

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 04609**

(54) Corps céramique en alumine et son procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/10.

(22) Date de dépôt..... 9 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 11 mars 1981, n° 129.471.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 10-9-1982.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Richard Joseph Charles, Svante Prochazka et Curtis Edward Scott.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne, d'une manière générale, un procédé de production d'une céramique d'alumine optiquement translucide.

Le brevet des E.U.A. n° 3 026 177 au nom de St Pierre
5 et coll. décrit la production d'un corps en alumine transparente consistant à soumettre un compact d'alumine à une première cuisson dans l'hydrogène à 1650°C-1750°C pour éliminer les pores contenant des gaz du corps en cours de production, et à soumettre ce corps à une seconde cuisson dans
10 l'hydrogène à 1800°C-2000°C pendant une durée au moins égale à 15 mn pour éliminer les pores restants et améliorer la transparence du corps.

Le brevet des E.U.A. n° 3 026 210 au nom de Coble décrit la production d'un corps en alumine haute densité ayant une
15 transparence substantielle, par formation d'un mélange d'une poudre d'alumine et d'une quantité faible mais efficace, allant jusqu'à 0,5 % en poids, de poudre de magnésie, obtenant ainsi un compact que l'on cuit à 1700°C-1950°C, sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène.

20 On a constaté que MgO, en petites quantités, est un constituant essentiel aux céramiques d'alumine si l'on désire obtenir une transparence élevée au cours du procédé d'agglomération. En principe, la magnésie contribue à l'élimination de la porosité résiduelle en empêchant le piégeage de pores
25 à l'intérieur des grains d'alumine, ce que l'on appelle la séparation des pores des limites du grain. En outre, MgO maîtrise la croissance des grains dans les dernières étapes de l'agglomération, rendant ainsi possible la création de microstructures composées de grains uniformes, isométriques
30 par un procédé dit de croissance normale des grains. En

1 l'absence de MgO, ou si la concentration en Al_2O_3 est trop
faible, la croissance des grains, au cours des dernières éta-
pes de l'agglomération, est extrêmement rapide et non-uniforme
lorsque la densité excède environ 98 %, ce qui rend impossi-
5 ble la fabrication de céramiques ayant une dimension de grains
déterminée. Le taux nécessaire de MgO est celui qui corres-
pond à la limite de solubilité de MgO dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à la tem-
pérature d'agglomération, c'est-à-dire environ 0,03% en poids.
Des concentrations plus élevées en MgO sont également effica-
10 ces pour maîtriser la croissance des grains, mais l'excès de
MgO (au-dessus de la limite de solubilité) forme une seconde
phase, habituellement de spinelle, c'est-à-dire d'aluminate de
magnésium, MgAl_2O_4 , se faisant sous la forme de cristallites
répartis parmi les grains de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'inclusion d'une tel-
15 le seconde phase est indésirable car elle contribue à disper-
ser la lumière, c'est-à-dire qu'elle abaisse la transmission
de la lumière par le produit. En conséquence, on désire que
le produit final contienne une quantité minimale de MgO, suf-
fisante pour régler la croissance des grains et opérer l'éli-
20 mination des pores.

Une difficulté rencontrée jusqu'ici dans la fabrication
d'alumine fortement transparente provient du fait que le
taux de magnésium dopant diminue au cours de l'agglomération
dans l'hydrogène, en raison de sa volatilité. Par suite, il
25 est nécessaire d'utiliser des taux de dopage plus élevés dans
les compositions de départ pour compenser les pertes se pro-
duisant pendant l'agglomération. Cependant, la vitesse d'éva-
poration de Mg dépend de différents paramètres, tels que la
température, la vitesse d'écoulement du volume d'hydrogène,
30 et le point de rosée de l'hydrogène dans le four, la vitesse
■ % de la masse volumique théorique de l'alumine

de chauffage, le temps de maintien, l'épaisseur du corps aggloméré, la géométrie de la garniture du four et la vitesse linéaire de l'atmosphère d'agglomération à la surface des objets agglomérés. Certains de ces paramètres sont difficiles à commander de sorte, qu'en pratique, il est impossible d'effectuer l'opération d'agglomération d'une manière telle qu'en fin de procédé, on obtienne un produit contenant une concentration idéale de MgO . Pour des raisons pratiques, il s'est avéré nécessaire de travailler avec des taux augmentés de MgO , c'est-à-dire de sacrifier une partie des propriétés de transmission pour garantir la maîtrise de la croissance des grains. En conséquence, le produit résultant renferme toujours quelque fraction de seconde phase d'aluminate de magnésium, qui pourrait être éliminée par un chauffage prolongé en atmosphère sèche, mais un tel chauffage provoquerait une croissance exagérée des grains, rendant le produit fragile.

De son côté, la présente invention empêche toute perte significative de magnésium pendant l'agglomération et permet de prédéterminer la teneur en magnésium du corps d'alumine aggloméré. Du fait qu'il n'y a pas de pertes significatives de magnésium selon l'invention, le procédé est sensiblement plus souple que les procédés antérieurement connus. Par exemple, le procédé selon l'invention n'est pas sensible à des paramètres, tels que la vitesse d'écoulement du volume d'hydrogène dans le four, les gradients de température pendant l'agglomération, ou le point de rosée de l'atmosphère d'hydrogène où se fait l'agglomération.

Selon la présente invention, on empêche, par adjonction d'additifs choisis entre : ZrO_2 , HfO_2 et leurs mélanges, à 30 de l'alumine dopée au MgO , dans des concentrations spéci-

figues, la précipitation de la phase de spinelle, si l'on agglomère une telle composition dans l'hydrogène. En outre, il ne se produit pas de croissance exagérée des grains dans les échantillons contenant les additifs selon l'invention, 5 alors des échantillons agglomérés simultanément, mais formés d'alumine uniquement dopée avec la même quantité de MgO, manifestent clairement une croissance de grains "galopante". On pense que l'effet observé peut être attribué à une augmentation de la solubilité de MgO dans Al_2O_3 , par suite de la 10 présence de l'additif. La solubilité accrue se traduirait par une activité moindre de Mg dans Al_2O_3 et par une évaporation réduite de Mg. De même, elle entrerait en ligne de compte pour ce qui est de l'absence de précipités de spinelle dans le produit final.

15 L'invention est décrite ci-après en détail, par référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une photographie (agrandie 65 fois) montrant la face d'un disque d'alumine agglomérée produit selon la présente invention, et utilisant MgO et ZrO_2 comme 20 additifs, et

- la figure 2 est une photographie (agrandie 11 fois) montrant la face d'un disque aggloméré produit sensiblement de la même manière que celui de la figure 1, mais sans utilisation de ZrO_2 .

25 En bref, le procédé selon l'invention pour la production d'un corps polycristallin aggloméré optiquement translucide consiste à former au moins une dispersion sensiblement homogène d'alumine, de MgO ou d'un précurseur de MgO, et d'un additif choisi entre ZrO_2 , HfO_2 et leurs mélanges, ou des 30 précurseurs de ceux-ci, ladite alumine étant formée de

α - Al_2O_3 ou jusqu'à au moins environ 80 % en poids de α - Al_2O_3 , le complément d'alumine étant d'une forme polymorphe autre que α , ledit MgO représentant d'environ 0,03 % en poids à moins d'environ 0,15 % en poids par rapport à ladite alumine, ledit ZrO_2 représentant plus de 0,002 % en poids à environ 0,07 % en poids par rapport à ladite alumine, ledit HfO_2 représentant plus de 0,003 % en poids à environ 0,12 % en poids de ladite alumine, lesdits mélanges de ZrO_2 et HfO_2 étant composés de tous les rapports possibles de ZrO_2 et de HfO_2 et représentant au total de plus de 0,002 % en poids à environ 0,12 % en poids de ladite alumine, la dispersion ayant une taille moyenne de cristallite allant d'environ 0,05 micron à moins de un micron; à faire, à partir de cette dispersion, un corps cru ou "vert" ayant une masse volumique d'au moins environ 30 % de la masse volumique théorique de $3,98 \text{ g/cm}^3$ de l'alumine et à agglomérer ce corps sous atmosphère d'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à -30°C à une température d'agglomération allant d'environ 1750°C à environ 1950°C pour produire un corps aggloméré ayant une masse volumique égale à la masse volumique de $3,98 \text{ g/cm}^3$ pour l'alumine, ledit précurseur se décomposant complètement au-dessous de la température d'agglomération pour former l'oxyde voulu et du gaz en tant que sous-produit; le corps aggloméré contenant du magnésium en une quantité équivalant à d'environ 0,03 % MgO en poids à moins d'environ 0,15 % MgO en poids par rapport au corps et un composant choisi entre le zirconium, l'hafnium, et leurs mélanges, le zirconium représentant une quantité équivalant à plus d'environ 0,002% ZrO_2 en poids jusqu'à environ 0,07% ZrO_2 en poids par rapport au corps aggloméré, l'hafnium représentant une quantité équivalant

à de plus de 0,003 % HfO_2 en poids à environ 0,12 % HfO_2 en poids par rapport au corps aggloméré, les mélanges de zirconium et d'hafnium étant formés de tous les rapports possibles entre le zirconium et l'hafnium, et représentant une
5 quantité équivalant à de plus de 0,002 % des di-oxydes correspondants, en poids, à environ 0,12 % de ces di-oxydes, en poids, par rapport au corps aggloméré.

Par corps aggloméré polycristallin optiquement translucide, on entend un corps au travers duquel passe la lumière
10 ou les rayons de longueurs d'onde visibles d'une manière qui est suffisante pour que le corps soit utilisable dans des applications optiques telles que des enceintes pour tubes à arc.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on
15 forme une dispersion de particules homogène ou au moins substantiellement homogène d'alumine, de MgO et d'additif. En variante, on peut utiliser pour mettre en oeuvre le procédé, si on le désire, un précurseur inorganique ou organique de MgO ou d'additif. Le précurseur doit se décomposer pour former l'oxyde attendu et du gaz comme sous-produit (ou des
20 gaz), avant que la température d'agglomération soit atteinte, pour ne laisser aucun produit contaminant dans le corps aggloméré. Comme exemples représentatifs de précurseurs de MgO ou d'additif utilisables selon le procédé de l'invention,
25 on peut citer les carbonates, les hydroxydes, les nitrates et les stéarates de magnésium, de zirconium et d'hafnium. Le précurseur doit être utilisé en une quantité suffisante pour produire l'oxyde attendu, à une concentration voulue.

L'alumine utilisée selon l'invention peut être constituée
30 de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou de compositions renfermant au moins environ

80 % en poids de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, le complément étant formé d'alumine de forme polymorphe autre que α . On préfère l' $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ car c'est elle qui donne le moins de retrait lors de l'agglomération et contrôle le mieux la croissance des grains.

- 5 Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut utiliser de l'alumine de qualité commerciale ou technique. Elle ne doit pas contenir d'impuretés qui auraient un effet nuisible sur les propriétés de transmission optique voulues du produit aggloméré résultant et, de préférence,
- 10 l'alumine est pure au moins à environ 99,5%.

On utilise MgO à raison d'environ 0,03 % en poids à moins d'environ 0,15 % en poids par rapport à l'alumine. Des quantités de MgO inférieures à environ 0,03 % en poids par rapport à l'alumine produisent un corps céramique ayant une croissance des grains exagérée. D'un autre côté, 0,15 % en poids de MgO ou plus, par rapport à l'alumine, ne donnent par un corps céramique offrant des propriétés convenables de transmission de la lumière. Pour obtenir les résultats les meilleurs et garantir la formation d'un corps aggloméré à phase

15 unique, on préfère ajouter environ 0,03 % en poids de MgO par rapport à l'alumine.

L'additif utilisé selon l'invention est choisi entre ZrO_2 , HfO_2 et leurs mélanges.

ZrO_2 est utilisé en une quantité allant de plus de

25 0,002 % en poids à environ 0,07 % en poids par rapport à l'alumine. Des quantités de ZrO_2 de 0,002 % en poids et moins ne sont pas efficaces pour la mise en oeuvre de l'invention. D'un autre côté, des quantités de ZrO_2 plus élevées que 0,07 % en poids provoquent la formation d'une seconde

30 phase et une moins bonne maîtrise de la croissance des

grains. Pour obtenir les résultats les meilleurs, on utilise une quantité de ZrO_2 allant d'environ 0,01 % à environ 0,04 % en poids par rapport à l'alumine.

HfO_2 est utilisé en une quantité allant de plus de 0,003%
5 à environ 0,12 % en poids par rapport à l'alumine. Des quantités de HfO_2 de 0,003 % en poids ou moins ne sont pas efficaces pour la mise en oeuvre du procédé. D'un autre côté, des quantités de HfO_2 supérieures à 0,12 % en poids entraînent la formation d'une seconde phase et une moins bonne
10 maîtrise sur la croissance des grains. Pour obtenir les résultats les meilleurs, on utilise d'environ 0,01 % à environ 0,07 % en poids de HfO_2 par rapport à l'alumine.

L'additif selon l'invention peut également être un mélange de ZrO_2 et HfO_2 , dans tous les rapports possibles entre ces deux oxydes, le mélange étant utilisé en une quantité allant de plus de 0,002 % à environ 0,12 % en poids par rapport à l'alumine. Des quantités de mélange de ZrO_2 et HfO_2 inférieures ou égales à 0,002 % en poids ne sont pas efficaces pour la mise en oeuvre de l'invention. D'un
15 autre côté, des quantités supérieures à 0,12 % en poids de mélange de ZrO_2 et de HfO_2 entraînent la formation d'une seconde phase et d'une moins bonne maîtrise de la croissance des grains. Pour obtenir les meilleurs résultats, on utilise le mélange de ZrO_2 et HfO_2 en une quantité comprise
20 entre environ 0,01 % et environ 0,07 % en poids par rapport à l'alumine.

Selon la présente invention, la quantité particulière de MgO et d'additif utilisée, c'est-à-dire de ZrO_2 , HfO_2 ou leurs mélanges, ainsi que la composition particulière du mélange ZrO_2 - HfO_2 , dépendent des propriétés particulières
30

voulues pour le produit final et elles sont déterminables empiriquement. Par exemple, avec une quantité de ZrO_2 allant d'environ 0,01 % en poids à environ 0,04 % en poids par rapport à l'alumine, ou d'une manière similaire avec

5 HfO_2 ou un mélange de ZrO_2 et de HfO_2 en une quantité allant d'environ 0,01 % à environ 0,07 % du poids de l'alumine, une quantité de MgO allant d'environ 0,03 % en poids produit un corps céramique à phase unique offrant une grande transmission optique, c'est-à-dire que le corps est optiquement

10 translucide à un degré substantiel. Mais, au fur et à mesure que la teneur en MgO approche de 0,05 % en poids, le corps aggloméré peut demeurer à phase unique ou contenir une quantité mineure de phase(s) secondaire(s) insuffisantes pour altérer de manière significative les propriétés de transmis-

15 sion optique du corps, c'est-à-dire sa translucidité optique. Un nouvel accroissement de la teneur en MgO augmente le volume du matériau formant la phase secondaire dans le corps aggloméré et, par suite, la dispersion de la lumière par le corps aggloméré ; il en résulte un abaissement de la trans-

20 lucidité optique de ce corps.

On peut mélanger l'alumine, MgO et l'additif, ou les pré-curseurs de MgO et l'additif, par différentes techniques telles que, par exemple, dans un broyeur à boulets, dans un broyeur vibrant ou dans un broyeur à pulvérisation, pour

25 produire une dispersion ou un mélange **substantiellement** uniforme ou homogène. Plus la dispersion est uniforme, plus la microstructure est uniforme et, donc, plus les propriétés du corps aggloméré résultant sont homogènes.

Comme exemple représentatif de ces techniques de broyage,

30 on peut citer l'usage du broyeur à boulets avec des billes,

en un matériau tel que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui n'a qu'un faible coefficient d'usure et qui n'a pas d'effets nuisibles significatifs sur les propriétés attendues du produit final. Si on le désire, on peut avoir recours aussi à un tel broyage pour briser
5 tout agglomérat et réduire ainsi le matériau à une taille de particules homogène. On peut mettre en oeuvre le broyage à sec ou avec la charge en suspension dans un milieu liquide inerte par rapport aux composants. Comme exemples caractéristiques de liquides susceptibles de convenir, on peut citer
10 l'eau, l'éthanol et le tétrachlorure de carbone. Les temps de broyage varient grandement et dépendent principalement de la quantité et de la réduction de la taille des particules voulue, ainsi que du type d'installation de broyage. En général, les temps de broyage vont d'environ 1 heure à environ
15 100 heures. On peut sécher le matériau broyé à l'état humide par différentes techniques classiques aboutissant à l'élimination du milieu liquide. De préférence, on procède à un séchage par pulvérisation.

Dans la dispersion selon l'invention, la taille moyenne
20 des cristallites va d'environ 0,05 micron - ce qui donne une surface spécifique moyenne d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ - à moins d'un micron. Une taille moyenne de cristallite inférieure à environ 0,05 micron n'est pas utile car, généralement, il est difficile, sinon impossible, d'en faire une poudre compactée à des masses volumiques atteignant au moins 30 % de la
25 théorie. D'un autre côté, une taille moyenne de cristallite d'un micron ou plus produit un corps céramique ayant une masse volumique finale inférieure à la densité théorique du saphir. De préférence, la taille moyenne des cristallites
30 de la dispersion est comprise entre environ 0,09 micron - ce

qui donne une surface spécifique moyenne d'environ $16 \text{ m}^2/\text{g}$ - et environ 0,5 micron - ce qui donne une surface spécifique moyenne d'environ $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

On peut utiliser différentes techniques pour conformer le mélange pulvérulent, c'est-à-dire la dispersion homogène, en un corps vert. Par exemple, il peut être extrudé, moulé par injection, pressé à la matrice, pressé isostatiquement ou coulé en barbotine, pour produire le corps vert de forme voulue. Tout lubrifiant, liant ou matériau similaire utilisé dans la conformation du mélange pulvérulent ne doit pas avoir d'effet détériorant significatif sur le corps aggloméré résultant. Ces matériaux sont, de préférence, d'un type tel qu'ils s'évaporent pendant le chauffage à des températures relativement basses, de préférence inférieures à 500°C , ne laissant pas de résidu significatif. Le corps vert doit avoir une masse volumique d'au moins 30 %, et de préférence 45 % ou plus, de la densité théorique de l'alumine, qui est de $3,98 \text{ g/cm}^3$, pour amorcer l'augmentation de masse volumique pendant l'agglomération et l'obtention de la masse volumique théorique.

De préférence, avant l'agglomération, le corps vert ou compact est précuit dans une atmosphère contenant de l'oxygène, telle que l'air, à une température allant d'environ 800°C à environ 1300°C , de préférence à environ 1100°C , pour éliminer les impuretés, y compris les auxiliaires de conformation et l'eau qui auraient un effet nuisible significatif sur la translucidité optique du corps aggloméré. La température de cuisson particulière et la durée de cuisson peuvent être déterminées empiriquement et dépendent largement du taux d'impuretés présentes et de l'épaisseur du corps ; géné-

ralement, la durée est comprise entre une et cinq heures. Une telle précuisson débarrasse l'atmosphère d'agglomération des impuretés présentes, et confère suffisamment de résistance aux chocs au compact pour qu'il puisse être manipulé et usiné 5 facilement. En outre, un tel préchauffage décompose ordinairement les précurseurs de MgO et l'additif.

Le corps vert ou précuit est aggloméré dans une atmosphère d'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à $-30^{\circ}C$. Le point de rosée particulier de l'hydrogène n'est pas critique. 10 En pratique, il peut aller jusqu'à environ $30^{\circ}C$, et généralement on utilise des points de rosée allant d'environ $-10^{\circ}C$ à environ $20^{\circ}C$. Pendant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'atmosphère d'agglomération formée d'hydrogène gaz est une atmosphère en cours d'écoulement, et il suffit 15 simplement que l'écoulement soit tel qu'il élimine les produits gazeux éventuellement présents, ordinairement en raison de la présence de composés contaminants. En général, la vitesse d'écoulement particulière de l'hydrogène gazeux dépend de la taille du chargement du four et, quelque peu, de la 20 température d'agglomération. L'atmosphère d'agglomération est à la pression atmosphérique ou à peu près à cette pression, ou elle peut être à une pression inférieure, par exemple, une pression réduite pouvant descendre jusqu'à 200 microns.

La température d'agglomération selon l'invention est 25 comprise entre environ $1750^{\circ}C$ et environ $1950^{\circ}C$, et de préférence entre environ $1800^{\circ}C$ et $1900^{\circ}C$. Des températures d'agglomération inférieures à environ $1750^{\circ}C$ produisent un corps aggloméré qui n'est pas translucide du fait de sa petite 30 taille de grains. D'un autre côté, des températures supérieures à $1950^{\circ}C$ produisent un corps aggloméré ayant des grains

qui sont trop gros et, par suite, une résistance médiocre.

La vitesse de chauffage pour atteindre la température d'agglomération dépend, dans une large mesure, du traitement de précuisson et de la teneur en impuretés de la poudre d'alumine de départ. Lorsque le corps vert ou compact a été précuit pour éliminer les impuretés, on peut utiliser des vitesses de chauffage allant jusqu'à environ 600°C/h jusqu'à la température d'agglomération. Cependant, lorsque le corps n'a pas été précuit, la vitesse de chauffage doit être telle qu'elle permette l'élimination des impuretés avant que le corps atteigne une température qui emprisonne ces impuretés dans le corps. De préférence, lorsqu'il n'y a pas eu de précuisson du corps, la vitesse de chauffage peut aller jusqu'à environ 800°C, mais le corps doit être baigné dans une atmosphère à une température comprise entre environ 800°C et environ 1300°C, avant d'aller plus loin. Cette atmosphère doit renfermer de l'oxygène, par exemple être de l'hydrogène humide, ayant de préférence un point de rosée d'au moins environ 0°C., pour éliminer les impuretés qui auraient un effet nuisible significatif sur la translucidité optique du corps aggloméré. La température particulière à laquelle doit être ce bain, ainsi que sa durée, sont déterminables empiriquement et elles dépendent des impuretés à éliminer. La durée du traitement est cependant, en général, comprise entre environ 3 heures et 10 heures. Après un tel bain ou traitement thermique, on peut chauffer le compact à la température d'agglomération, à des vitesses qui peuvent ordinairement atteindre environ 600°C/h.

La durée particulière de l'agglomération dépend largement de la température d'agglomération et on peut la déterminer

empiriquement, la durée d'agglomération étant inversement proportionnelle à la température d'agglomération. En général, cependant, une température d'agglomération d'environ 1800°C demande une durée d'environ 10 heures et une température d'agglomération d'environ 1900°C demande une durée d'environ 3 heures pour produire le corps aggloméré selon l'invention, offrant la masse volumique théorique attendue.

Un autre facteur à prendre en considération pour déterminer la température et la durée de l'agglomération réside dans le taux de dopant constitué par l'additif selon l'invention. Au fur et à mesure que la concentration en additif augmente, la taille des grains augmente dans le corps aggloméré, toutes autres conditions d'agglomération étant par ailleurs semblables. Donc, si l'on désire une taille particulière de grains, la température ou la durée, ou les deux, doivent être réduites si le corps contient une plus grande quantité d'additif, à l'intérieur des gammes précisées.

Le corps aggloméré polycristallin selon l'invention est essentiellement formé d'alumine, de magnésium et d'un composant choisi dans le groupe comprenant le zirconium, l'hafnium, et leurs mélanges. La quantité de magnésium est équivalente à une quantité de MgO comprise entre environ 0,03 % en poids et moins de 0,15 % en poids par rapport au poids total du corps aggloméré. La quantité de zirconium est équivalente à une quantité de ZrO_2 comprise entre plus de 0,002% en poids et environ 0,07 % en poids par rapport au poids total du corps aggloméré.

La quantité d'hafnium équivaut à une quantité de HfO_2 comprise entre plus de 0,003 % en poids et environ 0,12 % en poids par rapport au poids total du corps aggloméré. Lors-

que le corps aggloméré renferme un mélange de zirconium et d'hafnium, un tel mélange peut être composé de tous les rapports possibles entre le zirconium et l'hafnium, et ce mélange équivaut à une quantité allant de plus de 0,002 % en poids des di-oxydes correspondants et environ 0,12 % en poids de ces di-oxydes, par rapport au poids total du corps aggloméré.

Au cours de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il n'y a pas de perte significative de magnésium, de zirconium ou d'hafnium, c'est-à-dire que la teneur en ions magnésium, zirconium et/ou hafnium dans la dispersion n'est pas différente de, ou présente une différence négligeable avec, celle du corps aggloméré résultant. Dans ce dernier, Mg, Zr et/ou Hf sont sous la forme d'oxydes.

Le corps aggloméré est composé d'alumine intégralement sous sa forme α - cristalline, c'est-à-dire que toutes les autres formes polymorphes cristallines de Al_2O_3 présentes dans la matière première se transforment en α - Al_2O_3 pendant l'agglomération. La teneur en zirconium, hafnium et magnésium est détectable par spectroscopie d'émission, analyse de fluorescence aux rayons X, spectroscopie de masse et analyse de la masse fondue.

Le corps aggloméré est constitué d'une phase unique ou d'une phase formée d'une phase primaire et d'une phase secondaire, cette phase secondaire représentant au maximum 1 % en volume du volume total du corps aggloméré. On peut déterminer la composition du corps aggloméré, sur le plan des phases, par microscopie optique. Par "phase unique" ou "phase primaire", on entend la phase α -alumine.

La composition de phase(s) peut être déterminée par des techniques combinées, telles que la métallographie optique

- quantitative sur coupes minces, combinée avec l'identification des phases minoritaires par microanalyse à faisceau électronique. De tels procédés montrent que, avec des quantités mineures de MgO et d'additif, il n'y a pas de seconde phase, 5 c'est-à-dire que le corps est formé d'une phase unique. Avec des quantités plus grandes de MgO et d'additif, il existe des phases secondaires. La ou les phase(s) secondaire(s) forme(nt) des cristallites répartis le long des gains de la phase primaire. Il est fréquent que la phase secondaire 10 contienne des oxydes d'aluminium, de magnésium et, soit de zirconium, soit d'hafnium, soit des deux. La taille des particules de la phase secondaire est comprise entre environ 2 microns jusqu'à environ 20 microns et, en général, elle augmente lorsqu'augmentent la durée et la température d'agglomération. Le corps aggloméré à phase unique selon l'in- 15 vention contient l'équivalent d'environ 0,03 % en poids de MgO et l'équivalent de ZrO_2 et/ou HfO_2 compris entre environ 0,01 % en poids jusqu'à environ 0,07 % en poids par rapport au poids total du corps aggloméré.
- 20 Le corps aggloméré polycristallin selon l'invention a la masse volumique théorique de l'alumine, c'est-à-dire qu'il a une masse volumique de $3,98 \text{ g/cm}^3$ ou une masse volumique de 100 % de la masse volumique théorique de l'alumine. Un tel corps aggloméré peut présenter de petits pores résiduels mais 25 la porosité n'est pas détectable par des mesures courantes de masse volumique par déplacement de liquide, c'est-à-dire qu'elle est inférieure à 0,05 % en volume par rapport au volume total du corps aggloméré.
- Le corps aggloméré polycristallin selon l'invention a 30 une taille moyenne de grain comprise entre environ 15 microns

et environ 100 microns. Une taille de grains moyenne inférieure à environ 15 microns donne habituellement des propriétés optiques médiocres au corps aggloméré. D'un autre côté, une taille moyenne de grains supérieures à environ 100 microns donne au corps aggloméré une médiocre résistance. De préférence, pour avoir la meilleure translucidité optique et la meilleure résistance, le corps aggloméré selon l'invention a une taille de particules moyenne comprise entre environ 20 microns et environ 50 microns. Le corps aggloméré polycristallin selon l'invention est utilisable dans des applications optiques telles que la fabrication d'enceintes pour tubes à arc.

L'invention est illustrée par les exemples suivants. Sauf indication contraire, on a suivi le mode opératoire ci-après :

On a utilisé de la poudre d'alumine ayant une pureté de 99,9 %, aucune phase autre que α - Al_2O_3 n'étant détectable aux rayons X, et les résultats d'analyse suivants caractérisant la matière de départ :

20	Impuretés décélées par spectroscopie d'émission :	Ca	< 3
		Na	< 2
		K	10
		Fe	20
		Si	< 20
		Cr	2
		Mg	< 10
25	Surface spécifique	: 8,3 m ² /g	
	Masse volumique	: 3,89 g/cm ³	
	Taille de particules	: 95 % < 2 μ	

La mesure de la surface spécifique a été faite par une technique d'absorption d'azote à basse température.

L'agglomération est accomplie dans un four à résistance en molybdène ayant un diamètre intérieur de 7,5 cm et pourvu d'équipements de contrôle de la température et de la concentration en vapeur d'eau dans l'atmosphère d'agglomération.

- 5 La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique et corrigée pour compenser l'absorption de la fenêtre du four.

A la fin de chaque cycle d'agglomération, on a coupé le courant et laissé le corps aggloméré revenir à la température ambiante en le laissant dans le four.

- 10 La masse volumique apparente de chaque compact a été déterminée d'après son poids et ses dimensions.

La masse volumique du produit aggloméré a été déterminée par le volume d'eau déplacé, selon la technique d'Archimède.

- L'agglomération a été mise en oeuvre sous un courant
15 d'hydrogène.

Le retrait est un retrait linéaire ($\Delta L/L_0$ (%)) et il représente la différence de longueur entre le corps non aggloméré, c'est-à-dire le compact, et le corps aggloméré, ΔL , divisée par la longueur du compact, L_0 . Ce retrait constitue
20 une indication du degré d'augmentation de la masse volumique.

La masse volumique du corps vert et du corps aggloméré est rapportée à celle de l'alumine ($3,98 \text{ g/cm}^3$), et un corps aggloméré ayant la masse volumique théorique est un corps qui a
25 une masse volumique de 100 % par rapport à la masse volumique de l'alumine.

On a mesuré les masses volumiques sur les corps agglomérés tels quels après cuisson.

Le degré de transmission des radiations au travers un matériau ou "facteur de transmission" représente le rapport
30 entre l'intensité du faisceau transmis et l'intensité du

faisceau incident, pour une longueur d'onde donnée et une épaisseur donnée du corps. Ces variables ont, entre elles, la relation suivante :

$$I / I_0 = k e^{-\alpha d}$$

5 dans laquelle I et I_0 sont les intensités des faisceaux transmis et incident, d est l'épaisseur de l'échantillon, α le coefficient d'absorption et k est une constante pouvant être déterminée à partir de l'indice de réfraction du matériau. Il convient, en outre, de préciser l'angle de cône
10 du faisceau incident et celui du faisceau transmis. Les mesures des échantillons agglomérés selon les exemples ont été faites à l'aide d'un rayon laser ayant une longueur d'onde de $0,63 \mu$ de sorte que l'angle de cône du faisceau incident était presque voisin de zéro. L'angle de cône du faisceau transmis était
15 d'environ 60° . La transmission définie de cette manière est appelée, dans la suite, transmission en ligne. Les valeurs obtenues de cette manière sont plus significatives, en ce qui concerne l'estimation des différences entre des corps en alumine translucide, que d'autres quantités, telles que
20 des valeurs de transmission totale ou des balayages de transmission spectrophotométriques.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on a accompli trois essais. Dans l'essai A, on a préparé une charge de poudre composée d'alumine
25 et de stéarate de magnésium, dans l'essai B, une charge de poudre, c'est-à-dire une dispersion homogène, composée d'alumine, de stéarate de magnésium et de stéarate de zirconium, et dans l'essai C, une charge de poudre uniquement composée d'alumine.

30 Plus précisément, dans l'essai A, on a ajouté 100 g

de poudre d'alumine à 0,735 g de stéarate de magnésium et l'on a broyé le mélange dans 100 ml de tétrachlorure de carbone avec des billes d'alumine de 7,5 mm pendant 6 heures. On a ensuite évaporé le tétrachlorure de carbone et broyé la
5 poudre à sec pendant deux heures, pour la faire passer ensuite au travers d'un tamis en Nylon Tyler d'ouverture de maille de 150 μ . Le stéarate de magnésium constitue un précurseur pour l'oxyde de magnésium et la quantité utilisée équivalait à 0,05 g d'oxyde de magnésium.

10 Dans l'essai B, on a ajouté 100 g de poudre d'alumine à 0,735 g de stéarate de magnésium et 0,4 g de stéarate de zirconium, et le mélange a été traité de la même manière que pour l'essai A, en vue de former une dispersion homogène. Le stéarate de zirconium constitue un précurseur pour l'oxy-
15 de de zirconium et la quantité utilisée équivalait à 0,04 g d'oxyde de zirconium. Dans l'essai C, on a traité la poudre d'alumine de la même manière que dans les essais A et B.

On a pressé sous matrice un disque vert de 25 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur en utilisant, comme matière
20 de départ, la poudre issue de chacun des essais, la pression de 55MPa amenant les disques à une masse volumique égale à 47 % de la théorie.

On a précuit chaque disque vert à 1150°C pendant deux heures à l'air puis les a disposés sur une feuille support en
25 molybdène dans un four d'agglomération à résistance en molybdène. Pendant la précuisson, le stéarate de magnésium et le stéarate de zirconium se décomposent pour former MgO et ZrO_2 , et des impuretés qui auraient un effet nuisible sur la translucidité optique du disque aggloméré sont éliminées.

On purge le four pendant deux heures à l'aide d'hydrogène provenant d'un réservoir, puis l'on fait passer, dans le four, de l'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à -30°C et porte ce four à une température d'agglomération de 1880°C en deux heures, le maintient à cette température pendant trois heures et interrompt le chauffage. On a mesuré le point de rosée de l'hydrogène, qui était approximativement à la pression atmosphérique, à l'extrémité aval du four, au moyen d'une sonde zircone oxygène. Il était à 0°C au début du palier et il s'est progressivement abaissé au cours de ce palier de trois heures, maintenu pour l'agglomération. A la fin de l'essai, le point de rosée était de -10°C environ.

Les disques agglomérés présentent un retrait de 23 %.

15 Les échantillons dopés, c'est-à-dire les disques agglomérés des essais A et B, présentent tous une masse volumique égale à 100 % de la théorique, c'est-à-dire $3,98\text{ g/cm}^3$. Leur épaisseur est de 2,44 mm. Par contre, la masse volumique de l'échantillon non dopé, c'est-à-dire le disque aggloméré de l'essai C, est de $3,96\text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à 99,3 % de la théorie.

Le disque aggloméré de l'essai B, qui illustre la présente invention, est blanchâtre et fortement translucide, c'est-à-dire que la lumière le traverse à un degré substantiel et que, lorsqu'on l'applique sur un journal, la lecture de l'impression peut être faite sans difficulté. Le disque aggloméré de l'essai A, dopé uniquement avec MgO , est également translucide, mais il présente une turbidité que l'on ne retrouve pas dans le disque de l'essai B, c'est-à-dire que sa clarté est nettement moindre que celle du disque de

l'essai B. Le disque aggloméré de l'essai C, fait d'alumine seule, est blanc et opaque.

Le disque aggloméré de l'essai B, dopé à la fois avec MgO et ZrO_2 , est composé de grains uniformes d'environ 35 μ comme le montre la figure 1. Cette figure montre la microstructure de l'une des faces du disque aggloméré de l'essai B. Les faces du disque aggloméré d'alumine, non dopée, conforme à l'essai C, ont une microstructure sensiblement similaire à celle visible à la figure 2, c'est-à-dire composées de gros grains ayant jusqu'à 3 mm de long. Les faces du disque aggloméré de l'essai A, c'est-à-dire de l'échantillon dopé uniquement avec MgO, ont une structure de grain de taille exagérée, puisque composées de gros grains ayant jusqu'à 3 mm de long. Une des faces du disque aggloméré de l'essai A est visible à la figure 2 qui illustre sa microstructure. Les disques agglomérés des essais A et C ont subi une croissance de grains exagérée ou galopante pendant l'agglomération, ce qui les rend fragile sur le plan mécanique. Parmi ces trois essais A, B et C, seul l'essai B, qui utilise à la fois MgO et ZrO_2 , offre simultanément la microstructure de grains voulue et une grande translucidité optique.

On a étudié, par microscopie optique, en lumière blanche transmise, une coupe mince prise transversalement par rapport à l'épaisseur des disques agglomérés des essais B et A, ces coupes ayant une épaisseur d'environ 50 microns. On n'a observé aucun précipité formant une seconde phase dans l'échantillon aggloméré de l'essai B, tandis que des précipités abondants ont été notés dans la coupe de l'échantillon aggloméré A, en particulier au voisinage de sa ligne médiane. Ces précipités, caractéristiques de l'aluminate de

magnésium, ont une taille de grains de 1 à 3 μ . L'analyse de fluorescence aux rayons X de l'échantillon aggloméré B, dont la surface a été légèrement meulée, montre une concentration en zirconium de 290 ppm, ce qui correspond à 0,0364 %
5 de zircone par rapport au poids du disque aggloméré.

EXEMPLE 2

Le procédé mis en oeuvre pour cet exemple est le même que celui indiqué à l'exemple 1, hormis en ce qui concerne l'atmosphère d'agglomération. Plus précisément, le procédé
10 utilisé pour produire les disques agglomérés selon les trois essais de cet exemple est le même que celui décrit à l'exemple 1, c'est-à-dire que les essais A', B' et C' du présent exemple correspondent aux essais A, B et C de l'exemple 1, sauf qu'ils ont été agglomérés dans une atmosphère d'hydro-
15 gène saturée de vapeur d'eau à la température ambiante. Le point de rosée de l'atmosphère d'hydrogène, pour l'agglomération, a été mesuré de la même manière que dans l'exemple 1 et il était de 20°C environ.

Les disques agglomérés ont subi un retrait de 23 %. Les
20 échantillons dopés, c'est-à-dire les disques agglomérés de l'essai A' dopés avec MgO et de l'essai B' dopés avec MgO et ZrO₂, ont tous atteints la masse volumique théorique, c'est-à-dire ont tous une masse volumique de 3,98 g/cm³. Leur épaisseur est de 2,44 mm. Par contre, la masse volumique de l'échan-
25 tillon non dopé formé d'alumine seule, c'est-à-dire l'échantillon de l'essai C', est de 3,96 g/cm³, ce qui correspond à 99,3 % de la masse volumique théorique.

Le disque aggloméré de l'essai B', qui illustre la présente invention, est blanchâtre et fortement translucide,

c'est-à-dire qu'il se laisse traverser à un degré substantiel par la lumière blanche et que, lorsqu'on l'applique sur un journal, le texte imprimé peut être lu sans difficulté. Sa clarté est la même que celle du disque de l'essai B de l'exem-
5 ple 1. Le disque aggloméré de l'essai A', dopé seulement avec MgO, est également translucide mais il présente une turbidité que l'on ne retrouve pas dans le disque de l'essai B', c'est-à-dire que sa clarté est nettement moindre que celle du disque de l'essai B'. Le disque aggloméré de l'essai C' formé
10 d'alumine seule est blanc et opaque.

Le disque aggloméré de l'essai B', dopé à la fois avec MgO et ZrO_2 , est composé de grains uniformes. Sa microstructure est sensiblement la même que celle visible à la figure 1. Les faces du disque d'alumine non dopée de l'essai C' ont
15 une microstructure sensiblement similaire à celle visible à la figure 2, composée de gros grains ayant jusqu'à 3 mm de long, ce qui indique une croissance des grains non maîtrisée.

Le disque aggloméré de l'essai A', dopé seulement avec MgO, montre une croissance des grains exagérée sur la face
20 à nu s'étendant depuis les bords vers l'intérieur, mais une microstructure régulière à petits grains sur la face qui était contre la feuille support en molybdène pendant l'agglomération. Le disque aggloméré de l'essai B', dopé avec MgO et ZrO_2 et qui illustre la présente invention, est composé entièrement de
25 fins grains uniformes et à une taille moyenne de grain d'environ 35 microns. Sa microstructure est sensiblement la même que celle visible à la figure 1. Parmi les trois essais A', B' et C', seul l'essai B', contenant à la fois MgO et ZrO_2 , offre simultanément la microstructure de grains voulue et
30 une forte translucidité optique.

On a examiné une coupe mince, de 50 microns environ d'épaisseur, du disque aggloméré de l'essai B' par microscopie optique en lumière blanche transmise et l'on a constaté qu'il ne comprenait qu'une seule phase.

5 EXEMPLE 3

On a effectué cinq essais dans le cadre de cet exemple. La poudre de départ, pour chaque essai, a été traitée de la même manière que dans l'exemple 1. Plus précisément, en formant la charge de poudre de l'essai D, on a utilisé 0,735 g de stéarate de magnésium, celle de l'essai E 0,735 g de stéarate de magnésium et 0,02 g de stéarate de zirconium, celle de l'essai F 0,735 g de stéarate de magnésium et 0,20 g de stéarate de zirconium, celle de l'essai G 0,735 g de stéarate de magnésium et 0,40 g de stéarate de zirconium et celle de l'essai H 0,735 g de stéarate de magnésium et 0,67 g de stéarate de zirconium.

On a formé un disque vert ayant une masse volumique égale à 47 % de la théorie, à partir de chacune des charges de poudre, de la même manière que celle décrite à l'exemple 1. Chacun des disques verts a également été précuit comme indiqué à l'exemple 1, grâce à quoi les impuretés ont été éliminées et les stéarates précurseurs ont été décomposés pour former les oxydes correspondants, dans les concentrations indiquées dans le tableau I.

On a purgé le four avec de l'hydrogène provenant d'un réservoir pendant 2 h., puis fait circuler de l'hydrogène (saturé d'eau dans un bain de glace) dans le four. Ce dernier a ensuite été porté à 1880°C en deux heures, maintenu à cette température pendant trois heures, le chauffage étant ensuite interrompu. Le point de rosée de l'hydrogène, qui était

à peu près à la pression atmosphérique, a été mesuré à l'extrémité aval du four au moyen d'une sonde oxygène zircon et était de 0°C.

Les disques agglomérés subissent un retrait de 23 %, 5 ont une épaisseur de 2,44 mm et une masse volumique égale à 100 % de la théorie, soit 3,98 g/cm³.

Le résultat des essais est rapporté dans le Tableau I. La composition de compact donnée montre le pourcentage pondéral de MgO et de ZrO₂ par rapport au poids de l'alumine.

10 Chaque disque aggloméré des essais F, G et H, qui illustrent la présente invention, est blanchâtre et fortement translucide, c'est-à-dire qu'il se laisse traverser à un degré substantiel par la lumière blanche et que, lorsqu'on l'applique sur un journal, on peut lire le texte imprimé sans difficulté 15 au travers. Le disque aggloméré de l'essai D, dopé avec MgO seulement, est également translucide mais il présente une turbidité que l'on ne retrouve pas dans les disques des essais F, G et H, c'est-à-dire que sa clarté est nettement moindre que celle des disques des essais F, G et H. Le disque aggloméré 20 de l'essai E est moins turbide que le disque de l'essai D, mais pas aussi clair que les disques agglomérés des essais F, G et H, ce qui montre que 0,002 % en poids de ZrO₂ est insuffisant pour produire les résultats attendus.

On a examiné une coupe mince, d'une épaisseur d'environ 25 50 microns, de chaque disque aggloméré, par microscopie optique en lumière blanche transmise et l'on a constaté que les disques des essais F, G et H ne comprenaient qu'une seule phase.

A des fins de mesure, chaque disque aggloméré a été meulé 30 et optiquement poli en pastilles de 0,76 mm d'épaisseur.

TABLEAU I

Essai N°	COMPOSITION DU COMPACT		CORPS AGGLOMERE			
	% pondéral (sous forme d'oxydes) par rapport à l'alumine		Aspect optique	Fact. de transm. optique en ligne en % - épaisseur 76 mm	Précipités de $MgAl_2O_4$	Taille moyenne des grains en μ
	MgO %	ZrO ₂ %				
D	0,05	-	turbide	60	oui	croissance des grains exagérée à la surface du disque
E	0,05	0,002	turbide	-	-	d°
F	0,05	0,02	blanchâtre, translucide et limpide	-	non	32,0 microstructure uniforme
G	0,05	0,04	d°	76	non	37,8 microstructure uniforme
H	0,05	0,067	d°	79	non	49,6 microstructure uniforme

Le facteur de transmission optique en ligne obtenu pour les essais G et H montre que la translucidité optique produite par le procédé selon l'invention est sensiblement supérieure à celle issue de l'essai D qui correspond au seul usage de MgO , comme dopant.

EXEMPLE 4

Dans cette série d'essais, on a fait varier l'adjonction de magnésie en conservant constante la concentration de la zircone, utilisée comme dopant.

10 Plus précisément, pour chaque essai, le traitement de la charge a consisté à ajouter du stéarate de magnésium et du stéarate de zirconium à 100 g de poudre d'alumine et à broyer le mélange dans 100 ml de tétrachlorure de carbone avec des billes d'alumine de 7,5 mm, pendant 6 heures. On
15 a ensuite évaporé le tétrachlorure de carbone et passé au tamis la poudre résultante (ouverte de mailles 250 microns). Dans chaque essai, on a utilisé 0,40 g de stéarate de zirconium. Le stéarate de magnésium a été ajouté à raison de 0,14 g dans l'essai K, 0,28 g dans l'essai L, 0,44 g dans
20 l'essai M, 0,59 g dans l'essai N, 0,74 g dans l'essai O, 1,47 g dans l'essai P et 2,21 g dans l'essai Q.

On a pressé sous matrice un disque vert de 25 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, à partir de chaque charge de poudre, ce, jusqu'à obtenir une masse volumique égale à
25 47 % de la théorie, à 60 MPA.

Chaque disque vert a été précuit à $1000^{\circ}C$ pendant deux heures à l'air. Pendant cette précuisson, le stéarate de magnésium et le stéarate de zirconium se décomposent pour former MgO et ZrO_2 . Le Tableau II donne la composition du com-
30 pact formant chaque disque vert, avec le poids d'oxyde exprimé

par rapport au poids de l'alumine.

On a purgé le four avec de l'hydrogène provenant d'un réservoir, après quoi on a fait circuler de l'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à -30°C dans le four. Celui-ci a ensuite été porté à 1880°C en deux heures, puis maintenu à cette température pendant trois heures. Le chauffage a ensuite été interrompu. Le point de rosée de l'atmosphère d'hydrogène, pour l'agglomération, à peu près à la pression atmosphérique, a été mesuré à l'extrémité aval du four au
10 moyen d'une sonde oxygène zircone et il était de $+10^{\circ}\text{C}$. On a mesuré la masse volumique sur les échantillons tels que cuits.

A des fins de mesures optiques et d'observations microscopiques, on a meulé les disques agglomérés en pastilles
15 d'environ 0,75 mm d'épaisseur et les a polis à un fini optique. Le facteur de transmission en ligne a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre sur tout le spectre de la lumière visible, c'est-à-dire entre 0,3 micron et 0,7 micron (contrairement à la technique à point unique utilisée dans l'exem-
20 ple 3, les angles des faisceaux incident, transmis et détecté sont pratiquement nuls - inférieurs à 1°). Dans le tableau II, le facteur de transmission exprimé en pourcentage est donné tel que lu à une longueur d'onde de 0,64 micron. Les données ont été rapportées à une épaisseur exacte de
25 0,75 mm.

Dans le tableau II, les essais M, N et O illustrent la présente invention. Plus précisément, les disques agglomérés comprenant une addition de 100 ppm (essai K) et 200 ppm (essai L) de magnésie sont opaques et, par suite, n'ont pas
30 été soumis aux mesures de transmission optique. L'opacité

TABLEAU II

CORPS AGGLOMERE

Essai

n°

COMPOSITION

DU

COMPACT

(en oxydes)

% pondéral

par rapport

à 1'alumine

g/cm

vol.3

par

0,75 mm

%

facteur de

transmiss.

à

$\lambda=0,640 \mu$

par

0,75 mm

%

observations

microscopiques

MgO par

analyse

humide

% pond.

analyse chimique

ZrO₂ par

fluorescence

aux rayons X

(intérieur du

spécimen)

% pondéral

K	0,04	0,01	3,95	N.D.	specimen opaque ; présence de précipités de spinelle	N.D.	N.D.
L	0,04	0,02	3,96	N.D.	specimen presque opaque ; ne montre que des domaines translucides isolés	N.D.	N.D.
M	0,04	0,03	3,98	32	limpide, translucide ; peu de pores isolés ; pas de précipités	0,028	0,039
N	0,04	0,04	3,98	25	limpide, translucide ; peu de pores isolés ; pas de précipités	0,039	0,036
O	0,04	0,05	3,98	21	limpide, translucide ; peu de pores isolés, pas de précipités	0,046	0,040
P	0,04	0,10	3,98	11	translucide, turbide ; précipités abondants	N.D.	0,044
Q	0,04	0,15	3,98	7,5	translucide, turbide ; précipités abondants	N.D.	N.D.

CORPS AGGLOMERE

est due, à l'évidence, à une forte porosité résiduelle qui se traduit également par une masse volumique plus faible que la valeur théorique. Par conséquent, on ne peut pas obtenir des céramiques utilisables en optique si l'on ajoute moins
5 de 300ppm de MgO environ.

Des additions de MgO sensiblement supérieures à environ 300 ppm ont tendance à abaisser le facteur de transmission optique en ligne. Par exemple, à une concentration de 1000ppm (essai P) et de 1500 ppm (essai Q) de magnésie, l'observation
10 microscopique des échantillons agglomérés révèle la présence d'abondants précipités transparents d'aluminate de magnésium ayant en général une taille comprise entre 2 et 10 microns. Ces précipités ne sont pas observés dans le cas des échantillons agglomérés (essais M, N et O) dopés avec 300, 400 et
15 500 ppm de MgO. Les échantillons agglomérés des essais M, N et O sont constitués d'une phase unique. De même, les échantillons agglomérés des essais M, N et O sont composés entièrement de fins grains uniformes ayant une taille moyenne de 25 microns environ.

20 Les corps agglomérés des essais M, N et O offrent des valeurs améliorées de transmission et présentent une grande utilité pour des applications optiques, en particulier, pour réaliser des enceintes pour lampes à décharges.

EXEMPLE 5

25 Dans cet exemple, on a préparé deux charges, R et S, à partir de poudre d' α -alumine d'une taille de particules inférieure au micron et de 0,0633 % en poids de MgO. On en a formé, par extrusion, un tube ayant une épaisseur de paroi de 0,75 mm. On a utilisé la même technique d'addition et de
30 mélange des auxiliaires d'extrusion. A une de ces charges, R,

on a ajouté 0,0826 g de nitrate de zirconium/100 g de poudre sèche, une telle addition de précurseur zirconium équivalant à 0,04 g d'oxyde de zirconium/100 g de poudre sèche.

Les charges R et S ont ensuite été, séparément, mélangées
5 avec des auxiliaires d'extrusion, extrudées en tubes, précuites à l'air à 1050°C pendant 3 heures, puis cuites dans un four à grille de tungstène à 1900°C pendant 4 heures dans une atmosphère d'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à -30°C, mais inférieur à -10°C, pour produire un tube droit
10 et translucide ayant un diamètre intérieur de 7,2 mm et une épaisseur de paroi de 0,75 mm, la masse volumique du produit ainsi obtenu étant équivalente à la masse volumique théorique de l'alumine, soit de 3,98 g/cm³. On a effectué des mesures de la taille des grains des tubes en les coupant et en
15 les observant au microscope optique. La mesure de la transmission optique diffuse totale des parois du tube a été faite en utilisant un procédé de granulométrie à laser. étalonné de manière telle qu'une valeur mesurée de 90% ou plus pour la transmission totale au travers d'une paroi de 0,75mm
20 d'un tube standard ayant un diamètre intérieur de 7,2 mm, indique que la qualité optique est suffisante pour la fabrication de lampes. Les résultats indiqués dans le tableau III qui montrent que la charge R, dans laquelle on a mélangé du nitrate de zirconium en même temps que du MgO et qui illustre
25 l'invention, offre à la fois une taille de grains uniforme, préférée, et des caractéristiques de transmission acceptables pour la fabrication de lampes, tandis que la charge S révèle un défaut de maîtrise de la structure des grains.

./...

TABLEAU III

5 Essai	COMPOSITION VERTE		CORPS AGGLOMERE	
	% pondéral (sous forme d'oxydes) par rapport à l'alumine		taille moyenne des grains (μ)	% transmission (totale)
	MgO	ZrO ₂		
R	0,0633	0,040	25 (uniforme)	94,5
S	0,0633	0	>300 (taille exagérée)	<94,5

10

EXEMPLE 6

Dans cet exemple, on a effectué trois essais. Dans l'essai T, on a préparé une charge de poudre composée d'alumine et d'oxyde de magnésium, tandis que pour les essais U et V

15 on a préparé des charges de poudre, c'est-à-dire des dispersions homogènes, formées d'alumine et d'oxyde de magnésium et également d'oxyde d'hafnium, à différentes concentrations.

Plus précisément, dans l'essai T, l'opération a consisté

20 à ajouter 100 g de poudre d'alumine à 0,050 g d'oxyde de magnésium en poudre, et à broyer le mélange à l'état humide avec des billes d'alumine dans le méthanol, pendant 3 heures. Ensuite, on a évaporé le méthanol pour obtenir une dispersion homogène de particules. Les compositions des charges U et V

25 ont été obtenues par addition de poudre d'oxyde d'hafnium à des échantillons séparés d'environ 20 g chacun prélevés sur la dispersion de poudre préparée pour faire l'essai T. Les adjonctions de poudre d'oxyde d'hafnium pour la préparation des poudres des essais U et V ont été, respectivement,

30 de 0,0515 g et de 0,130 g d'oxyde d'hafnium/100 g de la dispersion préparée pour l'essai T. On a ensuite broyé chacune

de charges des essais U et V à l'état humide, avec des billes d'alumine, dans le méthanol, pendant trois heures pour produire des dispersions homogènes, les a séchées à l'air dans un four entre 80°C et 100°C, les a passées au tamis de matière plastique ayant une ouverture de mailles d'environ 74 μ , puis les a portées à 500°C pendant une heure pour chasser toute humidité résiduelle. On a préparé des disques pressés à la matrice, ayant un diamètre d'environ 1,5 cm et une épaisseur d'environ 2 mm, à partir de chacune des charges T, U et V, en les pressant dans des matrices en carbure de tungstène à environ 70 MPA.

Le tableau IV indique la composition de chaque compact, c'est-à-dire du disque vert. Les disques verts ont été pré-cuits dans un four à air pendant 1 heure à 1000°C et ensuite cuits dans une atmosphère d'hydrogène humide, ayant un point de rosée d'environ + 10°C, à 1850°C, pendant 3 heures. Chaque disque aggloméré a une masse volumique de 3,98 g/cm³, soit la masse volumique théorique de l'alumine. On a meulé chaque disque aggloméré à une épaisseur de 0,75 mm et l'a poli à un fini optique au moyen d'un tampon abrasif diamanté. On a effectué des mesures de transmission optique en ligne. Le tableau IV rapporte les transmissions optiques en ligne des disques agglomérés polis et les tailles de grains des disques agglomérés mesurés par analyse de surface en données linéaires.

Dans le tableau IV, la comparaison entre les essais U et V, qui illustrent l'invention, et l'essai T, pour lequel il n'a pas été utilisé de HfO₂, montre une augmentation significative des transmissions en ligne produite par cette invention. Les corps agglomérés des essais U et V sont utilisables dans des applications optiques, en particulier comme

TABLEAU IV
CORPS AGGLOMERE

Essai N°	COMPOSITION DU COMPACT		Gamme moyenne de taille des grains (μ)	Présence d'une structure de grains exagérée	Phases présentes à la limite des grains	Transmis- sion en ligne en (%)	% d'augmentation de la transmission en ligne par rapport à l'essai N° T
	% pondéral par rapport à l'alumine	MgO					
T	0	0,05	15-18	non	non	59	-
U	0,0515	0,05	17-22	non	non	67	13,5
V	0,130	0,05	17-25	non	légèrement	62	5,1

enceintes pour lampes à décharges.

EXEMPLE 7 : Dans le cadre de cet exemple, on a accompli quatre essais en utilisant une charge de poudre composée de 100g d'alumine et 0,735g de stéarate de magnésium, de la même manière

5 que pour l'essai A de l'exemple 1, Cette charge a été divisée en 4 parties. A la 1^{ère} partie (échantillon W), on n'a rien ajouté. Aux 2ème, 3ème et 4ème parties (échantillons X, Y et Z), on a ajouté du chlorure d'hafnium en solution aqueuse et du stéarate de zirconium, selon diverses proportions. Plus préci-

10 sément, pour les échantillons X, Y et Z, on a ajouté respectivement du chlorure d'hafnium en solution aqueuse correspondant à 0,0175 g, 0,0350g et 0,0524g d'oxyde d'hafnium/100 g d'alumine et du stéarate de zirconium correspondant à 0,031g, 0,020g et 0,010 g d'oxyde de zirconium pour 100 g d'alumine. On a

15 ensuite lyophilisé les échantillons X, Y et Z à une température sensiblement inférieure aux points de congélation des solutions aqueuses de chlorure d'hafnium et l'eau a été chassée par évaporation sous vide, en ne laissant que des résidus de chlorure d'hafnium dans les dispersions homogènes

20 de particules résultantes. On a ensuite préparé un disque vert à partir de chacune des dispersions de la même manière que celle décrite dans l'exemple 1. Le tableau V donne la composition de chaque compact, c'est-à-dire de chaque disque vert, les teneurs étant exprimées en oxydes par rapport au

25 poids d'alumine. On a cuit les disques verts en disques agglomérés denses, de la même manière qu'à l'exemple 1, hormis que la température d'agglomération était de 1900°C. Pour les mesures, chaque disque a été meulé et poli. Les disques agglomérés X, Y et Z qui illustrent l'invention, sont blan-

30 châtres et fortement translucides. Les mesures de transmission optique en ligne ont été faites sur les disques polis.

TABLEAU V

Essai	COMPOSITION DU COMPACT			CORPS AGGLOMERE	
	% pondéral (sous forme d'oxydes) par rapport à l'alumine			taille moyenne des grains μ	transmission en ligne ■■ %
	MgO	ZrO ₂	HfO ₂		
W	0,050	0	0	21,4	67,2
X	0,050	0,031	0,0175	28,2	70,1
Y	0,050	0,020	0,0350	25,0	70,0
Z	0,050	0,010	0,0524	28,5	70,6

■ sur la base de mesures de surface

■■ mesures rapportées à une épaisseur standard (0,76 mm)

Dans le tableau V, la comparaison entre les essais X, Y et Z, qui illustrent l'invention, et l'essai W, dans lequel on n'a pas utilisé de ZrO₂ et de HfO₂, montre une augmentation significative de la transmission en ligne obtenue selon l'invention. Les corps agglomérés des essais X, Y et Z sont utilisables dans des applications optiques, en particulier comme enceintes pour lampes à décharges.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de production d'un corps aggloméré polycristallin optiquement translucide, caractérisé en ce qu'il consiste à former une dispersion au moins substantiellement homogène composée d'alumine, de MgO ou d'un précurseur de MgO , et d'un additif choisi entre ZrO_2 , HfO_2 et leurs mélanges, ou des précurseurs de ceux-ci, l'alumine de la composition étant composée d' $\alpha - Al_2O_3$ à 100 % ou au moins à 80% en poids, le complément étant apporté par une forme polymorphe autre que α , la quantité de MgO présente allant d'environ 0,03 % à moins d'environ 0,15 % en poids par rapport à l'alumine, la quantité de ZrO_2 présente allant de plus de 0,002 % jusqu'à environ 0,07 % en poids par rapport à l'alumine, la quantité de HfO_2 présente allant de plus de 0,003 % jusqu'à environ 0,12 % en poids par rapport à l'alumine, lesdits mélanges de ZrO_2 et de HfO_2 étant composés de toutes les proportions possibles de ZrO_2 et HfO_2 et étant présents en une quantité totale allant de plus de 0,002 % jusqu'à environ 0,12 % en poids par rapport à l'alumine, la dispersion ayant une taille moyenne de cristallite allant d'environ 0,05 micron à moins d'un micron ; à conformer cette dispersion en un corps vert ayant une masse volumique égale au moins à environ 30 % de la masse volumique théorique de l'alumine, soit $3,98 \text{ g/cm}^3$, et à agglomérer ce corps sous atmosphère d'hydrogène ayant un point de rosée supérieur à -30°C à une température d'agglomération comprise entre environ 1750°C et environ 1950°C , pour produire un corps aggloméré ayant la masse volumique théorique de l'alumine, soit $3,98 \text{ g/m}^3$, le(s) précurseur(s) se décomposant complètement au-dessous de la température d'agglomération pour former le ou les oxyde(s) correspondant(s) et

et du gaz comme sous-produit.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de MgO présente est comprise entre environ 0,03 % en poids et environ 0,05 % en poids, par rapport à l'alumine, et en ce que l'additif est constitué par une quantité de ZrO_2 comprise entre environ 0,01 % en poids et environ 0,04 % en poids, par rapport à l'alumine.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de MgO est comprise entre environ 0,03 % en poids et environ 0,05 % en poids, par rapport à l'alumine, et en ce que l'additif est constitué par une quantité de HfO_2 comprise entre environ 0,01 % en poids et environ 0,07 % en poids, par rapport à l'alumine.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de MgO est comprise entre environ 0,03 % et environ 0,05 % en poids, par rapport à l'alumine, et en ce que l'additif est constitué par une quantité de mélange de ZrO_2 et HfO_2 comprise entre environ 0,01 % en poids et environ 0,07 % en poids, par rapport à l'alumine.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température d'agglomération est comprise entre environ 1800°C et environ 1900°C.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le corps vert est précuit dans une atmosphère contenant de l'oxygène à une température comprise entre environ 800°C et environ 1300°C, pendant au moins environ une heure.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le corps vert est chauffé à une température comprise entre environ 800°C et environ 1300°C dans une atmosphère d'hydrogène humide ayant un point de rosée d'au moins environ 0°C

pour éliminer les impuretés qui y sont contenues et qui auraient un effet nuisible significatif sur la translucidité optique du corps aggloméré résultant.

FIG. 1

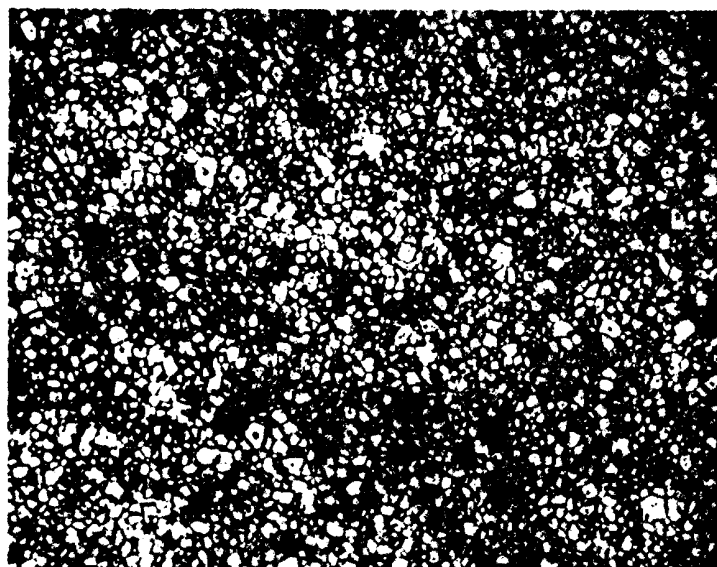


FIG. 2

