和 76.6 克溶胶 T2(如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6

重量 % 氧化物和 2.9 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(52.5 克), 获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.1 克)、丙烯酸(2.9 克)、HEMA (1.5 克) 和去离子水(1.5 克) 加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜, 获得半透明的流体溶胶。加入 2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZO67”) (0.15 克), 并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器(29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化(50°C, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从它们容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0639] 提取方法

[0640] 将实例 19A、19B 和 19C 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出, 称重, 放入到小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后载入到 10L 提取器容器中。实例 19A 的湿重为 20.8 克。实例 19B 的湿重为 19.5 克。实例 19C 的湿重为 20.3 克。将约 735mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60°C。使实例 19 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 19A 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.2 克, 对应于超临界提取过程期间 46.2% 的总重量损失。实例 19B 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 10.3 克, 对应于超临界提取过程期间 47.2% 的总重量损失。实例 19C 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 10.9 克, 对应于超临界提取过程期间 46.3% 的总重量损失。

[0641] 有机燃耗和预烧结方法

[0642] 将得自上文的实例 19A、19B 和 19C 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出并且露天干燥 1 小时, 之后放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在高温炉 (“THERMOLYNE TYPE46200”) 内空气中焙烧: i- 以 18°C /h 速率从 20°C 加热至 225°C; ii- 在 225°C 下保持 24 小时; iii- 以 6°C /h 速率从 225°C 加热至 400°C; iv- 以 18°C /h 速率从 400°C 加热至 600°C; v- 以 120°C /h 速率从 600°C 加热至 1090°C; 以及 vi- 以 600°C /h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0643] 焙烧后, 样品无裂缝。将圆柱体切成约 2mm 厚的薄片。将薄片离子交换: 首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中, 然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH , 并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出, 并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤, 直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125°C 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度, 然后乘以 100, 测得在 1090°C 下预烧结的实例 19A、19B 和 19C 气凝胶具有 46.4 体积 % 的氧化物。

[0644] 烧结方法

[0645] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii-以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii-在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv-以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。如上文方法中所述,测得阿基米德密度为 6.1g/cm³。

[0646] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 19C 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定在打磨夹具(150 型, South Bay 科技公司)上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0647] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 44.2%,扩散透射比为 29.3%,并且浊度为 66.2%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1019 和 1119。样品厚度为 0.97mm。

[0648] 使实例 19A 和 19B 的薄片经历水解稳定性测试并且通过。使实例 19A 和 19B 的薄片在 135℃和 0.2MPa 压力下于饱和蒸汽中经历至多额外五次的 5 个小时的暴露。这些水解稳定性测试期间,在 5、10、15 和 30 小时暴露时均未观测到相变。

[0649] 实例 20

[0650] 对于实例 20A、20B、20C、20D、20E 和 20F,将 96.9 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 102.2 克溶胶 T2(如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6 重量 % 氧化物和 2.9 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(102.2 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)、HEMA(2.9 克)和去离子水(3 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0651] 提取方法

[0652] 将实例 20A、20B、20C、20D、20E 和 20F 中 ZrO₂基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,放入

到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 20A 的湿重为 21 克。实例 20B 的湿重为 19.8 克。实例 20C 的湿重为 20.2 克。实例 20D 的湿重为 19 克。实例 20E 的湿重为 18.1 克。实例 20F 的湿重为 21 克。将约 855mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 20A、20B、20C、20D、20E 和 20F 样品经历与上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 20A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.4 克,对应于超临界提取过程期间 45.7% 的总重量损失。实例 20B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11 克,对应于超临界提取过程期间 44.4% 的总重量损失。实例 20C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.1 克,对应于超临界提取过程期间 45.1% 的总重量损失。实例 20D 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10.6 克,对应于超临界提取过程期间 44.2% 的总重量损失。实例 20E 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 10 克,对应于超临界提取过程期间 44.8% 的总重量损失。实例 20F 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.6 克,对应于超临界提取过程期间 44.8% 的总重量损失。

[0653] 有机燃耗和预烧结方法

[0654] 将得自上文的提取过的实例 20A、20B、20C、20D、20E 和 20F 中的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出。实例 20C、20E 和 20F 样品开裂。实例 20A、20B 和 20C 气凝胶样品无裂缝,并且放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0655] 焙烧(即有机燃耗)后,实例 20B 和 20D 样品无裂缝。实例 20A 样品开裂。将实例 20B 和 20D 的样品切成约 2mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH₄OH,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100,测得在 1090℃下预烧结的实例 20B 和 20D 气凝胶具有 44.4 体积%的氧化物。

[0656] 烧结方法

[0657] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃;iii- 在 1250℃下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。如上文方法中所述,测得阿基米德密度为 6.04g/cm³。

[0658] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER

POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 20D 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定在打磨夹具上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0659] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 58.3%,扩散透射比为 14.2%,并且浊度为 24.3%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1020 和 1120。样品厚度为 1.01mm。

[0660] 使实例 20B 的薄片经历水解稳定性测试并且通过。使实例 20B 的薄片在 135℃和 0.2MPa 压力下于饱和蒸汽中经历至多额外五次的 5 个小时的暴露。这些水解稳定性测试期间,在 5、10、15 和 30 小时暴露时均未观测到相变。

[0661] 实例 21

[0662] 对于实例 21A、21B、21C、21D、21E 和 21F,将 146.1 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 51.1 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6 重量 % 氧化物和 2.9 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(100.2 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)、HEMA(2.95 克)和去离子水(3 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZO67”)(0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0663] 提取方法

[0664] 将实例 21A、21B、21C、21D、21E 和 21F 中 ZrO₂基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后载入到 10L 提取器容器中。实例 21A 的湿重为 21.8 克。实例 21B 的湿重为 20.4 克。实例 21C 的湿重为 20.9 克。实例 21D 的湿重为 20.9 克。实例 21E 的湿重为 21.2 克。实例 21F 的湿重为 14 克。将约 735mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 21A、21B、21C、21D、21E 和 21F 样品经历与

上文实例 1 和 2 样品所述相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从它们的帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 21A 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.9 克,对应于超临界提取过程期间 45.4% 的总重量损失。实例 21B 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.1 克,对应于超临界提取过程期间 45.6% 的总重量损失。实例 21C 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.3 克,对应于超临界提取过程期间 45.9% 的总重量损失。实例 21D 干燥气凝胶是不透明并且开裂的,并且重 12.7 克,对应于超临界提取过程期间 39.2% 的总重量损失。实例 21E 干燥气凝胶是不透明并且开裂的,并且重 12.7 克,对应于超临界提取过程期间 40.1% 的总重量损失。实例 21F 干燥气凝胶是不透明并且开裂的,并且重 8.5 克,对应于超临界提取过程期间 39.3% 的总重量损失。

[0665] 有机燃耗和预烧结方法

[0666] 将得自上文的实例 21A、21B 和 21C 中提取过的气凝胶样品从它们的密闭容器中取出,并且放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE TYPE46200”)内空气中焙烧:i-以 18°C/h 速率从 20°C 加热至 225°C;ii-在 225°C 下保持 24 小时;iii-以 6°C/h 速率从 225°C 加热至 400°C;iv-以 18°C/h 速率从 400°C 加热至 600°C;v-以 120°C/h 速率从 600°C 加热至 1090°C;以及 vi-以 600°C/h 速率从 1090°C 冷却至 20°C。

[0667] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 2mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125°C 下最少干燥 1 小时。通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100,测得在 1090°C 下预烧结的实例 21A、21B 和 21C 气凝胶具有 46.6 体积%的氧化物。

[0668] 烧结方法

[0669] 将实例 21A、21B 和 21C 薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700°C”)内空气中烧结:i-以 600°C/h 速率从 20°C 加热至 1090°C;ii-以 120°C/h 速率从 1090°C 加热至 1250°C;iii-在 1250°C 下保持 2 小时;以及 iv-以 600°C/h 速率从 1250°C 冷却至 20°C。如上文方法中所述,测得阿基米德密度为 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0670] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 21C 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定

在打磨夹具上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0671] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 65.2%,扩散透射比为 8.9%,并且浊度为 13.7%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1021 和 1121。样品厚度为 1.00mm。

[0672] 使实例 21A 和 21C 的薄片经历水解稳定性测试并且通过。使实例和的 21A 薄片在 135℃和 0.2MPa 压力下于饱和蒸汽中经历至多额外五次的 5 个小时的暴露。这些水解稳定性测试期间,在 5、10、15 和 30 小时暴露时均未观测到相变。

[0673] 实例 22

[0674] 对于实例 22,将 108.2 克渗滤并且浓缩的溶胶 A1 (25.6 重量 % 氧化物和 2.3 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(58.2 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.2 克)、丙烯酸(2.9 克)和 HEMA(1.5 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0675] 提取方法

[0676] 将实例 22 中 ZrO₂基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 22 的湿重为 22.1 克。将约 785mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 22 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 22 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 12.1 克,对应于超临界提取过程期间 45.7% 的总重量损失。

[0677] 有机燃耗和预烧结方法

[0678] 将得自上文的实例 22 中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中焙烧:i- 以 10℃/h 速率从 20℃加热至 600℃;ii- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;iii- 在 1090℃下保持 1 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0679] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1.8mm 厚的薄片。将薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0NNH₄OH,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出,并

且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后使薄片在 40℃ 下干燥。

[0680] 烧结方法

[0681] 将所述薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃ /h 速率从 20℃ 加热至 1090℃ ;ii- 以 120℃ /h 速率从 1090℃ 加热至 1250℃ ;iii- 在 1250℃ 下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃ /h 速率从 1250℃ 冷却至 20℃。

[0682] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 22 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 0.25 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 3 微米划痕的大部分被去除。打磨和抛光期间将薄片固定在打磨夹具上,以保持平坦并且平行的表面。使用热熔融粘合剂(“QUICKSTICK135”)将所述薄片粘结在打磨夹具上。将所述薄片的一面打磨并且抛光,然后将薄片重新固定,并且打磨并且抛光另一面。

[0683] 采用上文所述的分光光度计方法测定,总透射比为 34.7%,扩散透射比为 31.8%,并且浊度为 95.3%。TLT 和 DLT 光谱在图 2 和 3 中分别标示为 1022 和 1122。样品厚度为 1.01mm。

[0684] 实例 23

[0685] 为制备实例 23,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S4 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.9 重量 % 的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和约 5.5 重量 % 的乙酸。将所述溶胶(100.24 克)加入到 500mL 圆底(RB)烧瓶中。将乙醇(30 克)、丙烯酸(5.75 克)和 HEMA (4.5 克)加入到所述烧瓶中。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.4 克),并且将内容物搅拌 4 小时。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0686] 提取方法

[0687] 将实例 23 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 23 的湿重为 19.6 克。将约 700mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取

器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 23 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 23 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 9.9 克,对应于超临界提取过程期间约 50% 的总重量损失。

[0688] 有机燃耗和预烧结方法

[0689] 将得自上文的实例 23 中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中焙烧:i-以 10℃/h 速率从 20℃加热至 600℃,ii-以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1000;iii-在 1000℃下保持 1 小时;以及 iv-以 600℃/h 速率从 1000℃冷却至 20℃。

[0690] 焙烧后,样品无裂缝。将所述圆柱体离子交换:首先将其放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0N NH_4OH ,并且将所述圆柱体过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH_4OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将所述圆柱体在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将所述圆柱体在 60℃下干燥过夜。

[0691] 将圆柱体切成约 1.8mm 厚的薄片。将所述薄片在 90-125℃下干燥。

[0692] 烧结方法

[0693] 将所述薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型;“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i-以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1000℃;ii-以 120℃/h 速率从 1000℃加热至 1225℃;iii-在 1225℃下保持 2 小时;iv-以 600℃/h 速率从 1225℃冷却至 20℃。

[0694] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将实例 23 烧结薄片两面抛光。首先使用 45 微米金属粘结的金刚石圆盘(标示为部件号:156145,得自标乐公司(Buehler)),将样品磨平。然后使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 45 微米划痕的大部分被去除。然后使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXTMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”)将样品抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最终薄片直径为约 13mm 并且厚 0.9mm。如上所述测得 T/T_L 为 0.96。采用上述测试方法,测得平均双轴弯曲强度为 1163MPa。通过断裂表面 FESEM 检测并且根据上述方法,采用样线截取方法,测得晶粒尺寸为 192nm。

[0695] 实例 24

[0696] 对于实例 24,将 48.8 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 153.2 克溶胶 T2(如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6 重量 % 氧化物和 2.55 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(102.7 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)、HEMA(2.9 克)和去离子水(0.7 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 6 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为

约 18mL, 并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时, 然后放入到烘箱中固化(50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0697] 提取方法

[0698] 将实例 24 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出, 称重, 并且放入到小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后加载到 10L 提取器容器中。实例 24 的湿重为 20.2 克。将约 835mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 24 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从其帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 24 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.1 克, 对应于超临界提取过程期间 45% 的总重量损失。

[0699] 有机燃耗和预烧结方法

[0700] 将上文制得的实例 24 中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出, 并且放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在高温炉(“THERMOLYNE Type46200”)内空气中焙烧: i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃; ii- 在 225℃下保持 24 小时; iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃; iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃, v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃; 以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0701] 焙烧后, 样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 厚的薄片。将实例 24 的薄片离子交换: 首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中, 然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0NNH₄OH, 并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出, 并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤, 直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。

[0702] 通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度, 然后乘以 100 确定, 实例 24 中 1090℃下预烧结的气凝胶具有 46.5 体积 % 的氧化物。

[0703] 烧结方法

[0704] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上, 覆盖氧化铝纤维板, 然后根据下列方案, 在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结: i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃; ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1250℃; iii- 在 1250℃下保持 2 小时; 以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1250℃冷却至 20℃。如上将该相同薄片再次烧结, 但是在 1250℃下保持 20 小时。

[0705] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备, 将烧结薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”), 直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在

抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。使圆盘进行 x 射线衍射以测定相的存在。

[0706] 实施 XRD 后,将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450°C/h 速率从 20°C 加热至 1200°C;ii-在 1200°C 下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600°C/h 速率从 1200°C 冷却至 20°C。

[0707] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0708] 实例 24 的烧结薄片性能示于下表 8 中。

[0709] 表 8

[0710]

实例	阿基米德密度,	抛光厚度,	抛光的	晶粒尺寸	强度,	相组成(XRD)
----	---------	-------	-----	------	-----	----------

[0711]

	g/cm ³	mm	T/T_L	寸, nm	MPa	
24	6.04	0.54	1.08	168		[ZrO ₂ (C1) 2% a=5.39; ZrO ₂ (C2) 15% a=5.15; ZrO ₂ (T) 83% a=3.61 c=5.18]

[0712] 实例 25

[0713] 对于实例 25,将 48.8 克溶胶 C4 样品(如上所述制备并且渗滤和浓缩,27.9 重量 % 氧化物和 3 重量 % 乙酸)和 153.2 克溶胶 T2 (如上所述制备并且渗滤和浓缩,26.6 重量 % 氧化物和 2.55 重量 % 乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(102.7 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(30.3 克)、丙烯酸(5.8 克)、HEMA (2.9 克)和去离子水(0.7 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.3 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫(6 分钟)。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50°C,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最

小化。

[0714] 提取方法

[0715] 将实例 25 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 25 的湿重为 20.2 克。将约 835mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 25 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 25 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.1 克,对应于超临界提取过程期间 45% 的总重量损失。

[0716] 有机燃耗和预烧结方法

[0717] 将上文制得的实例 25 中提取过的气凝胶样品从其密闭容器中取出,并且放置在未上釉瓷坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在高温炉(“THERMOLYNE Type46200”)内空气中焙烧:i- 以 18℃/h 速率从 20℃加热至 225℃;ii- 在 225℃下保持 24 小时;iii- 以 6℃/h 速率从 225℃加热至 400℃;iv- 以 18℃/h 速率从 400℃加热至 600℃;v- 以 120℃/h 速率从 600℃加热至 1090℃;以及 vi- 以 600℃/h 速率从 1090℃冷却至 20℃。

[0718] 焙烧后,样品无裂缝。将圆柱体切成约 1mm 厚的薄片。将实例 25 的薄片离子交换:首先将所述薄片放入到包含约 2.5cm 深的蒸馏水的 118mL 玻璃广口瓶中,然后真空渗透。将水替换为约 2.5cm 深的 1.0NNH₄OH,并且将薄片过夜浸泡 16 小时或更久。然后将 NH₄OH 倒出,并且使广口瓶填充蒸馏水。将薄片在蒸馏水中浸泡 1 小时。然后将水替换为新鲜的蒸馏水。重复该步骤,直至浸泡水的 pH 等于新鲜蒸馏水的 pH。然后将薄片在 90-125℃下最少干燥 1 小时。

[0719] 通过将预烧结薄片的几何密度除以烧结薄片的阿基米德密度,然后乘以 100 确定,实例 25 中 1090℃下预烧结的气凝胶具有 46.6 体积 % 的氧化物。

[0720] 烧结方法

[0721] 将薄片放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,覆盖氧化铝纤维板,然后根据下列方案,在坩埚炉(56724 型“LINDBERG/BLUE M1700℃”)内空气中烧结:i- 以 600℃/h 速率从 20℃加热至 1090℃;ii- 以 120℃/h 速率从 1090℃加热至 1500℃;iii- 在 1500℃下保持 2 小时;以及 iv- 以 600℃/h 速率从 1500℃冷却至 20℃。

[0722] 然后使用由电驱动头(“VECTOR POWER HEAD”)和磨削抛光机(“BETA GRINDER POLISHER”)构成的 Buehler 抛光设备,将烧结薄片两面抛光。使用 30 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”)将样品两面磨平。然后两面使用 9 微米金刚石打磨膜(“3M DIAMOND LAPPING FILM668X”),直至 30 微米划痕的大部分被去除。接着在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 6 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 9 微米划痕的大部分被去除。最后在抛光布(“TEXMET POLISHING CLOTH”)上使用 3 微米的金刚石悬浮液(“METADI DIAMOND SUSPENSION”),将样品两面抛光,直至 6 微米划痕的大部分被去除。如上所述测定阿基米德密度和 T/T_L 。使圆盘进行 x 射线衍射以测定相的存在。

[0723] 实施 XRD 后,将样品放置在氧化铝坩埚内的氧化锆珠床上,如下在快速升温炉(CM 工业炉股份有限公司(CM Furnaces Inc.))内空气中热蚀:i-以 450℃/h 速率从 20℃加热至 1200℃;ii-在 1200℃下保持 0.5 小时;以及 iii-以 600℃/h 速率从 1200℃冷却至 20℃。

[0724] 如上文所述测试方法中所述,对热蚀样品进行 FESEM。采用上文测试方法中所述的样线截取方法测定晶粒尺寸。

[0725] 实例 25 的烧结薄片性能示于下表 9 中。

[0726] 表 9

[0727]

实例	阿基米德 密度, g/cm ³	抛光厚 度, mm	抛光的 T/T _L	晶粒尺 寸, nm	强 度, MPa	相组成(XRD)
25	6.05	0.57	1.00	444		[ZrO ₂ (C2) 50% a=5.14; ZrO ₂ (T) 50% a=3.60 c=5.18]

[0728] 实例 26

[0729] 为制备实例 26,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S3 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.3 重量 % 的 ZrO₂/Y₂O₃和 5.6 重量 % 的乙酸。将所述溶胶(50 克)加入到 500mL 圆底烧瓶中。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(2.9 克)和四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯(“SR454”)(1.5 克)加入到烧瓶中。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)(0.15 克),并且搅拌内容物以溶解 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(“VAZ067”)。然后用 N₂气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 12 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0730] 提取方法

[0731] 将实例 26 中 ZrO₂基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 26 的湿重为 21.4 克。将约 805mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 26 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 26 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.2 克,对应于超临界提取过程期间 47.7% 的总重量损失。

[0732] 实例 27

[0733] 为制备实例 27, 如上文溶胶 T1 所述, 将溶胶 S3 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.2 重量 % 的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 5.6 重量 % 的乙酸。将所述溶胶 (50 克) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。将乙醇 (15.1 克)、丙烯酸 (2.9 克) 和二 (甲基丙烯酸) 聚乙二醇 (400) 酯 (“SR603”) (1.5 克) 加入到烧瓶中。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克), 并且搅拌内容物以溶解 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”)。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 12 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0734] 提取方法

[0735] 将实例 27 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出, 称重, 并且放入到小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后加载到 10L 提取器容器中。实例 27 的湿重为 19.9 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 27 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后, 将干燥气凝胶从其帆布袋中取出, 称重, 并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 27 干燥气凝胶是半透明的, 具有蓝色色调, 并且重 11.1 克, 对应于超临界提取过程期间 44.2% 的总重量损失。

[0736] 实例 28

[0737] 为制备实例 28, 如上文溶胶 T1 所述, 将溶胶 S3 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.2 重量 % 的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 5.6 重量 % 的乙酸。将所述溶胶 (50 克) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。将乙醇 (15.1 克)、丙烯酸 (2.9 克) 和四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯 (“SR494”) (1.5 克) 加入到烧瓶中。加入 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克), 并且搅拌内容物以溶解 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”)。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL, 并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 12 小时, 然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出, 并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时, 然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时, 然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡, 直至完成超临界提取。进行上述操作, 使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0738] 提取方法

[0739] 将实例 28 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出, 称重, 并且放入到小帆布袋中, 然后短暂储存于另一个乙醇浴中, 之后加载到 10L 提取器容器中。实例 28 的湿重为 22.2 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中, 使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中, 将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 28 样品经历与上述实

例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 28 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.4 克,对应于超临界提取过程期间 48.6% 的总重量损失。

[0740] 实例 29

[0741] 为制备实例 29,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S3 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.2 重量 % 的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 5.6 重量 % 的乙酸。将所述溶胶(50 克)加入到 500mL 圆底烧瓶中。将乙醇(15.3 克)、丙烯酸(2.9 克)和三丙烯酸乙氧基化(9) 三羟甲基丙酯(“SR502”)(1.5 克)加入到烧瓶中。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”)(0.15 克),并且搅拌内容物以溶解 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”)。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 12 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0742] 提取方法

[0743] 将实例 29 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 29 的湿重为 22.5 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 29 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 29 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.9 克,对应于超临界提取过程期间 47.1% 的总重量损失。

[0744] 实例 30

[0745] 为制备实例 30,如上文溶胶 T1 所述,将溶胶 S3 渗滤并且浓缩。所得溶胶为 54.2 重量 % 的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 5.6 重量 % 的乙酸。将所述溶胶(50 克)加入到 500mL 圆底烧瓶中。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(2.9 克)和三丙烯酸乙氧基化(15) 三羟甲基丙酯(“SR9035”)(1.5 克)加入到烧瓶中。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”)(0.15 克),并且搅拌内容物以溶解 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZ067”)。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 12 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0746] 提取方法

[0747] 将实例 30 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后

短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 30 的湿重为 22.1 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 30 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 30 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.9 克,对应于超临界提取过程期间 46.2% 的总重量损失。

[0748] 实例 31

[0749] 对于实例 31,将 92.36 克渗滤并且浓缩的溶胶 C3 (29.5 重量 % 氧化物和 3.1 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (42.4 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (15.2 克)、丙烯酸 (2.9 克)、四丙烯酸乙氧基化季戊四醇酯 (“SR454”) (1.5 克) 加入到烧瓶中。将内容物搅拌约 2 天,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0750] 提取方法

[0751] 将实例 31 中 ZrO₂ 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 31 的湿重为 21.7 克。将约 790mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 31 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 31 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调。

[0752] 实例 32

[0753] 对于实例 32,将 92.4 克渗滤并且浓缩的溶胶 C3 (29.5 重量 % 氧化物和 3.1 重量 % 乙酸) 加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水 (42.3 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇 (15.2 克)、丙烯酸 (2.9 克)、三丙烯酸乙氧基化 (15) 三羟甲基丙酯 (“SR9035”) (1.5 克) 加入到烧瓶中。将内容物搅拌约 2 天,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) (“VAZ067”) (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N₂ 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品 (半透明并且低粘度) 加入到圆柱形容器 (29mm 直径) 中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封 (顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化 (50℃, 4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇 (变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最

小化。

[0754] 提取方法

[0755] 将实例 32 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 32 的湿重为 20.4 克。将约 790mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 32 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 32 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调。

[0756] 实例 33

[0757] 对于实例 33,将 83.1 克渗滤并且浓缩的溶胶 C3(29.5 重量%氧化物和 3.1 重量%乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(42.5 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.15 克)、丙烯酸(2.9 克)、丙烯酸丁酯(1.5 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) ("VAZ067") (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0758] 提取方法

[0759] 将实例 33 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 33 的湿重为 21.2 克。将约 765mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 33 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 33 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.9 克,对应于超临界提取过程期间 43.9% 的总重量损失。

[0760] 实例 34

[0761] 对于实例 34,将 117.9 克渗滤并且浓缩的溶胶 C2(23.1 重量%氧化物和 2.4 重量%乙酸)加入到 500mL 圆底烧瓶中。经由旋转蒸发移除水(67.9 克),获得稍干的粘稠材料。将乙醇(15.2 克)、丙烯酸(4.6 克)、HEMA(2.4 克)和去离子水(1.8 克)加入到所述烧瓶中。将内容物搅拌过夜,获得半透明的流体溶胶。加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) ("VAZ067") (0.15 克),并且搅拌直至溶解。然后用 N_2 气将烧瓶内容物吹扫 3 分钟。将样品(半透明并且低粘度)加入到圆柱形容器(29mm 直径)中。每个容器体积为约 18mL,并且每个两端密封(顶部与液体之间留有非常小的气隙)。使样品静置约 1 小时,然后放入到烘箱中固化(50℃,4 小时)。这获得澄清半透明的蓝色凝胶。将所述凝胶从容器中取出,并且放

入到 473mL 广口瓶中。将广口瓶填充有乙醇(变性)。使样品浸泡 24 小时,然后用新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡 24 小时,然后用第三批新鲜乙醇替换所述乙醇。使样品浸泡,直至完成超临界提取。进行上述操作,使凝胶暴露于空气中的时间量最小化。

[0762] 提取方法

[0763] 将实例 34 中 ZrO_2 基湿凝胶从乙醇浴中取出,称重,并且放入到小帆布袋中,然后短暂储存于另一个乙醇浴中,之后加载到 10L 提取器容器中。实例 34 的湿重为 20.6 克。将约 820mL 的 100% 乙醇加入到实验室用超临界流体提取器装置的 10L 提取器中。将包含氧化锆基湿凝胶的帆布袋从乙醇浴转移到 10L 提取器中,使得湿凝胶完全浸没于带夹套提取器容器内的液体乙醇中,将所述容器加热并且保持在 60℃。使实例 34 样品经历与上述实例 1 和 2 样品相同的提取过程。之后,将干燥气凝胶从其帆布袋中取出,称重,并且转移到填充薄页纸的 237mL 玻璃广口瓶中以供储存。实例 34 干燥气凝胶是半透明的,具有蓝色色调,并且重 11.5 克,对应于超临界提取过程期间 44.2% 的总重量损失。

[0764] 本发明的可预知修改和更改对本领域的技术人员显而易见,而不脱离本发明的范围和实质。为进行示意性的说明,本发明不应限于此专利申请中所列出的实施例。

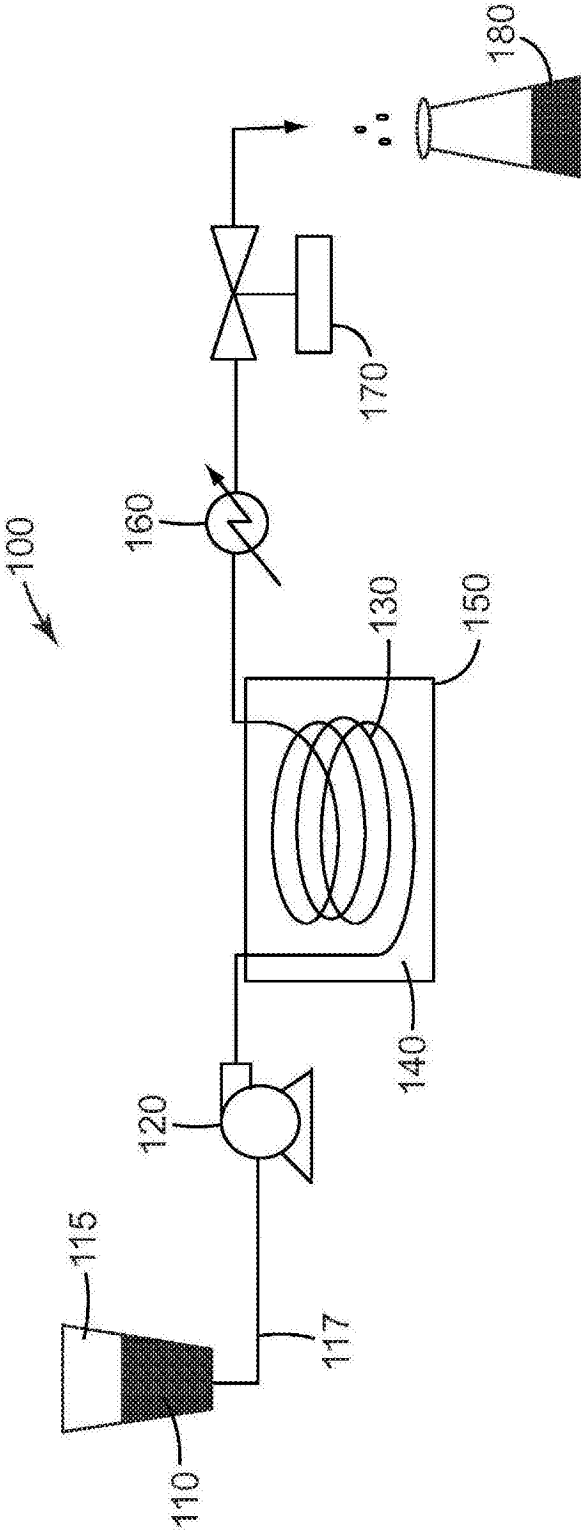


图 1

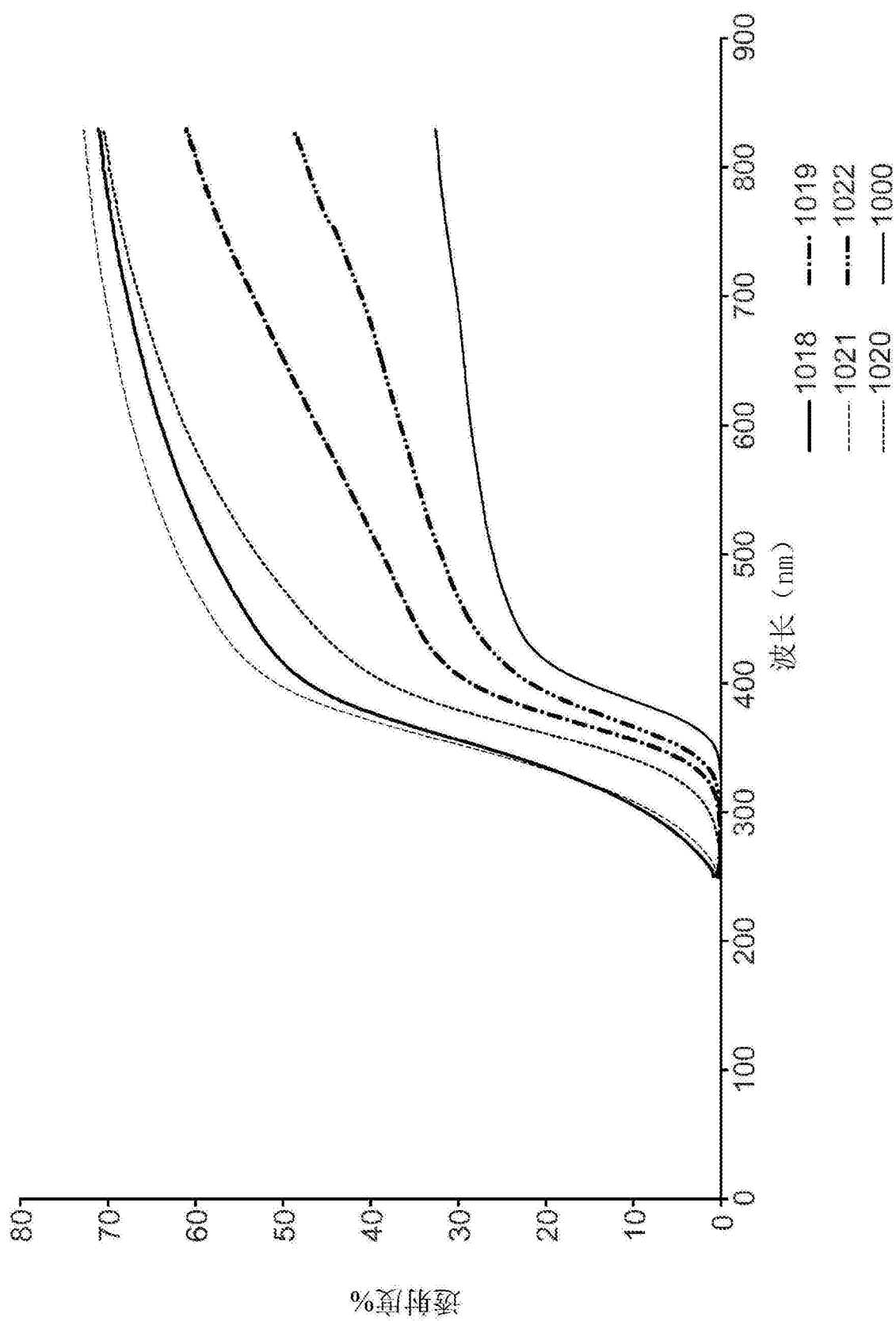


图 2

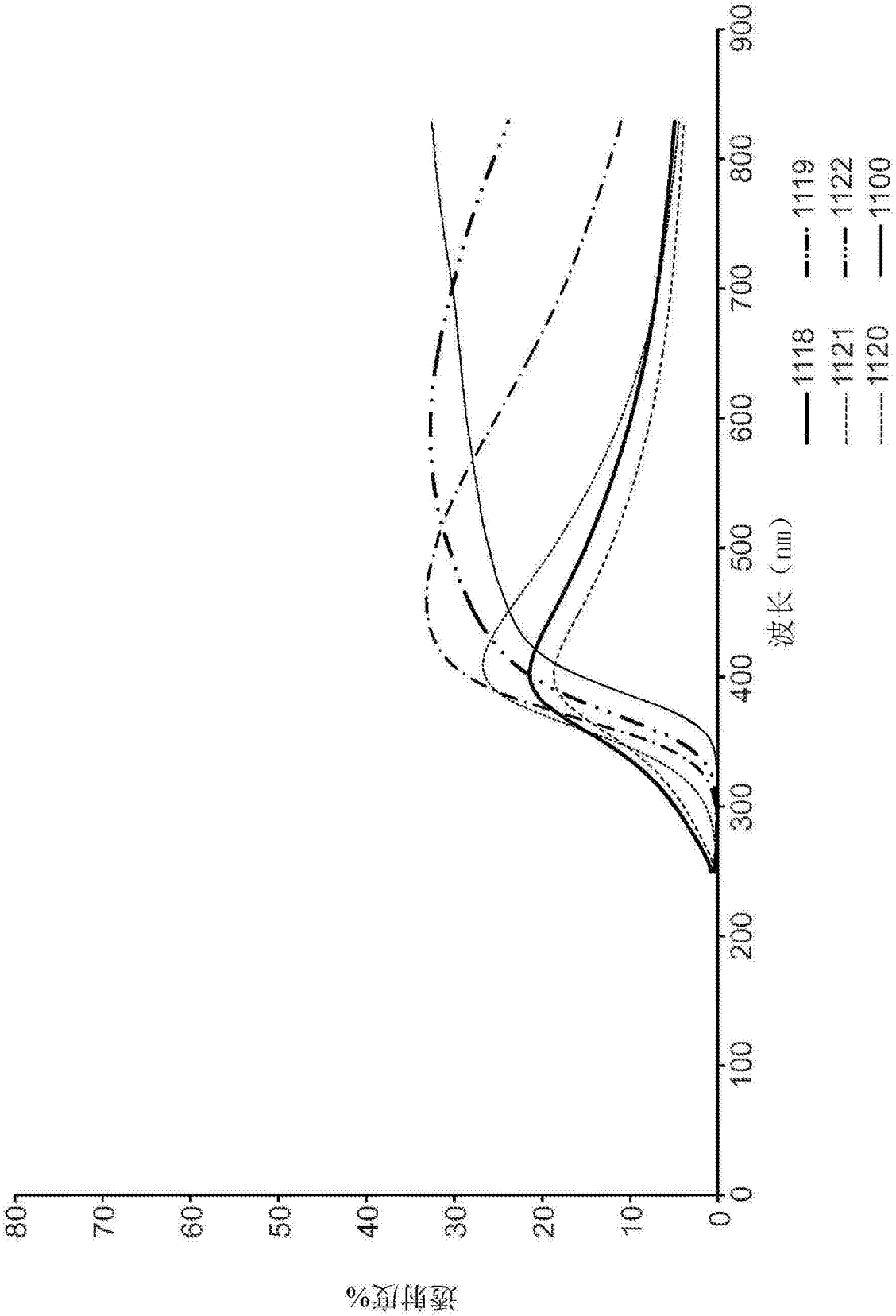


图 3

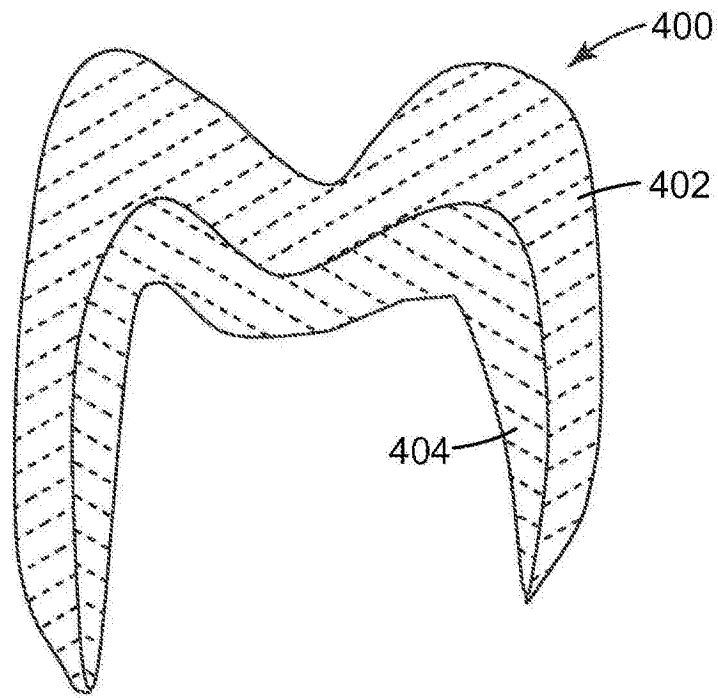


图 4