



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103153909 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201280000392.0

(22)申请日 2012.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103153909 A

(43)申请公布日 2013.06.12

(30)优先权数据
61/451748 2011.03.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/028633 2012.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/125507 EN 2012.09.20

(73)专利权人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 O·赛特
安德利亚·卡兹米尔恰克

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 章蕾

(51)Int.Cl.

C04B 35/101(2006.01)

C04B 35/495(2006.01)

C03C 3/097(2006.01)

C03C 3/083(2006.01)

C03B 17/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 1835897 A,2006.09.20,说明书第2页第
2段,第3页第1段.

CN 101774749 A,2010.07.14,权利要求3,
说明书第33、34段及图2.

CN 1835897 A,2006.09.20,说明书第2页第
2段,第3页第1段.

US 2010/0212359 A1,2010.08.26,权利要
求1-16及图3.

审查员 吴紫平

权利要求书3页 说明书16页 附图4页

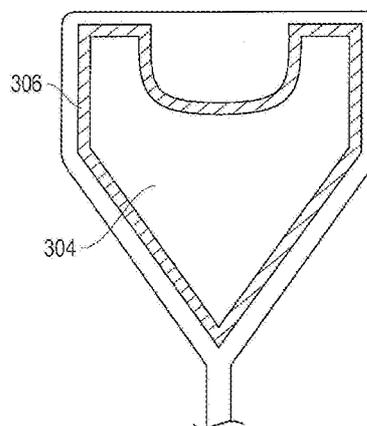
(54)发明名称

耐火物体、玻璃溢流形成块、以及用于玻璃
物体制造的方法

(57)摘要

一种耐火物体可以包括至少10wt%的
Al₂O₃。在一个实施方案中,该耐火物体可以进一
步包括一种掺杂剂,这种掺杂剂包括一种稀土元
素、Ta、Nb、Hf、或者它们的任何一种组合的氧化
物。在另一个实施方案中,该耐火物体可以具有的
特性是为使得其平均颗粒尺寸在烧结的过程
中不会增加大于500%、长径比小于约4.0、蠕变速
率小于约1.0x10⁻⁵μm/(μm x hr)、或者它们的任
何组合。在一个具体的实施方案中,该耐火物体
可以处于一个耐火块或者玻璃溢流形成块的形式。
该玻璃溢流形成块在形成一种Al-Si-Mg玻璃

板材中可以是是有用的。在一个具体的实施方案
中,一个包括Mg-Al氧化物的层可以沿着该玻璃
溢流形成块的暴露的表面在形成该Al-Si-Mg玻
璃板材时最初形成。



1. 一种用于形成玻璃物体的耐火物体,其中该耐火物体包括:
 - 至少97wt%的 Al_2O_3 ;
 - 至少0.5wt%且按重量计不大于5%的包含 Ta_2O_5 的第一掺杂剂;
 - 第二掺杂剂,该第二掺杂剂包含Zr、Hf、Mg、Y、Sc、Yb、Sm、Gd、La、Ce、Dy或它们的任一组合;以及
 - 不大于0.5wt.%的 TiO_2 ,
 - 其中各组分的含量之和为100wt%。
2. 根据权利要求1所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的特性包括:
 - 一个量值的该第一掺杂剂,在烧结操作的过程中足以使一个平均颗粒尺寸不会增加大于300%;
 - 具有的平均长径比是不大于4.0的颗粒;
 - 这些颗粒的长径比的D10值是不大于1.6;
 - 这些颗粒的长径比的D50值是不大于1.6;
 - 这些颗粒的长径比的D90值是不大于2.7;
 - 具有的长径比为至少2.0的这些颗粒的百分比是不大于30%;
 - 具有的长径比为至少2.0的这些颗粒占据的面积百分比是不大于30%;
 - 不大于90 μm 的平均颗粒尺寸;
 - 这些颗粒的颗粒尺寸的D10值是不大于40 μm ;
 - 这些颗粒的颗粒尺寸的D50值是不大于60 μm ;
 - 这些颗粒的颗粒尺寸的D90值是不大于90 μm ;
 - 在2MPa的压力和1275 $^\circ\text{C}$ 的温度下测量的不大于 $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{小时})$ 的蠕变率;或它们的任何组合。
3. 一种用于形成玻璃物体的耐火物体,该耐火物体包括:
 - 按重量计至少97%的 Al_2O_3 ;
 - 按重量计至少0.5%且按重量计不大于5%的包含 Ta_2O_5 的第一掺杂剂;
 - 第二掺杂剂,该第二掺杂剂包括Zr、Hf、Mg、Y、Sc、Yb、Sm、Gd、La、Ce、Dy或它们的任一组合;以及
 - 不大于0.5wt.%的 TiO_2 ;
 - 其中该耐火物体具有的特性包括:
 - 具有的长径比为至少2.0的耐火物体颗粒的数量的百分比是不大于30%;并且
 - 具有的长径比为至少2.0的这些颗粒占据的面积百分比是不大于30%,
 - 其中各组分的含量之和为100wt%。
4. 一种形成玻璃物体的方法,包括:
 - 提供一种包括玻璃溢流槽的耐火物体,该耐火物体包括:
 - 按重量计至少97%的 Al_2O_3 ;
 - 按重量计至少0.5%且按重量计不大于5%的第一掺杂剂,该第一掺杂剂包括 Ta_2O_5 ;
 - 第二掺杂剂,该第二掺杂剂包括Zr、Hf、Mg、Y、Sc、Yb、Sm、Gd、La、Ce、Dy或它们的任一组合;以及
 - 不大于0.5wt.%的 TiO_2 ;

使包括Al-Si-Mg氧化物的玻璃材料流入到该玻璃溢流槽中并且流过该玻璃溢流槽的唇缘以便限定一个玻璃接触区域;并且

当使该玻璃材料流动时,沿着该玻璃接触区域形成一个 $Mg_xAl_yO_z$ 层,其中各组分的含量之和为100wt%。

5.根据权利要求4所述的方法,其中该玻璃物体是处于玻璃板材的形式。

6.根据权利要求5所述的方法,其中该玻璃板材具有的厚度是至少20 μ m。

7.根据权利要求5所述的方法,其中该玻璃板材具有的厚度是不大于5mm。

8.根据权利要求5所述的方法,其中该玻璃板材具有的宽度是至少0.2m。

9.根据权利要求4所述的方法,其中该玻璃物体包括一种碱性玻璃。

10.一种形成耐火物体的方法,包括:

制备一个本体,该本体包括:

按重量计至少97%的 Al_2O_3 ;以及

按重量计至少0.5%且按重量计不大于5%的一种第一掺杂剂,该第一掺杂剂包括 Ta_2O_5 ,该第一掺杂剂足以使在烧结操作的过程中一个平均颗粒尺寸不会增加大于300%;

第二掺杂剂,该第二掺杂剂包括Zr、Hf、Mg、Y、Sc、Yb、Sm、Gd、La、Ce、Dy或它们的任一组合;以及

不大于0.5wt.%的 TiO_2 ,

其中各组分的含量之和为100wt%;并且

将该本体进行烧结以形成该耐火物体。

11.根据权利要求10所述的方法,进一步包括将该耐火物体成型为一种玻璃溢流形成块。

12.根据权利要求10所述的方法,其中该本体包括一个玻璃溢流形成块的形状。

13.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该第一掺杂剂的量值是在烧结操作的过程中足以使一个平均颗粒尺寸不会增加大于300%。

14.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该蠕变率是不大于 $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$ 。

15.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该平均长径比是不大于3.0。

16.根据权利要求2所述的耐火物体,其中:

该长径比的D10值是不大于1.2;

该长径比的D50值是不大于1.6;

该长径比的D90值是不大于2.7;或者

它们的任一组合。

17.根据权利要求2所述的耐火物体,其中:

具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比是不大于30%;

具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比是不大于30%;或

它们的任一组合。

18.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的密度是至少3.3g/cc。

19.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的密度是不大于3.9g/cc。

20.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的孔隙率是至少0.1%。

21.根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的孔隙率是不大于

9.0vol%。

22. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体基本上不含:钙、硅、钛、铁、钠或它们的任一组合。

23. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的平均颗粒尺寸是不大于90 μm 。

24. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体包括的颗粒是处于具有多个模式的尺寸分布之中,其中一个第一模式包括一个第一组颗粒,该第一组颗粒具有的第一平均颗粒尺寸是至少0.5 μm 。

25. 根据权利要求24所述的耐火物体,其中该尺寸分布具有的一个第二模式包括一个第二组颗粒,该第二组颗粒具有的第二平均颗粒尺寸是不大于20 μm 。

26. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体没有外层。

27. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体包括一个玻璃溢流槽部分。

28. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体包括一个玻璃溢流形成块。

29. 根据权利要求28所述的耐火物体,其中该玻璃溢流形成块具有的截面的形状是从该玻璃溢流形成块的底部逐渐变小。

30. 根据权利要求28或29所述的耐火物体,其中该玻璃溢流形成块具有楔形的截面。

31. 根据权利要求28或29所述的耐火物体,其中在使用该玻璃溢流形成块来形成该玻璃物体之后,该耐火物体进一步包括在该玻璃溢流形成块本体上的一个Mg-Al氧化物层。

32. 根据权利要求31所述的耐火物体,其中该层主要由 $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ 组成。

33. 根据权利要求32所述的耐火物体,其中 $z = x + 1.5y$ 。

34. 根据权利要求31所述的耐火物体,其中该层主要由一种Mg-Al尖晶石组成。

35. 根据权利要求2所述的耐火物体,其中该耐火物体具有的长度是至少0.5m。

耐火物体、玻璃溢流形成块、以及用于玻璃物体制造的方法

技术领域

[0001] 本披露总体上涉及一种包括玻璃溢流槽和玻璃溢流形成块的耐火物体。

背景技术

[0002] 包含氧化镁的碱性硅铝酸盐玻璃(alkali aluminosilicate glass)一直用于机械性能是更加重要的应用中。可以使用一种熔融拉拔法来形成这些玻璃,其中液体玻璃流经由锆石材料制成的一种玻璃溢流形成块的唇缘,并且在该玻璃溢流形成块的底部融化形成一种板材。锆石($ZrSiO_4$)分解成 ZrO_2 以及 SiO_2 。更高的 SiO_2 含量在其溶解在玻璃中时可能导致气泡的形成。 ZrO_2 可以在界面处产生 ZrO_2 固体结节,然后这些固体结节可以被释放到玻璃中,从而形成缺陷。因此,该玻璃溢流形成块具有降低的寿命,因为当锆石材料从玻璃溢流形成块的本体受到侵蚀的同时制造的玻璃却被一种所不希望的、不利地影响了其特性的元素所污染。

[0003] 发明的披露内容

[0004] 附图简要说明

[0005] 通过参见附图可以更好地理解本披露,并且使其许多特征和优点对于本领域的普通技术人员变得清楚。

[0006] 图1是一个简图,展示了一个耐火物体的具体实施方案。

[0007] 图2是一个简图,展示了一个玻璃溢流槽的具体实施方案。

[0008] 图3是一个简图,展示了一个特定组的玻璃溢流槽的不同截面透视图。

[0009] 图4是一个简图,展示了由该玻璃溢流槽形成了一个特殊的玻璃片。

[0010] 图5是一个简图,展示了在玻璃生产的过程中一个玻璃溢流槽的截面设置。

[0011] 图6是样品1的截面部分的SEM图像。

[0012] 图7是对比样品2的截面部分的SEM图像。

[0013] 在不同的图中使用相同的参考符号表示相似的或相同的事项。

[0014] 优选实施方案的说明

[0015] 提供与这些附图相结合的以下说明用来帮助理解在此披露的传授内容。以下讨论将集中在这些传授内容的具体实现方式和实施方案上。提供这种集中用来帮助描述这些传授内容并且不应该解释为对这些传授内容的范围或适用性的一种限制。

[0016] 如在此所用的,术语“包括(comprises),”、“包括了(comprising),”、“包含(includes),”、“包含了(including),”、“具有(has),”、“具有了(having),”或它们的任何其他变形均旨在覆盖一种非排他性的涵盖意义。例如,包括一系列特征的一种工艺、方法、物品、或装置并非必须仅限于那些特征,而是可以包括对于这种工艺、方法、物品、或装置的未明确列出或固有的其他特征。另外,除非有相反意义的明确陈述,“或者”指的是一种包含性的或者而不是一种排他性的或者。例如,条件A或B是通过以下的任一项而得到满足:A是真(或者存在)且B是假(或者不存在),A是假(或者不存在)且B是真(或者存在),并且A和B均为真(或者存在)。

[0017] 使用“一种/一个(a/an)”来描述在此说明的要素和组成部分。这样做仅是为了方便并且给出本发明范围的一般性意义。这种说法应该被阅读为包括一个或至少一个,并且单数还包括复数,或反之亦然,除非它清楚地是另有所指。例如,当在此说明的是一个单个器件时,可以使用多于一个的器件代替一个单个器件。类似地,当在此说明的是多于一个的器件时,可以用单个器件来代替这一个器件。

[0018] 当提及一个颗粒时,术语“长径比”,旨在是指该颗粒的最长尺寸除以该颗粒的直径或者其他宽度。

[0019] 当指提及一个数值时,术语“平均化的”旨在表示一个平均值、一个几何平均数、或一个中间值。

[0020] 与元素周期表内的列相对应的族数使用了如在第81版(2000-2001)的化学和物理CRC手册(CRC Handbook of Chemistry and Physics)中可见的“新符号”公约。

[0021] 除非另有定义,在此使用的所有技术和科学术语具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。这些材料、方法和实例仅是解说性的并且无意加以限制。就在此未经说明之范围而言,关于具体材料和加工行为的许多细节是常规的并且可以在教科书以及用作耐火材料的陶瓷材料之外的其他来源中找到。

[0022] 根据在此说明的多个实施方案,一种基于氧化铝的耐火物体是可以形成的并且具有一种或多种特性,这种或这些种特性是针对包括铝、硅、以及镁(“Al-Si-Mg玻璃”)的形成玻璃来更好地定制的。具体地说,在此说明的基于氧化铝的耐火物体是与由先前说明的锆石形成的耐火物体相比与碱性硅铝酸盐玻璃更相容的。因此,许多与使用基于锆石的耐火物体来形成碱性铝硅酸盐玻璃相关联的缺陷通过在此说明的基于氧化铝的耐火物体克服了。

[0023] 在一组实施方案中,对颗粒尺寸更好的控制可以在耐火物体加热过程中来实现,如在烧结过程中或者在该耐火物体在使用过程中,如当该耐火材料包括一个玻璃溢流形成块当形成玻璃板材时。例如,长径比可以是相对低的,并且在具体实施方案中,这些颗粒可以是基本上等轴的。在另一个实例中,在烧结过程中颗粒尺寸的增加可以保持得相对低。与具有更大的颗粒、具有更狭长的颗粒、或者两者的耐火物体相比的话,控制颗粒尺寸并且实现耐火物体内颗粒某一长径比可以在该耐火物体与该玻璃之间提供更稳定的界面。耐火物体中更小的颗粒和在该耐火物体与该玻璃之间更稳定的界面可以促进玻璃中缺陷的减少并且增加可以使用的耐火物体的时间量。该耐火物体还可以具有更小的蠕变率,这可以允许一种耐火物体,具体地一种玻璃溢流形成块,在该耐火物体将需要更换之前使用更长的时间段。在阅读本说明书之后,熟练的业内人士将会理解并非在所有的实施方案中都要求所有的特性,并且因此多种特性的说明意味着展示而非限制在此说明的概念。

[0024] 耐火物体可以是一种烧结的陶瓷材料,这种陶瓷材料包含按重量计(在下文中是“wt%”)至少10% Al_2O_3 。这种烧结的陶瓷材料可以具有至少约50wt%、约60wt%、约70wt%、约80wt%、约85wt%、约90wt%、约93wt%、约95wt%、约97wt%、约98wt%、约99wt%、或者甚至约99.5wt%的 Al_2O_3 。

[0025] 该耐火物体可以进一步包括一种特殊的掺杂剂,其中这种掺杂剂包括一种稀土元素、钽(Ta)、铌(Nb)、镁(Mg)、锆(Zr)、铪(Hf)、或者它们的任一组合的氧化物。如在本说明书中所使用的,术语“稀土元素”包括:钪(Sc)、钇(Y)、或者镧系(镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕

(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Ga)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铱(Eb)、铊(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu))中的任一种。例如,该具体的掺杂剂可以是 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Dy_2O_3 、或者它们的任一组合。可替代地,上述元素中的任一种可以作为与金属氧化物相对的硼化物、碳化物、卤化物、磷酸盐、或类似物来添加。

[0026] 该耐火物体可以包括另一种掺杂剂,如一种烧结试剂。在一个具体的实例中,该烧结试剂可以帮助减少孔隙率。一个示例性的烧结试剂可以包括 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 CuO 、另一种适合的烧结试剂、或者它们的任一组合。在一个具体的实施方案中,当如前面说明的这种具体的掺杂剂也可以用作一种烧结试剂(如 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 、或者 Nb_2O_5)时,则不使用一种单独的烧结试剂。

[0027] 在一个实施方案中,该耐火物体可以实质性地不包括或者包括一种非常低含量的Ti、Ca、Si、Fe、Na、它们的任一组合。Ti、Ca、Si、Fe、或Na可以使 Al_2O_3 的颗粒尺寸变得过大。当按照 TiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、或者它们的任一组合的wt%来表达时,其含量可以是不大于约0.5wt%。在另一个实施方案中,其含量可以是不大于约0.09wt%、不大于约0.05wt%、或者不大于约0.009wt%。硅、钙、或铁可以作为起始材料中(如 Al_2O_3)一种不希望的杂质来存在;然而,当在形成用于耐火物体的相应的生坯之前对多种粉末进行组合的话, TiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 或 Na_2O 可以不作为一种分开的组分来添加。在另一个实施方案中,Ti、Ca、Si、Fe、Na、它们的任一组合可以被添加并且提供益处,前提是可以实现所希望的颗粒尺寸、形状、以及长径比。

[0028] 在一个实施方案中,任何掺杂剂(包括特殊的掺杂剂)的量值可以是至少约0.02wt%、至少约0.11wt%、至少约0.2wt%、至少约0.5wt%、至少约0.7wt%、至少约0.9wt%、至少约1.0wt%、或者至少约1.1wt%。在另一个实施方案中,该量值可以是不大于约5wt%、不大于约4wt%、不大于约3wt%、不大于约2wt%、或者不大于约1.5wt%。

[0029] 在另一个实施方案中,关于一种特殊的掺杂剂,包括一种稀土元素、钽(Ta)、铌(Nb)、镁(Mg)、锆(Zr)、铪(Hf)、或它们的任一组合,此类特殊掺杂剂的量值可以被选择为足以使 Al_2O_3 的平均颗粒尺寸在烧结过程中不增加大于一个所希望的量值。在一个具体的实施方案中,该特殊掺杂剂的量值可以存在的量值是为使得在烧结过程中颗粒生长是不大于约500%、不大于约400%、不大于约300%、不大于约200%、或不大于约100%。

[0030] 在该烧结的陶瓷材料中, Al_2O_3 可以处于具有不大于约 $90\mu m$ 的平均颗粒尺寸的颗粒的形式。该颗粒尺寸是从抛光部分的观测、以及大量单个颗粒(随机选择的至少100个颗粒)的长度(最大尺寸)和宽度(最小尺寸)的测量中估算得到的。该平均颗粒尺寸可以使用多个宽度、多个长度、或它们的一种组合,例如平均宽度和平均长度的一个平均值(即,(平均宽度+平均长度)/2),来进行确定。

[0031] 如针对多个单独颗粒关于平均宽度或平均长度而获得尺寸信息说明的同一技术可以用于获得关于这些颗粒的尺寸的中值的信息。关于这些颗粒的长度的中值可以是不大于约 $60\mu m$ 、不大于约 $50\mu m$ 、不大于约 $40\mu m$ 、不大于约 $30\mu m$ 、或者不大于约 $20\mu m$ 。

[0032] 因此,这个平均颗粒尺寸可以基于一个平均宽度、一个平均长度、与该宽度或该长度相对应的一个中值,等等。清楚的是,当比较颗粒尺寸时,可以将一个样品的长度与另一个样品或者一种现有技术组合物的长度进行比较,可以将一个样品的宽度与另一个样品或者一种现有技术组合物的长度进行比较,并且一个样品的颗粒的中值可以与另一个样品或

者一种现有技术组合物的中值进行比较。在一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约30 μm ,在另一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约20 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约15 μm 。在一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是至少约1 μm ,在另一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是至少约2 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是至少约5 μm 。

[0033] 在另一个实施方案中,尺寸分布可以由以下数据来确定,这些数据是如在前面关于平均长度和宽度说明的这些颗粒上收集的。如在此使用的,一个D10值表示10百分位数(10th percentile),一个D50值表示50百分位数(50th percentile),并且一个D90值表示90百分位数(90th percentile)。因此,D50对应于中值。在其中长度被用作颗粒尺寸的基础的一个实施方案中,对于这些颗粒的颗粒尺寸的D10值是不大于约40 μm 、不大于约30 μm 、不大于约20 μm 、不大于约15 μm 、或不大于约11 μm 。在另一个实施方案中,D50值是不大于约60 μm 、不大于约50 μm 、不大于约40 μm 、不大于约30 μm 、或者不大于约20 μm 。在另外一个实施方案中,D90值是不大于约90 μm 、不大于约70 μm 、不大于约50 μm 、不大于约40 μm 、或者不大于约35 μm 。D10、D50、以及D90值是至少约1 μm 。

[0034] 在烧结的陶瓷材料内的颗粒尺寸分布可以具有一种单一的模式或者多种模式,如二、三、四、等等。在一个实施方案中,这种烧结的陶瓷材料可以具有一个双峰分布的平均颗粒尺寸。在一个具体的实施方案中,这些模式之一可以具有的平均颗粒尺寸是小于另一种模式的平均颗粒尺寸的约50%、小于约40%、或小于约30%。

[0035] 在另一个实施方案中,长径比可以由以下数据来确定,这些数据是如在前面关于平均长度和宽度说明的这些颗粒上收集的。长径比可以是平均长度除以平均宽度。关于长径比的中值,这个中值是小于约1.6,不大于约1.55、不大于约1.50、或者不大于约1.45。

[0036] 在该烧结的陶瓷材料内,耐火物体的这些颗粒的平均长径比可以不超过约4.0。在另一个实施方案中,该平均长径比是不大于约3.0、不大于约2.5、不大于约2.2、不大于约2.0、或者不大于约1.5。

[0037] 在一个实施方案中,可以使用分布数据。长径比的D10值是小于1.2、不大于约1.16、不大于约1.14、或不大于约1.12。在另一个实施方案中,长径比的D50值是小于1.6、不大于约1.55、不大于约1.50、或不大于约1.45。在另外一个实施方案中,长径比的D90值是不大于约2.7、不大于约2.3、不大于约2.0、或不大于约1.8。D10、D50、以及D90值是至少约1.0。

[0038] 就长径比而言将这些颗粒进行分类的另一种方式是确定具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比。在一个实施方案中,具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比是不大于约30%、不大于约20%、不大于约9%、或不大于约5%。可替代地,这个分类可以是在具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比的基础上。在一个实施方案中,具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比是不大于约35%、不大于约25%、不大于约15%、或不大于约5%、或不大于约3%。

[0039] 基于这些颗粒尺寸(例如,这些颗粒的长度)、长径比、或两者的分布数据,根据在此说明的这些概念制造的耐火物体具有一个显著更窄分布的颗粒尺寸和长径比。

[0040] 在一个具体的实施方案中,耐火物体的密度和孔隙率可以使用ASTMC20-00标准测试方法(2005再核准的)来确定。在一个实施方案中,该密度可以是至少约3.3g/cc、至少约3.5g/cc、至少约3.6g/cc、或者至少约3.65g/cc。在另一个实施方案中,该密度可以是不大

于约3.9g/cc、不大于约3.8g/cc、或不大于约3.7g/cc。孔隙率可以按一个百分比来表示。在一个实施方案中,该耐火块的孔隙率是不大于约11%。在另一个实施方案中,该孔隙率是不大于约9%、不大于约7%、不大于约5%。在另一个实施方案中,该孔隙率是至少约0.1%、至少约0.3%、至少约1.1%、至少约2.0%、或至少约3.0%。

[0041] 可以使用如前面说明的金属氧化物来形成该耐火物体。在一个实施方案中,起始材料可以包括这些金属氧化物的粉末。 Al_2O_3 粉末可以处于具有的平均颗粒尺寸是不大于约100 μm 的颗粒的形式。在一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约30 μm ,在另一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约20 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均颗粒尺寸是不大于约15 μm 。在一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约0.5 μm ,在另一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约1.0 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约5.0 μm 。

[0042] 在一个具体的实施方案中,可以使用具有不同粒子尺寸的 Al_2O_3 粉末的组合。不同粒子尺寸的 Al_2O_3 粉末的数目可以是二、三、四、或更多种。在一个更具体的实施方案中,使用了具有两种不同颗粒尺寸的 Al_2O_3 粉末。在一个具体的实施方案中,这些 Al_2O_3 粉末之一可以具有的平均的粒子尺寸是小于另一种 Al_2O_3 粉末的平均的粒子尺寸的约50%、小于约40%、或小于约30%。例如,这些 Al_2O_3 粉末之一可以具有的标称粒子大小是2 μm ,并且另一种 Al_2O_3 粉末可以具有的标称粒子大小是10 μm 。这些不同颗粒尺寸的 Al_2O_3 粉末可以按任何比例进行混合。例如,对于具有两种不同粒子尺寸的 Al_2O_3 粉末可以进行混合的比例是约1:99、约2:98、约3:97、约10:90、约20:80、约50:50、约80:20、约90:10、约97:3、约98:2、或约99:1。同样地,具有三种或更多种不同尺寸的 Al_2O_3 粉末的混合物可以按照针对满足一种特殊的应用的需要或者要求的比例来进行制备。

[0043] 另一种起始材料可以包括一种粉末,这种粉末包括一种稀土元素、钽(Ta)、铌(Nb)、镁(Mg)、锆(Zr)、铪(Hf)、或者它们的任一组合的氧化物,如此类氧化物是关于耐火物体进行说明的。这种掺杂剂起始材料可以具有任一种氧化态的氧化物,例如, M^{2+} 、 M^{3+} 、 M^{4+} 、 M^{5+} 、或者它们的任一组合,其中M是一种稀土元素、钽(Ta)、铌(Nb)、镁(Mg)、Zr或Hf。该掺杂剂可以作为氧化物、硼化物、碳化物、卤化物、磷酸盐、或者它们的任一组合来添加。在一个实施方案中,该粉末可以处于具有的平均的粒子尺寸是不大于约30 μm 的粒子的形式,在另一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是不大于约20 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是不大于约15 μm 。在一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约0.1 μm ,在另一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约0.5 μm ,并且在另外一个实施方案中,该平均的粒子尺寸是至少约1 μm 。

[0044] 可以使用的另外的材料可以包括:粘合剂、溶剂、分散剂、增稠剂、抗絮凝剂、另一种适合的成分、或者它们的任一组合。在一个实施方案中,该另外的材料可以包括非金属的化合物。在另一个实施方案中,该另外的材料可以包括一种有机化合物、水、或者类似物。

[0045] 可以将这些粉末和另外的材料进行组合并且成型以便将一个生坯形成为一种希望的形状。成型可以使用一种技术来完成,如滑移浇铸、单轴压制、等静压、凝胶灌制、振动压铸、或者它们的任一组合。该形状可以是直线的、圆柱形的、球形的、椭圆体的、或几乎任何其他形状。在一个具体的情况下,该生坯可以处于直线块的形状,这个直线块被称为一个毛坯,这个毛坯可以在随后被机加工以便形成一种玻璃溢流形成块。在另一个实施方案中,

该生坯能够被结构化,其方式为与最终的耐火物体更紧密地匹配从而减少任何另外的机械加工的程度。例如,当该耐火物体包括一种玻璃溢流形成块时,该生坯的形状可以更紧密地类似该玻璃溢流形成块,以便减少随后机加工的量值以及将要丢弃的陶瓷材料。更具体地说,该生坯可以具有与一个楔形部分相邻的直线部分。该直线部分对应于其中将要形成一种玻璃溢流槽的区域。在另一个实施方案中,该生坯可以被成型为具有与该楔形部分相邻的玻璃溢流槽。

[0046] 在形成该生坯之后,在一个烘箱、加热器、加热炉、或者类似物中将该生坯进行加热以便形成包括一种烧结的陶瓷材料的耐火物体。这种加热方法可以包括一种初始加热,其中湿气、溶剂、或者另一种挥发性组分被蒸干了,有机材料被蒸发了、或者它们的任一组合。这种初始加热可以进行的温度的范围是约100°C到约300°C,持续的时间段的范围是约10小时至约200小时。在这种初始加热之后,烧结可以进行的温度的范围是约1400°C到约1700°C,持续的时间段的范围是约10小时至约100小时以便形成该耐火物体。

[0047] 该耐火物体的形状总体上与该生坯的形状相对应。因此,该耐火物体可以具有如前面关于该生坯说明的任何形状。在烧结的过程中,可能发生一些收缩,并且该耐火物体可以小于该生坯。在如图1所展示的一个实施方案中,一个耐火物体100可以是一个耐火块102,具有直线形状,具有长度(l)、宽度(w)、以及高度(h)。在一个实施方案中,尺寸l、w、或h任一者可以是至少约0.02m、至少约0.05m、至少约0.11m、至少约0.5m、至少约1.1m、至少约2.0m、至少约4.0m、或更大。在如图1所展示的实施方案中,耐火块102可以是一个毛坯,由该毛坯可以形成一个玻璃溢流形成块。

[0048] 可以将该耐火物体进行机加工以便产生一个不同的形状、一个更光滑的表面、或两者。可以将耐火块102机加工以便形成一个玻璃溢流形成块200,如图2中所展示的。该玻璃溢流形成块200,它还是一个耐火物体,具有一个本体,这个本体包括一个玻璃溢流槽部分202以及一个楔形部分204。该玻璃溢流槽部分202包括一个槽,该槽具有一个深度,这个深度沿着该玻璃溢流形成块200的长度减少。图3包括示例性形状的楔形部分204的截面视图。更具体地说,该楔形部分可以包括一个楔状2042、一个凹状2044、或者一个凸状2046。可以使用其他形状来满足用于一种特殊应用的需要或要求。

[0049] 该耐火物体可以具有一种或多种特别值得关注的特性。此类特性可以包括:抗蠕变性、孔隙率、颗粒尺寸以及颗粒长径比。孔隙率、颗粒尺寸以及颗粒的长径比已经在前面有所说明。

[0050] 弯曲蠕变率是在已经使一个耐火物体经受了在预设的温度下的一个预设的机械应力持续了一个预设的时间段的时候时在该耐火物体在与该耐火物体的长度相垂直的方向上测量的挠曲比率。在一个具体的实施方案中,该蠕变率是使用一个4-点弯曲装置来测量的,其中在这些外支持物之间的距离是80mm而这些内支持物是呈40mm分开的。把将要测试的材料的一个8x 9x 100mm的表面被研磨了的棒放在这些底部支持物上,并且通过其顶部夹具施加2MPa的应力。在1275°C的温度下进行该测试持续了50小时。在整个测试过程中对该棒随着时间变化的挠曲进行记录,并且然后计算该棒的变形。在一个具体实施方案中,可以使用霍伦贝格(Hollenberg)模型来计算该棒由于该棒的挠曲而产生的变形,如由G.W. 霍伦贝格等人在美国陶瓷学会会刊1971年54卷第6期第196-199页的“四点弯曲蠕变试验中的应力和应变的计算”(“Calculation of Stresses and Strains in Four Point

Bending Creep Tests,” by G.W.Hollenberg et al., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, N° 6, p 196-199 (1971)”)中说明的。蠕变率由浸泡的过程中变形的衍生物确定,并且以 $\mu\text{m}/(\mu\text{m}\times\text{hr})$ 来表示。在一个实施方案中,该蠕变率是不大于约 $1.0\times 10^{-5}\mu\text{m}/(\mu\text{m}\times\text{hr})$ 、不大于约 $5.0\times 10^{-6}\mu\text{m}/(\mu\text{m}\times\text{hr})$ 、不大于约 $3.0\times 10^{-6}\mu\text{m}/(\mu\text{m}\times\text{hr})$ 、或不大于约 $2.0\times 10^{-6}\mu\text{m}/(\mu\text{m}\times\text{hr})$ 。

[0051] 该耐火物体,当处于玻璃溢流形成块的形式时,在通过熔融法来形成一种玻璃板材中可以是有益的。图4和图5包括在一个玻璃板材302的形成过程中该玻璃溢流形成块的对应的透视图以及截面视图。将该玻璃溢流形成块加热至范围在约 1050°C 到约 1300°C 内的一个温度。该玻璃溢流形成块包括玻璃溢流槽部分202以及楔形部分204,如在前面说明的。在如展示的实施方案中,该玻璃溢流形成块还包括末端206挡板,这些挡板总体上限定了如所形成的玻璃板材302的宽度。该玻璃溢流形成块进一步包括一个入口208,这个入口接收一种熔融玻璃组合物。在该玻璃溢流槽部分202内的一个槽接收该熔融玻璃组合物直到该槽填满。此后,该融化玻璃组合物流过该玻璃溢流槽部分202的相对的唇缘。该熔融玻璃组合物然后沿着该玻璃溢流槽部分202和该楔形部分204的相对的外表面来流动。在与玻璃溢流槽部分202相对的楔形部分204的末端处,该熔融玻璃组合物沿着这些相对的外表面融合在一起以便形成玻璃板材302。在另一个实施方案中,可以形成另一种类型的玻璃物体。

[0052] 在一个实施方案中,该玻璃板材302可以具有的厚度是至少约 $20\mu\text{m}$ 、至少约 $30\mu\text{m}$ 、或至少约 $50\mu\text{m}$ 。在另一个实施方案中,该玻璃板材302可以具有的厚度是不大于约 5mm 、不大于约 3mm 、或者大于约 1.1mm 。关于其宽度,这种方法允许这些末端挡板206被设置为允许该玻璃板材302的任何所希望的宽度。例如,该玻璃板材302可以是至少约 0.5m 、至少约 1.1m 、至少约 2.0m 、至少约 4.0m 、或者更大。

[0053] 在一个具体的实施方案中,该熔融玻璃组合物包括一种Al-Mg-Si玻璃。在一个更具体的实施方案中,该熔融玻璃组合物基本上如关于碱性Al-Mg-Si玻璃说明的是相同的。参见图5,在该玻璃形成过程中,来自熔融玻璃组合物的Mg可以沿着该玻璃溢流形成块的本体304的表面来形成一个层306。该层可以包括一个Mg-Al氧化物。在一个更具体的实施方案中,该层可以包括 $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$,其中 $z=x+1.5y$ 。在另一个更具体的实施方案中,层306包括一种Mg-Al尖晶石。

[0054] 在使用该玻璃溢流形成块形成玻璃之前,本体304可以包括 Al_2O_3 而不包括一个单独的相或Mg-Al氧化物的层。当该熔融玻璃组合物流动并且形成该玻璃板材302时,该本体304的多个部分接触了该熔融玻璃组合物并且限定了一个玻璃接触区域。当该熔融玻璃组合物沿着该玻璃接触区域流动时,层306沿着本体304的玻璃接触区域形成了。包括Mg-Al氧化物的层306可以作为一种扩散膜以便减少材料(例如, Al_2O_3)从本体304迁移进入到熔融玻璃组合物中的量值。在初始形成了层306之后,该玻璃板材302可以具有与层306并没有形成的相比较在该玻璃溢流形成块的寿命上的一个更相容的组成,并且可以减少该玻璃溢流形成块孔隙率。

[0055] 此外,层306可以在最初就形成了并且在玻璃溢流形成块的使用寿命上保持在基本上相同的温度。层306破碎或破裂的可能性被实质性地减少了,因为其温度没有显著地被改变。因此,本体304和层306内材料的热膨胀系数之间差值并不是如在此说明的实施方案那样显著的设计上关注的。

[0056] 在将玻璃溢流形成块装入一个烘箱、加热炉、或者其他类似的装置中之前,将此类

实施方案与沿着该玻璃溢流形成块的所有暴露的表面涂覆有一个Mg-Al尖晶石层的一个含氧化铝的物体(它在下文中被称为一个“预涂覆的玻璃溢流形成块”)进行比较。本体和该预涂覆的玻璃溢流形成块的层具有不同的组成。在安装该预涂覆的玻璃溢流形成块之后,该预涂覆的玻璃溢流形成块的温度从约室温(例如20°C到25°C)增加到在前面说明的用于玻璃形成的温度。由于该预涂覆的玻璃溢流形成块所暴露的大的温度范围,该层沿着该预涂覆的玻璃溢流形成块的可能性显著更可能破碎或者破裂。因此,该层的部分可以折断到该熔融玻璃组合中,或者另一种不利的结论可能发生。

[0057] 许多不同的方面和实施方案是可能的。在此说明的是那些方面和实施方案中的一些。在阅读本说明书之后,熟练的技术人员将理解,那些方面和实施方案仅是说明性的而并非限制本发明的范围。

[0058] 在一个第一方面,一个耐火物体可以用于形成一种玻璃物体。该耐火物体可以包括至少10wt%Al₂O₃,并且一种第一掺杂剂包括稀土元素、Ta、Nb、Hf、或者它们的任一组合的氧化物。

[0059] 在第一方面的一个实施方案中,该耐火物体具有以下特性,这种特性包括一个量值的第一掺杂剂足以在一个烧结操作的过程中使一个平均颗粒尺寸不会增加大于500%,颗粒具有的平均长径比是不大于约4.0,对于包含氧化铝的颗粒的长径比的D10值是不大于约1.2,对于包含氧化铝的颗粒的长径比的D50值是不大于约1.6,对于包含氧化铝的颗粒这些具有D90值的颗粒的长径比是不大于约2.7,具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比是不大于约30%,具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比是不大于约35%,平均颗粒尺寸是不大于约90μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D10值是不大于约40μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D50值是不大于约60μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D90值是不大于约90μm,如在2MPa的压力和1275°C的温度下测量的蠕变率是不大于约1.0x 10⁻⁵μm/(μm×hr),或者它们的任一组合。

[0060] 在一个第二方面,一个耐火物体可以用于形成一种玻璃物体。该耐火物体可以包括按重量计至少10%的Al₂O₃。该耐火物体具有以下特性,这种特性包括一个量值的第一掺杂剂足以在一个烧结操作的过程中使一个平均颗粒尺寸不会增加大于500%,颗粒具有的平均长径比是不大于约4.0,对于包含氧化铝的颗粒的长径比的D10值是不大于约1.2,对于包含氧化铝的颗粒的长径比的D50值是不大于约1.6,对于包含氧化铝的颗粒这些颗粒具有的长径比的D90值是不大于约2.7,具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比是不大于约30%,具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比是不大于约35%,平均颗粒尺寸是不大于约90μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D10值是不大于约40μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D50值是不大于约60μm,这些颗粒的颗粒尺寸的D90值是不大于约90μm,如在2MPa的压力和1275°C的温度下测量的蠕变率是不大于约1.0x 10⁻⁵μm/(μm×hr),或者它们的任一组合。

[0061] 在一个第三方面,形成一种玻璃物体的方法可以包括提供一种耐火物体,这种耐火物体包括一个玻璃溢流槽。该耐火物体可以包括按重量计至少10wt%的Al₂O₃,并且一个量值的第一掺杂剂包括一种稀土元素、Ta、Nb、Hf、或者它们的任一组合的氧化物。该方法可以进一步包括使包括Al-Si-Mg氧化物的玻璃材料流入到该玻璃溢流槽中并且流经该玻璃溢流槽的唇缘以便限定一个玻璃接触区域。该方法可以进一步包括当使该玻璃材料流动时,沿着该玻璃接触区域形成一个Mg_xAl_yO_z层。

[0062] 在第三方面的一个实施方案中,该玻璃物体是处于玻璃板材的一个形式。在一个

具体的实施方案中,该玻璃板材具有的厚度是至少约20 μm 、至少约30 μm 、或至少约50 μm 。在另一个具体实施方案中,该玻璃板材具有的厚度是不大于约5mm、不大于约3mm、或者大于约1.1mm。在又一个具体实施方案中,该玻璃板材具有的宽度是至少约0.2m、至少约0.5m、至少约0.7m、至少约1.1m、至少约2.0m、至少约、或至少约2.8m。在另外一个实施方案中,该玻璃物体包括一种碱性玻璃。

[0063] 在一个第四方面,一种形成耐火物体的方法可以包括制备一个生坯,该生坯包括按重量计至少10wt%的 Al_2O_3 ,并且一个量值的第一掺杂剂包括了一种稀土元素、Ta、Nb、Hf、或者它们的任一组合的氧化物。该方法还可以包括将该生坯进行烧结以便形成该耐火物体。

[0064] 在第四方面的一个实施方案中,该方法进一步包括将该耐火物体成型为一个玻璃溢流形成块。在另一个实施方案中,该生坯包括一个玻璃溢流形成块的形状。

[0065] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的一个具体的实施方案中,该第一掺杂剂是 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Dy_2O_3 、或它们的任一组合。在另一个实施方案中, Al_2O_3 是按重量计至少80%、90%、或95%的量值存在的。在再另一个实施方案中,该耐火物体或者该方法进一步包括一个第二掺杂剂,该第二掺杂剂包括一种烧结试剂。在一个具体的实施方案中,该第一掺杂剂包括:Zr、Hf、Mg、Y、Sc、Yb、P、Sm、Gd、La、Ce、Dy、或它们的任一组合。

[0066] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的一个具体的实施方案中,该第一掺杂剂的量值在一个烧结操作的过程中足以使一个平均颗粒尺寸不会增加大于约500%、大于约400%、大于约300%、大于约200%、或大于约100%。在另一个具体的实施方案中,该蠕变率是不大于约 $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$ 、不大于约 $5.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$ 、不大于约 $3.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$ 、或不大于约 $2.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$ 。

[0067] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的一个另外的具体的实施方案中,该平均长径比是不大于约3.0、不大于约2.5、不大于约2.2、或不大于约2.0。在再一个另外的具体实施方案中,该长径比的D10值是不大于约1.2、不大于约1.16、不大于约1.14、或不大于约1.12;该长径比的D50值是不大于约1.6、不大于约1.55、不大于约1.50、或不大于约1.45;该长径比的D90值是不大于约2.7、不大于约2.3、不大于约2.0、或不大于约1.8;或者它们的任一组合。在又一个另外的具体实施方案中,具有的长径比是至少2.0的颗粒的百分比是不大于约30%、不大于约20%、不大于约9%、或不大于约5%;由具有的长径比是至少2.0的颗粒占据的面积百分比是不大于约35%、不大于约30%、不大于约25%、不大于约15%、或不大于约5%、或不大于约3%;或者它们的任一组合。

[0068] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的另一个的具体的实施方案中,该第一掺杂剂按重量计的量值是不大于约5wt%、不大于约4wt%、不大于约3wt%、不大于约2wt%、或不大于约1.5wt%。在再另一个具体实施方案中,该第一掺杂剂按重量计的量值是至少约0.02wt%、至少约0.11wt%、至少约0.2wt%、或至少约0.5wt%。在又一个具体实施方案中,该耐火物体或该方法进一步包括一种第二掺杂剂,该第二掺杂剂是不同于该第一掺杂剂的一种烧结试剂。在一个另外的具体实施方案中,该第一掺杂剂是 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、或它们的任一组合。在再一个另外的具体实施方案中,该耐火物体基本上不含钙、硅、钛、铁、钠、或它们的任一组合。在又一个另外的具体实施方案中,该耐火物体包括的 TiO_2 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、或

它们的任一组合的浓度为不大于约0.5wt%、不大于约0.09wt%、不大于约0.05wt%、或不大于约0.009wt%。

[0069] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的具体实施方案中,该耐火物体具有的密度是至少约3.3g/cc、至少约3.5g/cc、至少约3.6g/cc、或至少约3.65g/cc。在另一个具体的实施方案中,该耐火物体具有的密度是不大于约3.9g/cc、不大于约3.8g/cc、或不大于约3.7g/cc。在再另一个具体实施方案中,该耐火物体具有的孔隙率是至少约0.1%、至少约1.1%、至少约2.0%、或至少约3.0%。在一个另外的实施方案中,该耐火物体具有的孔隙率是不大于约9.0vol%、不大于约7.0vol%、或不大于约5.0vol%。

[0070] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的具体实施方案中,其颗粒尺寸的D10值是不大于约40 μm 、不大于约30 μm 、不大于约20 μm 、不大于约15 μm 、或不大于约11 μm ;其颗粒尺寸的D50值是不大于约60 μm 、不大于约50 μm 、不大于约40 μm 、不大于约30 μm 、或不大于约20 μm ;其颗粒尺寸的D90值是不大于约90 μm 、不大于约70 μm 、不大于约50 μm 、不大于约40 μm 、或不大于约35 μm ;或它们的任一组合。在另一个具体的实施方案中,该耐火物体具有的平均颗粒尺寸是不大于约90 μm 、不大于约30 μm 、不大于约20 μm 、或不大于约15 μm 。在再另一个具体实施方案中,该耐火物体所包括的颗粒的尺寸分布具有多种模式,其中一个第一模式包括的第一组颗粒具有的一个第一平均颗粒尺寸为至少约0.5 μm 、至少约1.0 μm 、或至少约5.0 μm 。在一个更具体的实施方案中,该尺寸分布具有的一个第二模式包括一个第二组颗粒,该第二组颗粒具有的一个第二平均颗粒尺寸是不大于约20 μm 、不大于约15 μm 、或不大于约12 μm 。在又另一个具体的实施方案中,该耐火物体包括按重量计至少约95%的 Al_2O_3 ,该第一掺杂剂包括的 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 HfO_2 、或它们的任一组合为按重量计约 $0.2\% \leq x \leq$ 约5%、按重量计约 $0.5\% \leq x \leq$ 约4%、按重量计约 $0.8\% \leq x \leq$ 约2.5%、按重量计约 $1\% \leq x \leq$ 约2%,并且一种颗粒尺寸具有的平均长径比是不大于约2.0。

[0071] 在此说明的这些实施方案或方面的任一个的一个另外的具体实施方案中,该耐火物体没有外层。在再一个另外的具体实施方案中,该耐火物体包括一个玻璃溢流槽部分。在又一个另外的具体实施方案中,该耐火物体包括一个玻璃溢流形成块。在一个更具体的实施方案中,该玻璃溢流形成块具有的截面的形状是从该玻璃溢流形成块的底部逐渐变小。在另一个更具体的实施方案中,该玻璃溢流形成块具有的截面的形状是一个楔形物。在再另一个更具体的实施方案中,在使用该玻璃溢流形成块来形成该玻璃物体之后,该耐火物体进一步包括一个层,这个层包括在该玻璃溢流形成块的本体上的Mg-Al氧化物。在一个甚至更具体的实施方案中,该层主要由 $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ 组成,其中 $z=x+1.5y$ 。该层可以主要由Mg-Al尖晶石组成。在此说明的这些实施方案或方面的任一个的一个另外的具体实施方案中,该耐火物体具有的长度是至少约0.5m、至少约1.1m、至少约2.0m、或至少约4.0m。

[0072] 实例

[0073] 在此说明的这些概念将会在以下实例中进一步进行说明,这些并没有限制在权利要求书中说明的本发明的范围。为了方便的目的,在该实例部分中的数值可以是近似的或四舍五入的。

[0074] 包括多种不同烧结的陶瓷材料的耐火物体是使用以下方法和以下原料进行制备的。氧化铝粉具有的D50值是在1与15微米之间并且纯度是高于99.8%的,其中在该氧化铝粉中 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、以及 SiO_2 的总的合并的含量是低于0.05wt%。在形成一些样品的过程中,

将具有不同颗粒尺寸的氧化铝粉进行结合。例如,将一个第一氧化铝粉、一个第二氧化铝粉、以及一个第三氧化铝粉进行组合以便形成特定的样品,该第一氧化铝粉具有的D10值是在约2微米与约4微米的范围之间,D50值是在约6微米与约9微米的范围之间,并且D90值是在约42微米与约44微米的范围之间;该第二氧化铝粉具有的D10值是在约0.75微米与约2微米的范围之间,D50值是在约1微米与约3微米之间的范围,并且D90值是在约3.5微米与约5微米之间的范围;并且该第三氧化铝粉具有的D10值是在约0.75微米与约2微米的范围之间,D50值是在约2.5微米与约4.5微米之间的范围,并且D90值是在约9微米与约11微米之间。

[0075] 这些氧化铝粉与多种掺杂剂结合来使用,这些掺杂剂是,如TiO₂(99%纯、D50值为2.5微米)、Ta₂O₅(99.9%纯、D50值为1微米)、Nb₂O₅(99.9%纯、D50值为约1微米)。在这些样品的一些中存在着硅石(无定形硅石具有至少98%的纯度,并且D50值为小于1微米)或者莫来石(熔融的莫来石具有小于0.5%的纯度,并且D50值为不大于45微米)的添加。如需要或要求的话,可以添加另外的掺杂剂。表1包括了这些样品中的一些的组成,它们所有都主要是包含氧化铝。痕量级的杂质可以存在但并不记录,因为此类杂质典型并不显著影响此类样品的性能。

[0076] 在一个第一步骤过程中,将这些氧化铝粉和掺杂剂与抗絮凝剂和水进行混合以便形成一种粉末浆料。然后将这些原料的混合物进行喷雾干燥以便形成一个批次,然后通过等静压将这个批次形成为一个生坯(100x 100x150mm)。该浆料还可以如此用于形成该生坯,使用滑移浇铸、振动浇铸或者其他浇铸技术来形成该生坯。还可以将这些原料进行干混并且然后使用另一种形成技术(如单向压制、冲压、或者其他干燥形成技术)来形成为一个块。在最后一个步骤中,将该生坯在至少1400°C和高达1700°C的温度下进行烧制以便产生一个致密的耐火块。

[0077] 表1

[0078]

名称	组成
样品1	1wt%Ta ₂ O ₅ 、余量是Al ₂ O ₃
样品2	1wt%Nb ₂ O ₅ 、余量是Al ₂ O ₃
对比实例1	A1148 TM -牌的块*
对比实例2	0.75wt%TiO ₂ 、余量是Al ₂ O ₃
对比实例3	0.75wt%TiO ₂ 、1.5wt%SiO ₂ 、余量是Al ₂ O ₃
对比实例4	0.75wt%TiO ₂ 、5wt%莫来石、余量是Al ₂ O ₃

[0079] *组成是95.2wt%Al₂O₃、2.8wt%SiO₂、0.4到0.8wt%TiO₂、以及1.2至1.6wt%的其他材料(Fe₂O₃、Na₂O、ZrO₂、CaO、MgO)。

[0080] 将这些样品进行切割,并且通过扫描电子显微镜(“SEM”)获得了多个截面图像。将这样品进行测试以便确定密度和孔隙率。使用如在前面说明的方法来确定密度和孔隙率。

[0081] 表2

[0082]

<u>名称</u>	<u>密度 (g/cc)</u>	<u>孔隙率 (%)</u>	蠕变率 ($\mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$)
样品 1	3.69	4.4	1.70×10^{-6}
对比实例 1	3.43	0.2	8.86×10^{-6}
对比实例 2	3.66	5.7	7.56×10^{-6}
对比实例 3	3.75	0.1	7.48×10^{-6}
对比实例 4	3.71	0.1	6.09×10^{-6}

[0083] 图6和图7包括样品1和对比样品2的扫描电子显微镜(“SEM”)图像。在样品制备过程中,由于在该抛光步骤的过程中缺乏对一些颗粒的足够的机械支持以及高水平的剪切应力,此类颗粒被从表面上拉出。即使将这些丢失的颗粒考虑在内,样品1也清楚地具有一个更低的孔隙率。SEM图像显示出样品1和对比样品2包括多个分离的相。样品1和对比样品2的大多数包括一个氧化铝相。参见图6,样品1中的另一个相包括Ta并且颜色上呈淡灰色(几乎呈白色)。图6中的区域62展示了包括含Ta的相的一个部分。该含Ta的相包括Fe、Ti、Ca、Na,所有这些都并非分开添加的而是在这些起始材料中作为杂质存在的。因此,该钽可以是一种杂质吸气剂。参见图7,对比样品2中的另一个相包括Ti并且颜色与该氧化铝相相比较是稍微更淡的灰色(几乎呈白色)。图7中的区域72展示了包括含Ti的相的一个部分。

[0084] 关于颗粒尺寸和分布的具体数据是针对如表3中数据组1和数据组2的样品1和对比样品2的两个不同部分来提供的。使用如前面关于颗粒尺寸的确定来描述的技术来获得该数据。

[0085] 表3

[0086]

	样品 1, 数据组 1	样品 1, 数据组 2	对比样品 2, 数据组 1	对比样品 2, 数据组 2
平均长度 (μm)	18.3	18.5	69.3	77.6
平均宽度 (μm)	13.3	13.4	38.8	36.7
平均长径比 (平均 l/平均 w)	1.4	1.4	1.9	2.2
D10 (长度)	10.0	10.8	42.1	46.8
D50 (长度)	15.0	16.7	63.8	68.1
D90 (长度)	30.3	28.2	94.0	107.2
D10 (长径比)	1.1	1.1	1.2	1.4
D50 (长径比)	1.4	1.4	1.6	2.1
D90 (长径比)	1.7	1.7	2.8	3.2
长径比为 2.0 或 更高的颗粒的 % 数量	2.2%	4.7%	33.3%	61.0%
长径比为 2.0 或 更高的颗粒的 % 面积	0.37%	2.4%	39.7%	67.1%

[0087] 这些颗粒的长度和宽度是样品1与对比样品2相比是更小的。总体上,样品1的颗粒的长度是对比样品2的相对应的长度参数的约1/4,并且样品1的颗粒的宽度是对比样品2的相对应的宽度参数的约1/3。此外,样品1的颗粒长度和长径比分布与对比样品2相比是显著更窄的。对于样品1具有的长径比是2.0或更大的颗粒的百分比是不大于4.7%,并且对于对比样品2具有的长径比是2.0或更大的颗粒的百分比是至少33.3%。类似地,对于样品1具有的长径比是2.0或更大的颗粒占据的面积百分比是不大于2.4%,并且对于对比样品2具有的长径比是2.0或更大的颗粒的百分比是至少39.7%。再者,样品1的数据组1和2中的数据与对比样品2的数据组1和2中的数据相比彼此更靠近。因此,样品1的特性在整个样品上是更均匀的,

[0088] 并且对比样品2的特性是变化更多的。

[0089] 使用前面说明的方法形成了另外的样品。样品3、4、5、和6、连同对比样品5是由一种混合物形成的,这种混合物中的氧化铝粉末具有的D10值是在约2.0和约2.6微米的范围内,D50值是在约4.8微米和约6.1微米的范围内,并且D90值是在约25.5和约27.5微米的范围内。氧化铝粉末的混合物包括的氧化铝是在约99.5wt%和约99.9wt%的范围内,其中余量

是杂质,如 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 SiO_2 。样品3是通过提供约0.5wt%的约99.9%纯的 Ta_2O_5 来形成的,样品4是通过提供约0.9wt%的约99.9%纯的 Ta_2O_5 来形成的,样品5是通过提供约1.1wt%的约99.9%纯的 Ta_2O_5 来形成的,并且样品6是通过提供约1wt%的约99.9%纯的 Ta_2O_5 来形成的。此外,对比样品5是由约0.2wt%的约99%纯的 TiO_2 来形成的。此外,对比样品6是由约99wt%的氧化铝粉末以及约1wt%是 MgO 粉末形成的,这种氧化铝粉末具有的D10值是在约0.1微米与约0.4微米之间,D50值是在约1.3微米与约2.1微米之间,并且D90值是在约5.1微米与约6.4微米的范围内。对比样品7是由约100%的氧化铝粉末形成的,该氧化铝粉末具有的D50值是在约0.3微米到约1.1微米的范围内,并且D90值是在约2.1微米与约3.2微米的范围内。

[0090] 表4包括样品3、4、5、和6以及对比样品5、6、和7的组成。痕量级的杂质可以存在但并不记录,当此类杂质典型并不显著影响此类样品的性能时。

[0091] 表4

[0092]

名称	组成
样品3	0.5wt% Ta_2O_5 、余量是 Al_2O_3
样品4	0.9wt% Ta_2O_5 、余量是 Al_2O_3
样品5	1.1wt% Ta_2O_5 、余量是 Al_2O_3
样品6	1wt% Ta_2O_5 、余量是 Al_2O_3
对比实例5	0.2wt% TiO_2 、余量是 Al_2O_3
对比实例6	1wt% MgO 、余量是 Al_2O_3
对比实例7	约100wt%是 Al_2O_3

[0093] 此外,表5包括了样品3、4、5、和6以及对比样品5、6、和7的密度、孔隙率、以及蠕变率。使用如在前面说明的方法来确定密度、孔隙率、以及蠕变率。

[0094] 表5

[0095]

名称	密度 (g/cc)	孔隙率 (%)	蠕变率 ($\mu\text{m}/(\mu\text{m} \times \text{hr})$)
样品 3	3.62	4.9	
样品 4	3.59	4.4	
样品 5	3.64	4.9	
样品 6	3.59	6.1	
对比实例 5	3.63	5.4	4.91×10^{-4}
对比实例 6	3.74	0.5	2.40×10^{-6}
对比实例 7	3.76	3.5	3.44×10^{-6}

[0096] 另外,表6包括了样品3、4、5、和6以及对比样品5、6、和7的颗粒尺寸和分布。使用在前面说明的这些方法使用一个计算机程序来测量代表这些颗粒尺寸的线来确定颗粒尺寸和分布。

[0097] 表6

[0098]

	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	对比样品 5	对比样品 6	对比样品 7
平均长度 (μm)	9.9	7.7	10.2	10.9	38.0	8.7	8.7
平均宽度 (μm)	6.3	5.0	6.3	7.0	22.1	4.7	5.2
平均长径比 (平均 l/平均 w)	1.7	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.8
D10 (长度)	6.0	4.6	5.3	5.7	18.1	4.7	3.6
D50 (长度)	8.8	7.4	8.8	9.4	37.9	7.9	6.3
D90 (长度)	15.1	11.2	17.9	15.9	59.9	13.8	18.4
D10 (长径比)	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2
D50 (长径比)	1.6	1.5	1.5	1.5	1.7	1.9	1.6
D90 (长径比)	2.4	2.3	2.5	2.2	2.5	2.6	2.4
长径比为 2.0 或 更高的颗粒的 % 数量	21%	20%	20%	23%	21%	36%	24%
长径比为 2.0 或 更高的颗粒的 % 面积	14%	21%	25%	27%	32%	46%	36%

[0099] 在将样品3、4、5、和6与对比样品5、6、和7的颗粒尺寸和分布进行比较的过程中,样品3、4、5、和6的平均长径比小于对比样品5、6、和7的平均长径比。另外,对于样品3、4、5、和6,具有的长径比是2.0或更高的颗粒的%面积是更小的,这与对比样品5、6、和7的相反。因此,样品3、4、5、和6的颗粒与对比样品5、6、和7的颗粒是更等轴的。另外,颗粒生长在样品3、4、5、和6中是更加受限的。具体地说,对于样品3、4、5、和6的起始材料的D50值是在约4.8到6.1微米的范围内,其中就长度而言这些具有D50值的样品是小于10微米。因此,样品3、4、5、和6的颗粒生长是小于110%。对于对比样品6和7,起始材料具有的D50值分别在1.3至2.1微米和0.3至1.1微米的范围内。对于这些样品,对比样品6的D50值是7.9,并且对比样品7的是6.3,表示在对比样品6和7的颗粒中至少300%到800%的生长。

[0100] 应注意,并非要求在一般性说明或这些实例中的以上说明的所有这些活动,也可以不要求一项特定活动的一个部分、并且除了所描述的那些之外可以进行一种或多种另外的活动。仍进一步地,列出这些活动的顺序并不必须是按照进行它们的顺序。

[0101] 以上对于多个具体的实施方案已经说明了多种益处、其他的优点、以及问题的解决方案。然而,这些益处、优点、问题的解决方案、以及任何一项或多项特征(它们可以致使任何益处、优点、或者解决方案发生或变得更突出)不得被解释为是任何或所有权利要求中

的一个关键性的、所要求的、或者必不可少的特征。

[0102] 在此描述的这些实施方案的说明和展示旨在提供不同的实施方案的结构的一般理解。这些说明和展示不旨在作为使用在此描述的这些结构或方法的装置和系统的所有元件和特征的一个全面的和综合的描述。分开的实施方案也可以按一个单一的实施方案的组合被提供,并且与此相反,为了简洁起见,在一个单一的实施方案的背景中描述的多个不同特征还可以分别地或以任何子组合的方式来提供。另外,所提及的以范围来说明的数值包括在该范围内的每一个值。对于熟练的技术人员,仅在阅读本说明书之后可以清楚许多其他实施方案。其他实施方案可以被使用并且从本披露衍生,这样无需背离本披露的范围即可进行一个结构代换、逻辑代换、或另一种变更。因此,本披露内容应被认为是说明性的而不是限制性的。

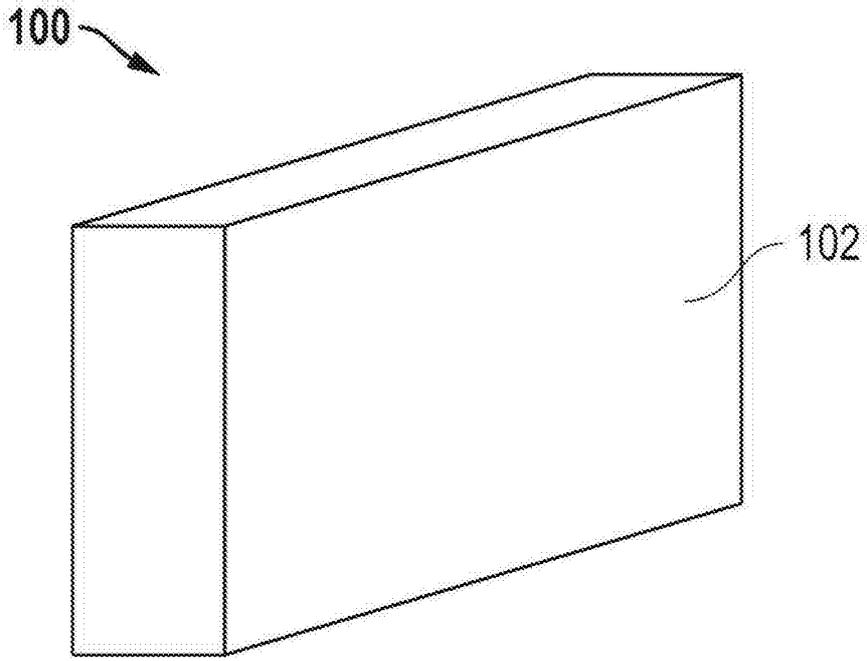


图1

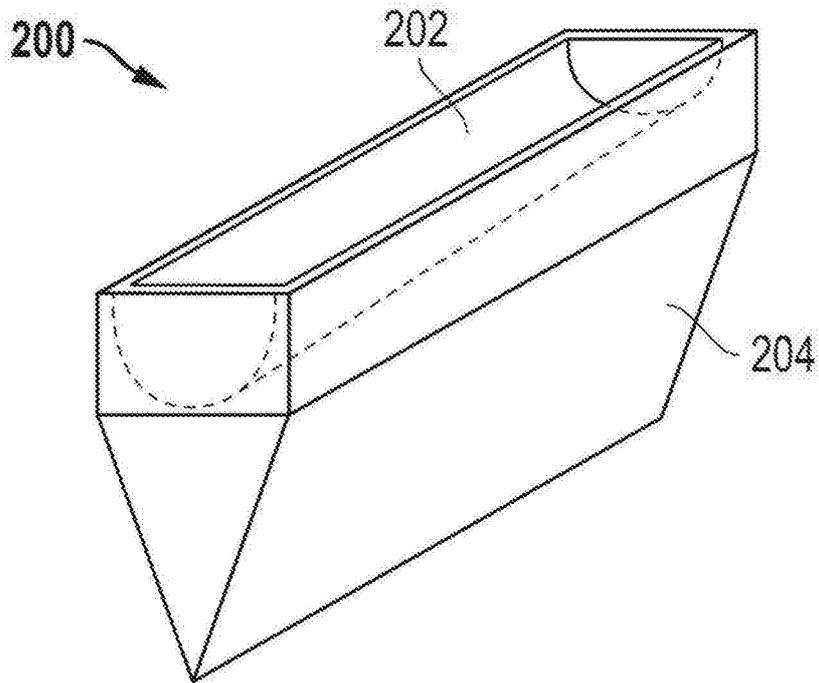


图2

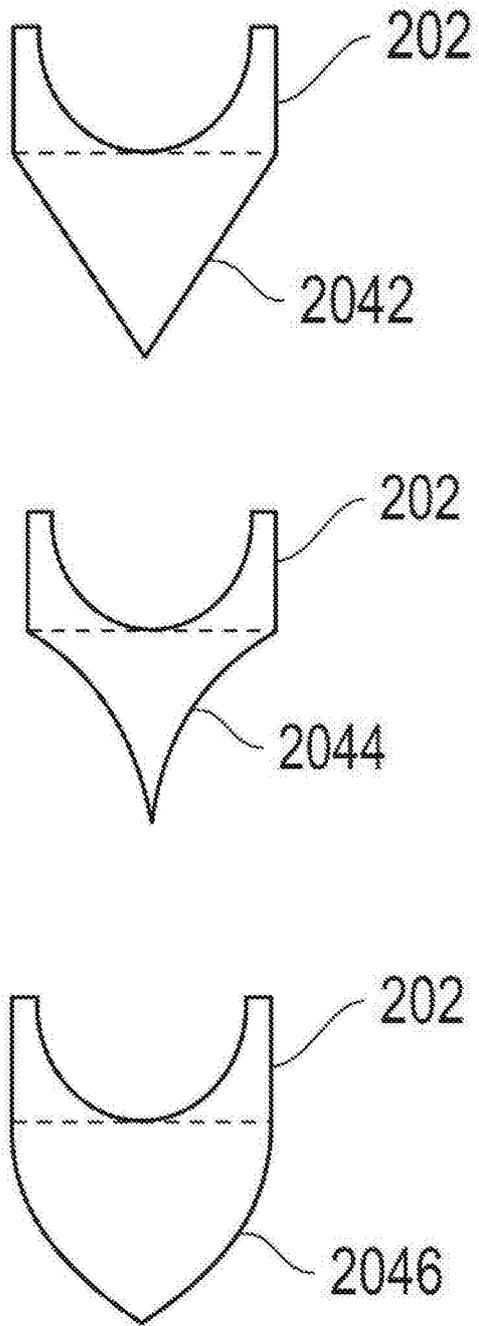


图3

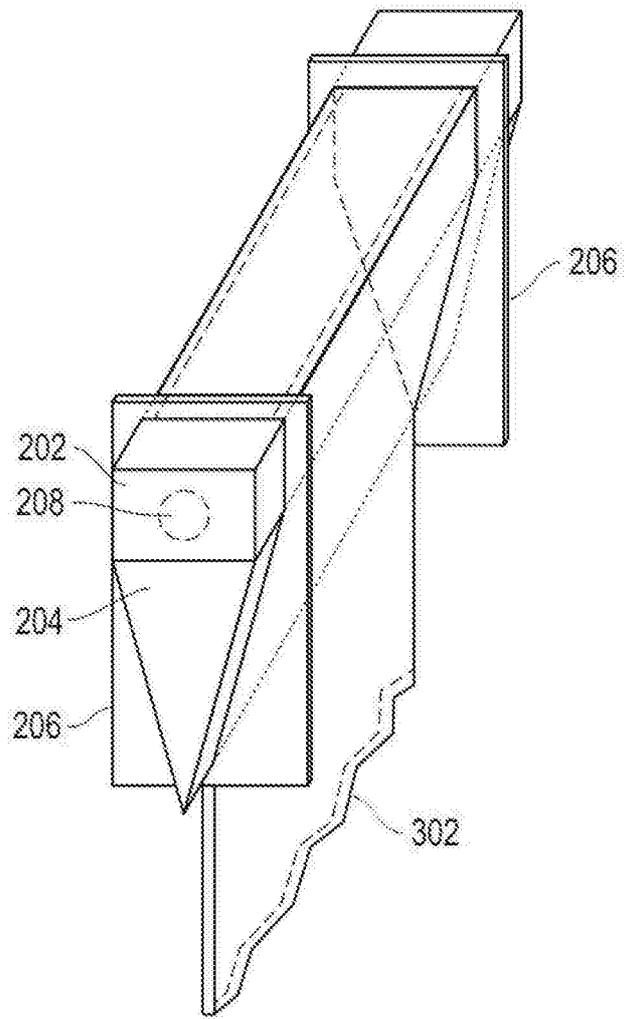


图4

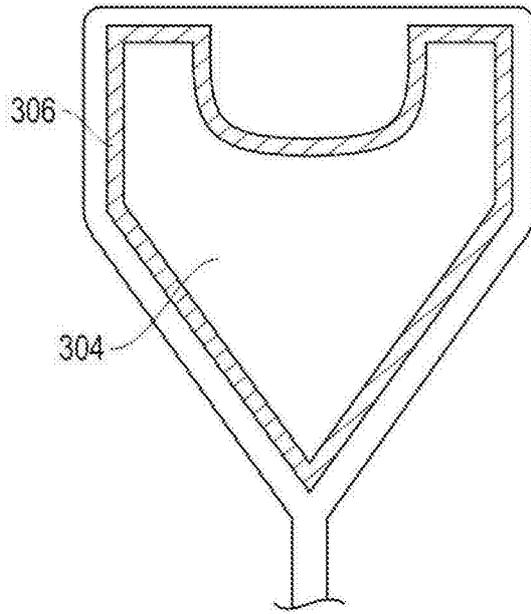


图5

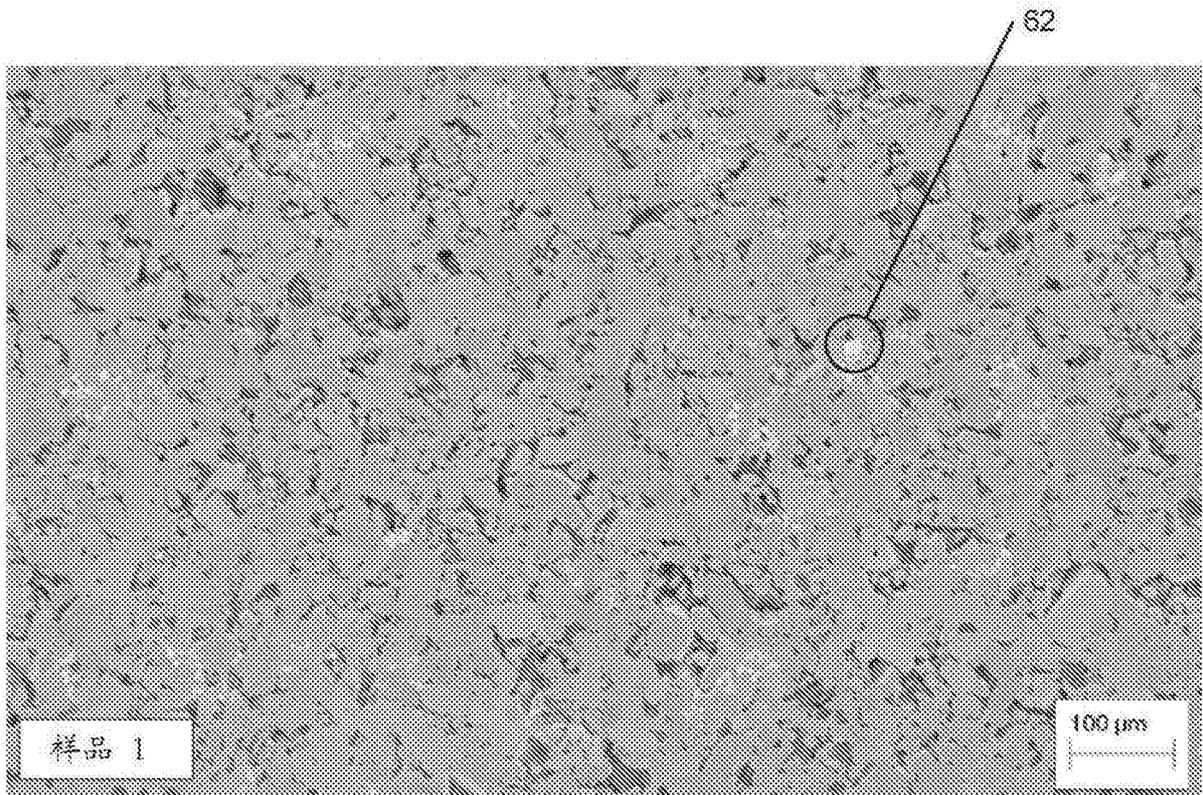


图6

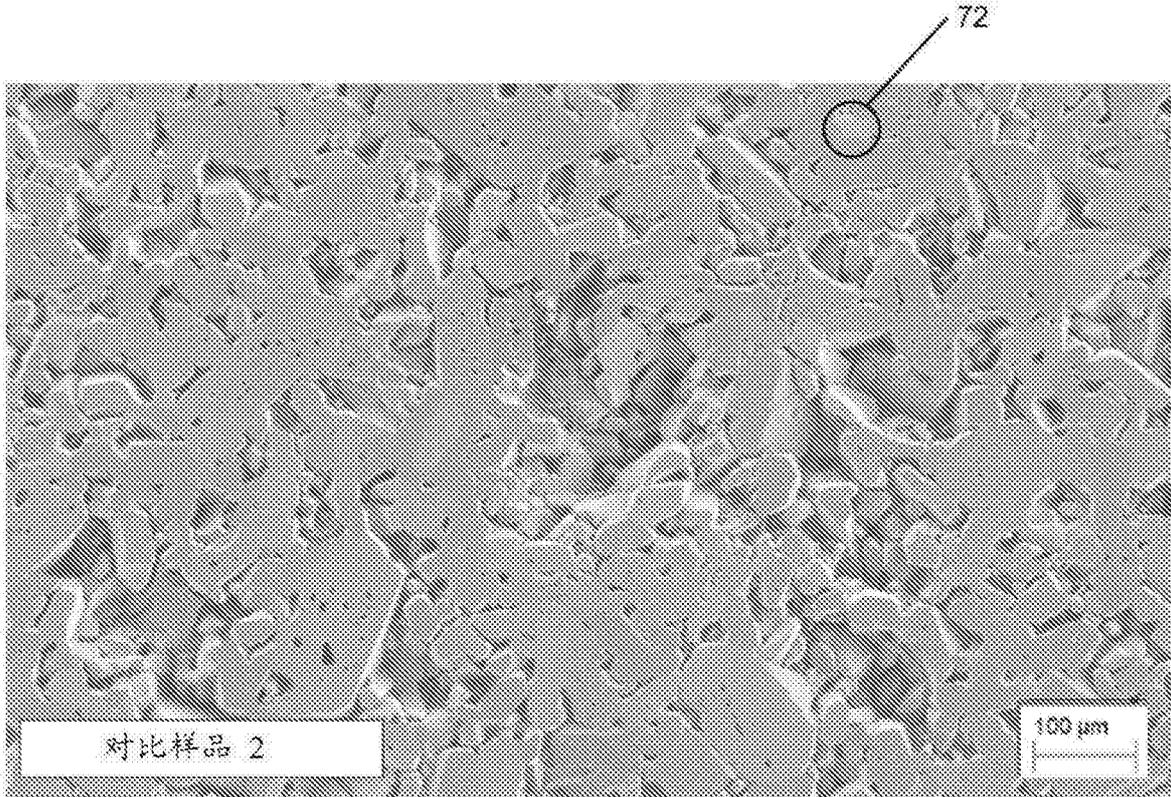


图7